

В.Н. Черепанов

Функция дипольного момента двухатомных молекул: галогеноводороды

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 1.07.2002 г.

Предложен полуэмпирический метод построения функции дипольного момента двухатомных молекул во всем диапазоне межъядерных расстояний. Функция дипольного момента представлена в виде кусочно-непрерывной функции, удовлетворяющей физически корректным асимптотикам при малых и больших межъядерных расстояниях и значениям дипольного момента и его производным в равновесном положении ядер молекулы. Для учета обменного взаимодействия в области малого перекрыwania электронных оболочек взаимодействующих атомов использованы асимптотические методы. Получены функции дипольного момента молекул HF, HCl, HBr и HI.

Введение

В последние десятилетия в научной литературе активно обсуждаются различные подходы и методы построения функции дипольного момента двухатомных молекул, которые можно разделить на две группы. К одной группе относятся методы описания функции дипольного момента в ограниченном диапазоне изменений межъядерных расстояний молекулы, например, в окрестности положения равновесия [1–4] или в области больших межъядерных расстояний [5, 6]. К другой группе относятся полуэмпирические методы, описывающие функцию дипольного момента во всем диапазоне межъядерных расстояний молекулы, из которых можно отметить Паде-аппроксимации [6–8] и экспоненциальные формы [9, 10]. Недостатком экспоненциального представления функции дипольного момента является ее некорректное асимптотическое поведение в пределе малых и больших межъядерных расстояний, а Паде-аппроксимации могут приводить к ее разрывам.

В данной статье предлагается другой подход к построению функции дипольного момента для полного диапазона межъядерных расстояний двухатомной молекулы, основанный на представлении ее в виде кусочно-непрерывной функции и свободный от указанных выше недостатков. Предложенный метод применен к молекулам галогеноводородов, которые играют важную роль в химических реакциях в атмосферах планет, в частности в разрушении озонового слоя атмосферы Земли.

Асимптотическое описание функции дипольного момента

Нахождение функции дипольного момента молекулы, определяемой в адиабатическом приближении как усредненный по электронным координатам опера-

тор дипольного момента, является сложной задачей, требующей для своего решения вычисления волновой функции молекулы для произвольных значений ее межъядерных расстояний R . В настоящее время задать волновую функцию в общем виде не представляется возможным, однако для отдельных областей изменения R такая задача разрешима. Выделяются три характерных диапазона межъядерных расстояний с возможными аналитическими заданиями волновой функции: области малых и больших значений R . Каждую в свою очередь можно разделить на две в зависимости от типа определяющего взаимодействия – мультипольного (при $R \rightarrow \infty$) и обменного (при более малых R). При этом способы расчета волновой функции и функции дипольного момента для каждой области различны.

Область малых R

Для малых межъядерных расстояний ($R \rightarrow 0$) молекулярная волновая функция может быть вычислена методами теории возмущений, где в качестве функций нулевого приближения выбраны волновые функции «объединенного» атома. Так, в первом порядке теории возмущений функция дипольного момента молекулы в основном электронном состоянии может быть представлена как

$$\mu(R) = 2 \sum_m \frac{V_{0m}(R)\mu_{m0}}{E_0 - E_m}, \quad (1)$$

где E_k – энергия k -го состояния «объединенного» атома; μ_{m0} – матричные элементы оператора дипольного момента, а матричные элементы оператора возмущения $V_{0m}(R)$ имеют вид [7, 11]:

$$V_{0m}(R) = A_{0m}R^3 + B_{0m}R^4 + C_{0m}R^5 + \dots \quad (2)$$

В результате этого функцию дипольного момента в области малых R запишем в виде

$$\mu(R) = \sum_{i=3} a_i R^i, \quad (3)$$

где коэффициенты a_i индивидуальны для каждой молекулы.

Область мультипольного взаимодействия

В этой области межъядерных расстояний молекулярная волновая функция (волновая функция двух взаимодействующих атомов) также может быть вычислена методами теории возмущений, только теперь в качестве функций нулевого приближения могут быть выбраны произведения волновых функции атомов, образующих молекулу. В данном случае функция дипольного момента молекулы может быть выражена через характеристики отдельных атомов, которые и определяют ее асимптотическое поведение при $R \rightarrow \infty$. Так, если оба атома находятся в S -состоянии, то первый исчезающий член функции дипольного момента появляется только во втором порядке теории возмущений и она убывает как R^{-7} . Если же хотя бы один из атомов имеет квадрупольный момент, то функция дипольного момента убывает как R^{-4} , при этом первый исчезающий член появляется уже в первом порядке теории возмущений [7].

В соответствии с правилами корреляции электронных термов молекулы и атомов, на которые разделяется молекула при $R \rightarrow \infty$, молекулы галогеноводородов в основных электронных состояниях распадаются на атом H в S -состоянии и атом галогена в P -состоянии с $M_L = 0$. Поскольку атомы галогенов в P -состоянии обладают квадрупольным моментом, то функция дипольного момента галогеноводородов принимает вид, аналогичный выражению (1) с соответствующим переопределением волновых функций и энергий нулевого приближения. В данном случае определяющий вклад в функцию дипольного момента обусловлен оператором диполь-квадрупольного взаимодействия

$$\hat{V}(R) = \frac{3}{2R^4} \hat{\mu}_z \hat{Q}_{zz}, \quad (4)$$

и с учетом этого функция дипольного момента может быть записана в виде

$$\mu(R) = \frac{3}{2R^4} \alpha Q_{zz}, \quad (5)$$

где α – статическая поляризуемость атома водорода в основном состоянии; $Q_{zz} = 4e/5 \langle r^2 \rangle$ – компонента квадрупольного момента атома галогена [12] (ось z совпадает с осью молекулы), а $\langle r^2 \rangle$ – среднее значение квадрата расстояния валентного электрона от ядра.

Область обменного взаимодействия

Эта область межъядерных расстояний характеризуется малым перекрытием электронных оболочек взаимодействующих атомов, следствием чего яв-

ляется обмен валентными электронами, по одному от каждого атома. В данном случае для нахождения волновой функции этих электронов можно использовать асимптотические методы [13]. При этом двухэлектронная молекулярная волновая функция запишется в виде

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2, \quad (6)$$

где

$$\psi_1 = \varphi_a(1) \varphi_b(2) \chi_1, \quad \psi_2 = \varphi_a(2) \varphi_b(1) \chi_2. \quad (7)$$

Здесь $\varphi_{a,b}(1)$, $\varphi_{a,b}(2)$ – асимптотические координатные волновые функции соответственно первого и второго электронов, находящихся в основном около атомных остатков a , b , а χ_i – функции, учитывающие взаимодействия электронов друг с другом и с чужими ядрами, приведены в [13].

Вклад обменного взаимодействия в функцию дипольного момента, проведенный путем усреднения оператора дипольного момента с функцией (6), в атомных единицах может быть представлен в виде

$$\tilde{\mu}(R) = B(R) R^\delta \exp[-R(\beta + \gamma)], \quad (8)$$

где $B(R)$ – слабозависящая функция от R ; $(-\beta^2/2)$ и $(-\gamma^2/2)$ – потенциалы ионизации соответствующих атомов;

$$\delta = \frac{2}{\beta} + \frac{2}{\gamma} - \frac{2}{\beta + \gamma} + 1.$$

Здесь необходимо отметить, что в рассматриваемой области межатомных расстояний вклад в функцию дипольного момента вносят и мультипольные взаимодействия, причем полная функция дипольного момента, строго говоря, не является простой суммой вкладов от мультипольных и обменных взаимодействий, а представляет собой их более сложную комбинацию.

Модель функции дипольного момента

В данной статье функция дипольного момента двухатомной молекулы моделируется в виде кусочно-непрерывной функции, состоящей из трех частей: функции дипольного момента в области малых значений R , функции дипольного момента в области больших значений R и функции дипольного момента в промежуточной области межатомных расстояний.

Функция дипольного момента в области малых R задается выражением (3), в котором коэффициенты a_i предлагается находить с помощью известных значений функции дипольного момента и ее производных в точке равновесного межъядерного расстояния молекулы R_e . В этом случае коэффициенты a_i являются решением системы линейных уравнений, которая задается, исходя из условий равенства производных в точке R_e функции (3) и функции дипольного момента в окрестности равновесного положения ядер молекулы

$$\mu(R) = \sum_{i=0} M_i x^i, \quad (9)$$

где $x = (R - R_e)/R_e$, а M_i – известные коэффициенты. Таким образом, выражение (3) с найденными коэффициентами a_i описывает функцию дипольного момента молекулы в области малых R , включая окрестность равновесного межъядерного расстояния.

Функция дипольного момента в области больших R представляется в виде суммы мультипольной и обменной частей, задаваемых выражениями (5) и (8), где $B(R)$ рассматривается как эффективный параметр B , величина которого определяется путем подгонки к данным ab initio расчетов. Такая форма записи функции дипольного момента является разумным приближением, если перекрывание электронных оболочек взаимодействующих атомов мало.

Функция дипольного момента в промежуточной области межъядерных расстояний задается полиномом пятой степени по R

$$\mu(R) = \sum_{i=0}^5 b_i R^i, \quad (10)$$

коэффициенты которого b_i находятся из условий сшивания функций дипольного момента на малых и больших R с точностью до вторых производных включительно. Точки сшивания предлагается выбирать следующим образом: $R_1 \approx 1,1R_e$ – точка сшивания функции дипольного момента (3) с полиномом, $R_2 \approx 2R_1$ – точка сшивания полинома с функцией дипольного момента на больших R . Выбор точек сшивания допускает некоторый произвол, существенно не изменяющий вид функции дипольного момента.

Расчет функций дипольного момента галогеноводородов

Предложенная выше модель была использована для построения функций дипольного момента галогеноводородов. Коэффициенты a_i вычислялись с использованием значений M_i , приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты разложения функции дипольного момента галогеноводородов в положении равновесия, Д

M_i	HF [6]	HCl [2]	HBr [1]	HI [6]
M_0	1,80306	1,095056	0,82003	0,44722
M_1	1,39366	1,076259	0,5152	-0,07404
M_2	-0,0583	-0,001429	0,192	0,5057
M_3	-0,8861	-1,252768	-1,8263	-1,9794
M_4	-0,599	-0,383620	-0,8447	-0,053
M_5	-0,931	0,104152	1,922	-0,0015
M_6	-	-0,223482	3,114	-
M_7	-	2,024332	17,14	-
M_8	-	-	-76,20	-

Параметры B находились методом наименьших квадратов по данным ab initio расчетов функций дипольного момента [5, 6] с $R \geq 2,4; 2,7; 3,2; 3,17 \text{ \AA}$ соответственно для молекул HF, HCl, HBr и HI. Полученные значения параметров a_i , B , точек сшивания

R_1 и R_2 , а также параметры b_i полинома (10) приведены в табл. 2. В этой же таблице представлены величины $\langle r^2 \rangle$ и γ атомов галогенов из [14].

Таблица 2

Параметры для расчета функции дипольного момента галогеноводородов

Параметр	HF	HCl	HBr	HI
$a_3, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-3}$	75,8162	35,3189	3,6293	13,7586
$a_4, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-4}$	-299,6886	-144,1073	43,0632	-35,0958
$a_5, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-5}$	517,0631	270,6243	-202,2064	37,0355
$a_6, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-6}$	-468,0363	-293,5394	375,1328	-19,9642
$a_7, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-7}$	218,5020	196,0889	-385,8570	5,4668
$a_8, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-8}$	-41,7282	-80,1325	240,0176	-0,6066
$a_9, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-9}$	-	18,4678	-90,3969	-
$a_{10}, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-10}$	-	-1,8461	19,0736	-
$a_{11}, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-11}$	-	-	-1,7374	-
$b_0, \text{ Д}$	35,2708	24,8061	19,0618	3,1819
$b_1, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-1}$	-131,6135	-66,9389	-45,5838	-6,3825
$b_2, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-2}$	195,7454	71,3075	43,3794	5,6702
$b_3, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-3}$	-137,3458	-35,7508	-19,5636	-2,3712
$b_4, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-4}$	45,7162	8,4856	4,1876	0,4619
$b_5, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-5}$	-5,8447	-0,7721	-0,3436	-0,0340
$B, \text{ Д} \cdot \text{\AA}^{-5}$	129,2889	133,1910	74,5566	42,5468
$R_1, \text{ \AA}$	1,0	1,4	1,6	1,8
$R_2, \text{ \AA}$	2,0	2,8	3,2	3,6
Параметр	F	Cl	Br	I
$\langle r^2 \rangle, \text{ а.е.}$	1,544	4,059	5,224	7,221
$\gamma, \text{ а.е.}$	1,1316	0,9763	0,9318	0,8764

Необходимые для расчета значения параметров $\alpha = 0,6668 \text{ \AA}$ и $\beta = 0,9997 \text{ а.е.}$ атома водорода также взяты из [14]. Рассчитанные функции дипольного момента галогеноводородов представлены на рис. 1 – 4.

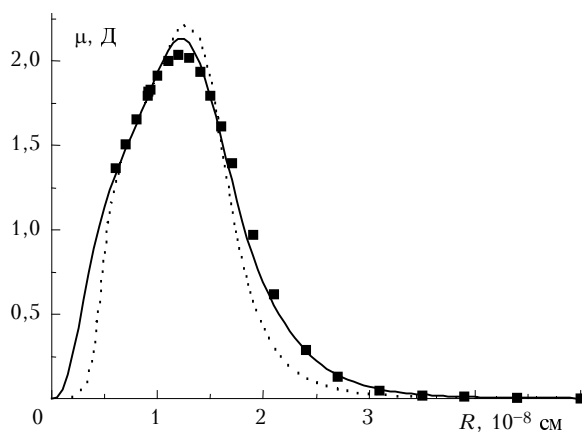


Рис. 1. Функция дипольного момента молекулы HF: сплошная линия – данная работа; пунктирная линия – Паде-аппроксимация [6]; квадратики – ab initio расчет [6]

На этих же рисунках приведены функции дипольного момента, полученные с помощью Паде-аппроксимантов вида

$$\mu(R) = M_0(1+x)^3 / \left(1 + \sum_{i=1}^7 e_i x^i \right), \quad (11)$$

параметры e_i в которых взяты для молекул HF, HBr и HI из [6], а для HCl из [8]. Сравнение функций

дипольного момента, рассчитанных предложенным методом и с помощью выражения (11), показывает удовлетворительное согласие практически во всем

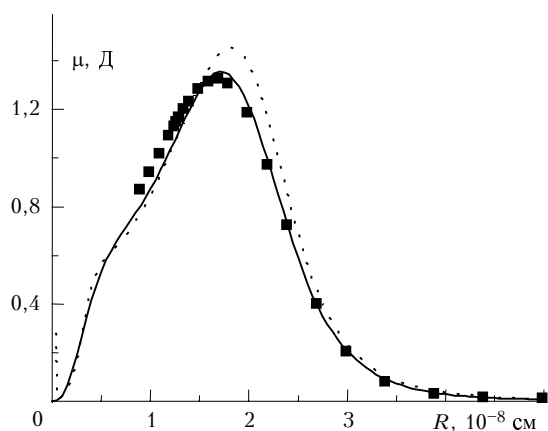


Рис. 2. Функция дипольного момента молекулы HCl: сплошная линия – данная работа; пунктирная линия – Паде-аппроксимация [8]; квадратики – ab initio расчет [6]

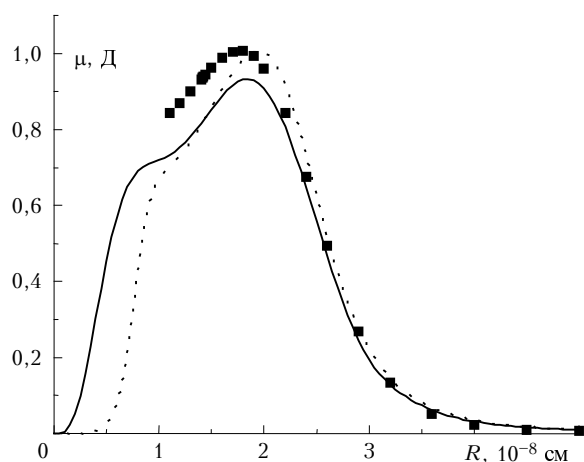


Рис. 3. Функция дипольного момента молекулы HBr: сплошная линия – данная работа; пунктирная линия – Паде-аппроксимация [6]; квадратики – ab initio расчет [6]

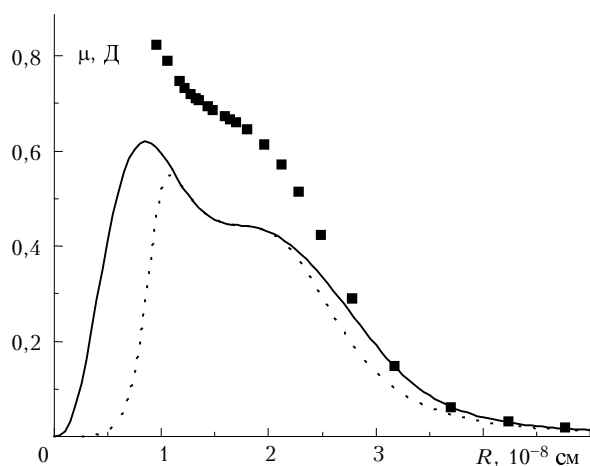


Рис. 4. Функция дипольного момента молекулы HI: сплошная линия – данная работа; пунктирная линия – Паде-аппроксимация [6]; квадратики – ab initio расчет [5]

диапазоне межъядерных расстояний за исключением области малых R для молекул HF, HBr и HI. Это различие обусловлено, по-видимому, меньшим числом производных дипольного момента в положении равновесия данных молекул (по сравнению с молекулой HCl), которые использовались в [6] для определения параметров e_i .

Кроме того, необходимо отметить наличие разрывов у приведенных Паде-аппроксимаций функций дипольного момента в точке $R \approx 0,042 \text{ \AA}$ для молекулы HCl и в точке $R \approx 22,09 \text{ \AA}$ для молекулы HI. Анализ функций дипольного момента, приведенных на рис. 1 – 4, показывает также, что ab initio расчеты дают завышенные значения в окрестности равновесного положения ядер молекул HBr и HI.

Заключение

В данной статье предложен полуэмпирический метод построения функции дипольного момента двухатомной молекулы в виде кусочно-непрерывной функции, которая обладает физически правильным асимптотическим поведением при малых и больших межъядерных расстояниях и совпадает с функцией дипольного момента в окрестности равновесного положения ядер молекулы. В рамках данного метода проведенный учет мультипольного и обменного взаимодействий позволил более корректно описать поведение функции дипольного момента при больших межъядерных расстояниях, включая область малого перекрытия электронных оболочек взаимодействующих атомов.

1. Kiriya F., Rao B.S. Electrical dipole moment function of H^{79}Br // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2001. V. 69. N 5. P. 567–572.
2. Kiriya F., Rao B.S., Nangia V.K. Electrical dipole moment function of H^{35}Cl // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2001. V. 69. N 1. P. 35–40.
3. Gallas J.A.C. Some matrix elements for Morse oscillators // Phys. Rev. 1980. V. 21. N 6. P. 1829–1834.
4. Kobayashi M., Suzuki I. Dipole moment function of hydrogen chloride // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 116. N 3. P. 422–434.
5. Ungemach C.R., Schaeffer H.F., Liu B. Theoretical dipole moment function of the $X^1\Sigma^+$ state of HI // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 66. N 1. P. 99–105.
6. Ogilvie J.F., Rodwell W.R., Tipping R.H. Dipole moment functions of the hydrogen halides // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 10. P. 5221–5229.
7. Goodisman J. Dipole-moment function for diatomic molecules // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. N 11. P. 2597–2599.
8. Ogilvie J.F., Tipping R.H. Theoretical Herman–Wallis coefficients for C_0^z and D_0^z and the dipole-moment function of HCl // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1985. V. 33. N 2. P. 145–154.
9. Tran L.B., Huffaker J.N. Semiempirical dipole-moment functions with correct asymptotic behavior // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. N 11. P. 5624–5629.
10. Yuan J.-M., Liu W.-K. Classical and quantum dynamics of chirped pulse dissociation of diatomic molecules // Phys. Rev. A. 1998. V. 57. N 3. P. 1992–2001.

11. *Bingel W.A.* United atom treatment of the behavior of potential energy curves of diatomic molecules for small R // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 30. N 5. P. 1250–1253.
12. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нер-

- лятивистская теория. М.: Наука, 1989. 768 с.
13. *Смирнов Б.М.* Асимптотические методы в теории атомных столкновений. М.: Атомиздат, 1973. 296 с.
14. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.

V.N Cherepanov. **Dipole moment function of diatomic molecules: hydrogen halides.**

The semiempirical method for construction of the dipole moment function for diatomic molecules in the whole range of internuclear separation is proposed. The dipole moment function is represented in the form of piecewise continuous functions, satisfying the physically correct asymptotics under small and large internuclear separations and the values of dipole moment and its derivatives in the equilibrium position of the molecule nuclei. To account for the exchange interactions in the range of small electron orbit overlapping of the interacting atoms, the asymptotic methods are used. The dipole moment functions of HF, HCl, HBr and HI molecules are obtained.