

М.А. Булдаков¹, Ю.Н. Калугина², Е.В. Корюкина², В.Н. Черепанов²

Теоретическое исследование функции дипольного момента радикала ОН на малых межъядерных расстояниях

¹Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск²Томский государственный университет

Поступила в редакцию 29.05.2006 г.

В рамках модели объединенного атома для основного электронного состояния $X^2\Pi$ радикала ОН проведены *ab initio* расчеты функции электрического дипольного момента на малых межъядерных расстояниях. Расчетные формулы получены в первом порядке теории возмущений, где матричные элементы операторов возмущения и дипольного момента вычислены в приближении LS -связи на волновых функциях объединенного атома F. Энергии и волновые функции основного и возбужденных состояний атома F для состояний 1S , 3P и 1D рассчитаны методом самосогласованного поля Хартри–Фока. Полученные результаты использованы для уточнения полуэмпирической функции дипольного момента радикала ОН.

Введение

Молекула ОН образуется в результате ряда химических процессов в атмосфере, из которых можно выделить фотолиз молекул водяного пара и озона под действием ультрафиолетового излучения. Так как молекула ОН — высокоактивный радикал, она играет важную роль в химии атмосферы, являясь ее естественным очистителем. В связи с этим требуется всестороннее изучение различных физических свойств этого радикала. Одной из важнейших характеристик радикала ОН является его дипольный момент $\mu(R)$ как функция межъядерного расстояния R .

Несмотря на всю важность радикала ОН в атмосферной химии и экологии, число экспериментальных работ, посвященных изучению функции дипольного момента этого радикала, невелико [1–4], что объясняется трудностями измерения спектров этой химически высокоактивной молекулы. Так, эмпирическая функция дипольного момента радикала ОН, обычно представляемая в виде ряда Тейлора в окрестности равновесного положения ядер R_e , определена всего лишь с точностью до третьей производной [4]. Значительно лучше обстоит дело с *ab initio* расчетами функции $\mu(R)$ [5–13]. В частности, в работах [5–8] проведены расчеты функции $\mu(R)$ в широком диапазоне межъядерных расстояний R от 1,2 до 10 а.е., на котором молекула ОН представляет собой два отдельных взаимодействующих атома. Однако в области малых межъядерных расстояний такие расчеты для молекулы ОН отсутствуют, хотя они являются крайне необходимыми для корректировки известных полуэмпирических функций $\mu(R)$ [14, 15], описывающих поведение дипольного момента молекулы ОН во всем межъядерном диапазоне.

Целью данной статьи является теоретический расчет функции дипольного момента молекулы ОН в основном электронном состоянии на малых межъядерных расстояниях и проведена коррекция на основе этих расчетов полуэмпирической функции $\mu(R)$ [14] для всего диапазона межъядерных расстояний.

Теоретическая модель

Расчет функции дипольного момента молекулы ОН на малых межъядерных расстояниях проведем с помощью предложенного нами метода [16, 17], основанного на модели объединенного атома [18, 19]. В этом случае функция дипольного момента молекулы может быть записана в виде

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

где V_{0m} и μ_{0m} — матричные элементы оператора возмущения и оператора дипольного момента молекулы на волновых функциях основного Ψ_0 и возбужденного Ψ_m состояний объединенного атома; E_0 и E_m — энергии этих состояний.

Используя формализм сферических тензорных операторов, операторы возмущения и дипольного момента в выражении (1) можно записать в следующем виде:

$$V = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{i=1}^N C_0^k(\theta_i, \varphi_i) \left\{ \frac{Z_U}{r_i} \delta_{k0} - Z_a (-1)^k f_k(r_i, R_a) - Z_b f_k(r_i, R_b) \right\} \equiv \sum_{k=0}^{\infty} V_0^k; \quad (2)$$

$$\mu_z \equiv \mu_0^1 = \sum_{i=1}^N r_i C_0^1(\theta_i, \varphi_i), \quad (3)$$

где Z_a и Z_b – заряды атомов a и b ; $Z_U = Z_a + Z_b$ – заряд объединенного атома; $R_a = RZ_b/Z_U$, $R_b = RZ_a/Z_U$, $R = R_a + R_b$ (рис. 1), а функция $f_k(s, t)$ описывается следующим выражением:

$$f_k(s, t) = \begin{cases} s^k/t^{k+1}, & s < t \\ t^k/s^{k+1}, & s \geq t. \end{cases}$$

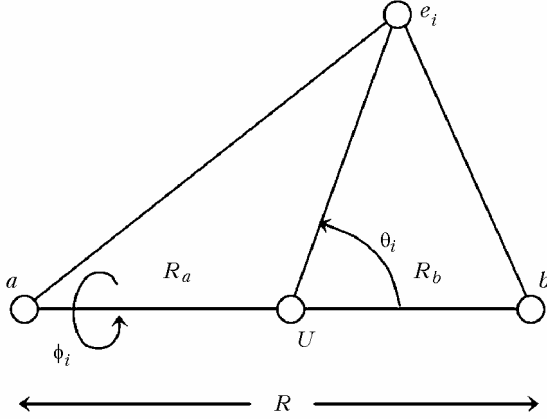


Рис. 1. Система координат в модели объединенного атома. Ось z совпадает с осью молекулы и направлена от атома a к атому b

Тогда, в приближении LS -связи для одноэлектронных переходов $n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} \rightarrow n_1 l_1^{N_1-1} n_2 l_2^{N_2+1}$, матричные элементы тензорного оператора возмущения примут следующий вид [20, 21]:

$$\begin{aligned} & \langle \alpha L S M_S M_L | V_q^k | \alpha' L' S' M_S' M_L' \rangle = \\ & = (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} L & k & L' \\ -M_L & q & M_L' \end{pmatrix} (-1)^{S-M_S+S'-M_S'} \delta_{S'S} \delta_{M_S M_S'} \times \\ & \times (-1)^{N_2} \sqrt{N_1(N_2+1)} G_{S_{cor} L_{cor}}^{S_1 L_1} G_{S_2 L_2}^{S_2 L_2} (-1)^{l_1+L_2+L_2+S_{cor}+S_2+S-k} \times \\ & \times \sqrt{(2L_2+1)(2S_2'+1)(2L+1)(2L'+1)(2L_1+1)(2S_1+1)} \times \\ & \times \begin{Bmatrix} S_1 & S_{cor} & \frac{1}{2} \\ S_2' & S_2 & S \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & L_{cor} & l_1 \\ L_2 & L_2' & l_2 \\ L & L' & k \end{Bmatrix} \times \\ & \times \langle R_{n_1 l_1} \| \frac{Z_U}{r} \delta_{k0} - Z_a (-1)^k f_k(r, R_a) - Z_b f_k(r, R_b) \| R_{n_2 l_2} \rangle \times \\ & \times \langle l_1 \| C^k \| l_2 \rangle, \end{aligned} \quad (4)$$

где α , L , S , M_S , M_L – квантовые числа основного состояния атома; n_1 , l_1 и n_2 , l_2 – главные и орбитальные квантовые числа состояния электрона в начальном и конечном состояниях соответственно; N_1 и N_2 – число электронов в оболочках $n_1 l_1$ и $n_2 l_2$; S_{cor} , L_{cor} – квантовые числа состояния остова (остов включает в себя заполненные внутренние оболочки атома и оболочку $n_1 l_1^{N_1-1}$); S_1 , L_1 – квантовые числа состояний оболочки $n_1 l_1^{N_1}$; S_2 , L_2 –

квантовые числа состояний оболочки $n_2 l_2^{N_2}$; $G_{S_{cor} L_{cor}}^{S_1 L_1}$, $G_{S_2 L_2}^{S_2 L_2}$ – генеалогические коэффициенты. Штрихованные квантовые числа соответствуют возбужденным состояниям.

Формулу (4) можно использовать также для расчета матричных элементов оператора дипольного момента μ_0^1 , заменяя подынтегральное выражение в приведенном матричном элементе на радиальных волновых функциях R_{nl} на r и полагая $k=1$, $q=0$.

С учетом (2)–(4) вид функции дипольного момента (1) для молекулы ОН существенно упростится:

$$\mu(R) = \sum_i \mu_i(R), \quad (5)$$

$$\mu_i(R) = \sum_k a_{ik} \times$$

$$\times \sum_{n_2} \frac{\langle R_{2p} \| r \| R_{n_2 l_2} \rangle_i \langle R_{n_2 l_2} \| Z_a f_k(r, R_a) - Z_b f_k(r, R_b) \| R_{2p} \rangle_i}{(E_{2p} - E_{n_2 l_2})_i}, \quad (6)$$

где R_{2p} и E_{2p} – радиальная волновая функция и энергия основного состояния $2p^3(^2P)$ объединенного атома F; $R_{n_2 l_2}$ и $E_{n_2 l_2}$ – соответственно волновые функции и энергии его возбужденных состояний для каждого i -го разрешенного дипольного перехода. Значения коэффициентов a_{ik} ($k=1, 3$) для этих переходов приведены в табл. 1. Отметим, что для атома F приближение LS -связи угловых моментов хорошо выполняется.

Таблица 1

Значения коэффициентов a_{ik} для разрешенных дипольных переходов атома F

i	$2p^5(^2P) \rightarrow 2p^4[^{2S_{cor}+1}L_{cor}]n_2 l_2(^2L')$	a_{i1}	a_{i3}
1	$2p^5(^2P) \rightarrow 2p^4[^1S]n_2 d(^2D)$	$\frac{2}{15}$	$-\frac{2}{35}$
2	$2p^5(^2P) \rightarrow 2p^4[^3P]n_2 s(^2P)$	1	0
3	$2p^5(^2P) \rightarrow 2p^4[^3P]n_2 d(^2P)$	$\frac{1}{2}$	0
4	$2p^5(^2P) \rightarrow 2p^4[^3P]n_2 d(^2D)$	$\frac{9}{10}$	$\frac{9}{35}$
5	$2p^5(^2P) \rightarrow 2p^4[^1D]n_2 s(^2D)$	$\frac{1}{3}$	0
6	$2p^5(^2P) \rightarrow 2p^4[^1D]n_2 d(^2P)$	$\frac{1}{2}$	0
7	$2p^5(^2P) \rightarrow 2p^4[^1D]n_2 d(^2D)$	$\frac{7}{30}$	$\frac{1}{35}$

Радиальные волновые функции R_{nl} рассчитывались методом Хартри–Фока по программе Фрэн–Фишер [22]. В данной статье рассчитаны функции основного и возбужденных состояний атома F ($n_2 = 3 \div 9$) для переходов, указанных в табл. 1. Радиальные интегралы рассчитывались методом, предложенным в [23].

Обсуждение результатов

На основе описанной выше теоретической модели была рассчитана функция дипольного момента $\mu(R)$ радикала ОН в диапазоне изменения межъядерного расстояния $R = 0 \div 0,4$ а.е. (рис. 2).

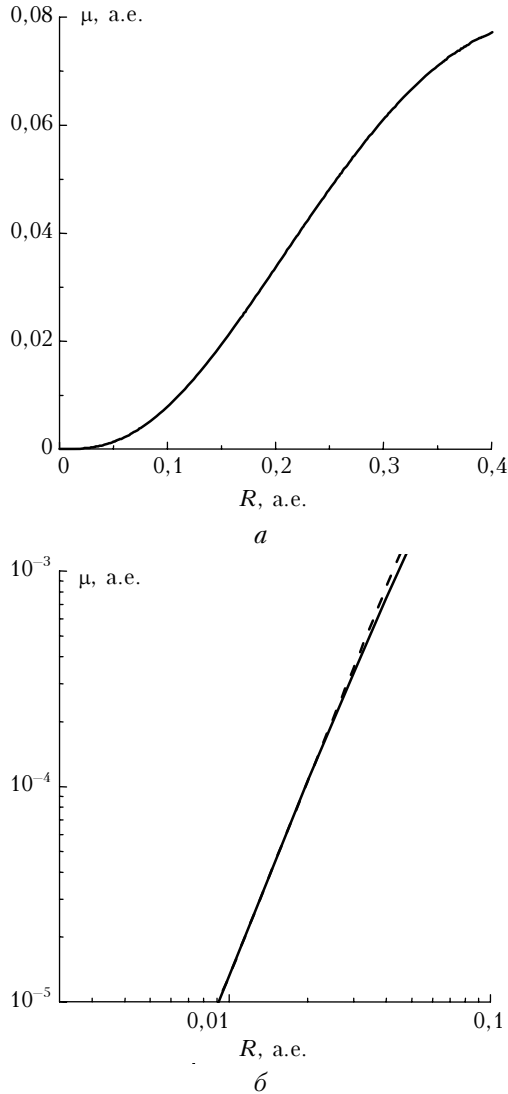


Рис. 2. Рассчитанная функция дипольного момента радикала ОН на малых межъядерных расстояниях: *а* – линейная шкала; *б* – логарифмическая шкала; сплошные линии – *ab initio* расчет, штриховая линия – расчет по асимптотической формуле $\mu(R) = AR^3$ с коэффициентом $A = 13,2$ а.е.

Положительное направление дипольного момента радикала ОН соответствует полярности H^+O^- . Из рис. 2, *б* видно, что функция дипольного момента на малых межъядерных расстояниях ($R \leq 0,1$ а.е.) имеет асимптотическое поведение $\mu(R) = AR^3$, что находится в полном согласии с теорией [19]. При этом определенное из расчета значение коэффициента A равно 13,2 а.е. Мы полагаем, что полученная функция $\mu(R)$ для диапазона $R \leq 0,15$ а.е. является корректной (см. рис. 2, *а*).

Теоретическое исследование функции дипольного момента радикала ОН на малых межъядерных расстояниях 23

Рассчитанные значения функции $\mu(R)$ для $R \leq 0,15$ а.е. использовались при уточнении полуэмпирической функции дипольного момента из работы [14] в области $R \leq R_e$. Для этого полученная функция $\mu(R)$ сшивалась кубическим сплайном с эмпирической функцией дипольного момента в окрестности равновесного положения ядер [1]. Результаты расчета функции $\mu(R)$ для всего диапазона R представлены на рис. 3 и в табл. 2.

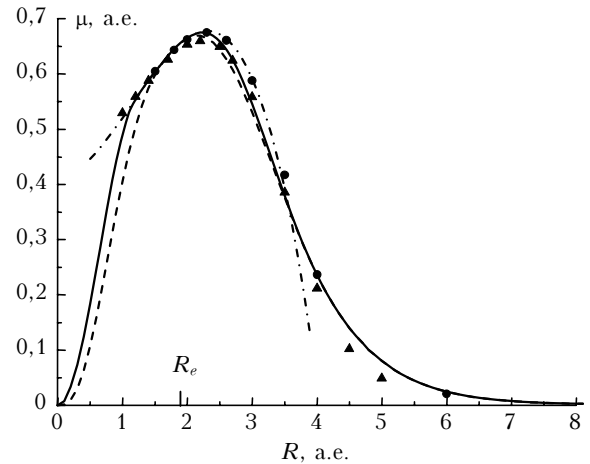


Рис. 3. Функция дипольного момента радикала ОН: сплошная линия – данная работа; штриховая линия – [14]; штрихпунктирная линия – расчет с помощью ряда Тейлора, коэффициенты которого определены в [1]; треугольники – *ab initio* расчет [7]; кружки – *ab initio* расчет [5]

Таблица 2

Функция дипольного момента радикала ОН (а.е.)

R	$\mu(R)$	R	$\mu(R)$
0,0	0,0000	2,8	0,6022
0,2	0,0338	3,0	0,5461
0,4	0,1244	3,2	0,4811
0,6	0,2481	3,4	0,4129
0,8	0,3786	3,6	0,3470
1,0	0,4895	3,8	0,2875
1,2	0,5544	4,0	0,2362
1,4	0,5879	4,5	0,1401
1,6	0,6190	5,0	0,0802
1,8	0,6455	5,5	0,0448
2,0	0,6653	6,0	0,0248
2,2	0,6751	7,0	0,0078
2,4	0,6689	8,0	0,0028
2,6	0,6443	9,0	0,0013

Анализ рис. 3 показывает, что полученная функция более корректно описывает функцию дипольного момента на малых межъядерных расстояниях, чем полуэмпирическая функция [14].

Заключение

В результате проведенных в данной работе *ab initio* расчетов функции дипольного момента основного электронного состояния радикала ОН на малых межъядерных расстояниях установлено поведение функции $\mu(R)$ при $R \rightarrow 0$, что позволило получить физически более обоснованную полуэмпирическую функцию дипольного момента в области

межъядерных расстояний $R \leq R_e$. Вследствие этого и полная функция дипольного момента, построенная для всего диапазона изменений межъядерных расстояний радикала OH, будет более корректной. Такая полная функция дипольного момента может быть использована для расчета коэффициентов Эйнштейна и вероятностей колебательно-вращательных переходов в широком интервале изменений колебательных квантовых чисел. С помощью полученной функции $\mu(R)$ могут быть также рассчитаны и дипольные моменты радикала OH, находящегося в возбужденных колебательных состояниях.

1. Nelson D.D., Jr., Schiffman A., Nesbitt D.J., Orlando J.J., Burkholder J.B. H^+O_3 Fourier-transform infrared emission and laser absorption studies of OH ($X^2\Pi$) radical: An experimental dipole moment function and state-to-state Einstein A coefficients // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. N 10. P. 7003–7019.
2. Nelson D.D., Jr., Schiffman A., Nesbitt D.J. The dipole moment function and vibrational transition intensities of OH // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 10. P. 5455–5465.
3. Turnbull D.N., Lowe R.P. An empirical determination of the dipole moment function of OH ($X^2\Pi$) // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 5. P. 2763–2767.
4. Yaron D., Peterson K., Klemperer W. On the dipole moment functions of ClO and OH // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 8. P. 4702–4710.
5. Langhoff S.R., Bauschlicher C. W., Jr., Taylor P.R. Theoretical study of the dipole moment function of OH ($X^2\Pi$) // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. N 10. P. 5953–5959.
6. Langhoff S.R., Bauschlicher C.W., Jr., Taylor P.R. Theoretical study of the dipole moment function of OH ($X^2\Pi$) // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 12. P. 6992–6999.
7. Langhoff S.R., Werner H.-J., Rosmus P. Theoretical transitions probabilities of the OH Meinel system // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 118. N 2. P. 507–529.
8. Werner H.-J., Rosmus P., Reinsch E.-A. Molecular properties from MCSCF-SCEP wave functions. I. Accurate dipole moment functions of OH, OH^- , OH^+ // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. N 2. P. 905–916.
9. Sun H., Lee Y.S., Freed K.F. Dipole moment functions of OH by *ab initio* effective valence shell Hamiltonian method // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 150. N 6. P. 529–534.
10. Stevens W.J., Das G., Wahl A.C. Study of the ground state potential curve and dipole moment of OH by the method of optimized valence configurations // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. N 9. P. 3686–3699.
11. Meyer W. PNO-CI and CEPA studies of electron correlation effects. II. Potential curves and dipole moment functions of the OH radical // Theor. Chim. Acta (Berl.). 1974. V. 35. N 4. P. 277–292.
12. Meyer W., Rosmus P. PNO-CI and CEPA studies of electron correlation effects. III. Spectroscopic constants and dipole moment functions for the ground states of the first-row and second-row diatomic hydrides // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. N 6. P. 2356–2375.
13. Chu S.-I., Yoshimine M., Liu B. *Ab initio* study of the $X^2\Pi$ and $A^2\Sigma^+$ states of OH. I. Potential curves and properties // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. N 12. P. 5389–5395.
14. Buldakov M.A., Cherepanov V.N. The semiempirical dipole moment functions of the molecules HX (X = F, Cl, Br, I, O), CO and NO // J. Phys. B. 2004. V. 37. N 19. P. 3973–3986.
15. Черепанов В.Н. Функция дипольного момента молекулы OH // Изв. вузов. Физ. 2003. Т. 46. № 7. С. 3–5.
16. Buldakov M.A., Cherepanov V.N., Koryukina E.V., Kalugina Yu.N. Theoretical investigation of dipole moment function of LiH molecule for small internuclear separations // Proc. SPIE. 2005. V. 6160. P. 39–44.
17. Булдаков М.А., Корякина Е.В., Черепанов В.Н., Калугина Ю.Н. Теоретическое исследование функций дипольного момента молекул HF, HCl и HBr на малых межъядерных расстояниях // Изв. вузов. Физ. (в печати).
18. Bingel W.A. United atom treatment of the behaviour of potential energy curves of diatomic molecules for small R // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. N 5. P. 1250–1253.
19. Goodisman J. Dipole-moment function for diatomic molecules // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. N 11. P. 2597–2599.
20. Каразия Р. Введение в теорию рентгеновских и электронных спектров свободных атомов. Вильнюс: Мокслас, 1987. 274 с.
21. Рудзикас З.Б., Никитин А.А., Холтыгин А.Ф. Теоретическая атомная спектроскопия: Руководство для астрономов и физиков. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. 244 с.
22. Froese-Fischer Ch. The MCHF atomic structure package // Comput. Phys. Commun. 1991. V. 64. N 3. P. 369–398.
23. Gill P.E., Miller G.F. An algorithm for the integration of unequally spaced data // Comput. J. 1971. V. 15. N 1. P. 80–83.

M.A. Buldakov, Yu.N. Kalugina, E.V. Koryukina, V.N. Cherepanov. Theoretical investigation of the dipole moment function of the OH radical at small internuclear separations.

In the framework of the united atom model *ab initio* calculations of dipole moment function at small internuclear separations were carried out for the OH radical in the ground electronic state $X^2\Pi$. Calculation formulas were obtained in the first order of perturbation theory where matrix elements of perturbation and dipole moment operators with wave functions of the united atom F were calculated in *LS*-coupling approach. Energies and wave functions of the ground and excited states of the F atom for the 1S , 3P and 1D cores were computed using HFSCF. Obtained results were used for constructing more precise semiempirical dipole moment function.