

УДК 539.194

РАСЧЕТ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ ДЛЯ ОСНОВНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ CsK, CsLi И RbLi

© 2007 А.Д. Смирнов*

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана**Статья поступила 10 марта 2006 г.*

Для основных электронных состояний молекул CsK, CsLi и RbLi рассчитаны колебательные, вращательные и центробежные постоянные. Расчет проведен на основе потенциальных кривых, построенных в данной работе, в широкой области изменения межъядерного расстояния.

Ключевые слова: кривые потенциальной энергии, радиальное волновое уравнение, вращательные и центробежные постоянные.

Интерес к экспериментальному и теоретическому изучению электронной структуры двухатомных молекул щелочных металлов связан с перспективой их использования для создания лазерных источников непрерывного излучения [1—3]. В работах [4—8] нами рассчитаны спектроскопические постоянные для основных электронных состояний гомоядерных (Li_2 , Na_2 , K_2 , Rb_2 , Cs_2) и гетероядерных (NaLi , NaK , NaRb , NaCs , KRb , RbCs) молекул щелочных металлов. Расчеты проводили методом возмущений на основе полуэмпирических потенциальных кривых, построенных в широкой области изменения межъядерного расстояния. Сравнение рассчитанных и экспериментальных колебательных, вращательных и центробежных постоянных показало высокую точность использованного метода. Эффективность метода также была подтверждена сравнением результатов расчета молекулярных постоянных с экспериментальными данными для основных и возбужденных электронных состояний димеров и смешанных димеров переходных металлов первой группы периодической таблицы элементов [9—15]. В данной работе аналогичным методом рассчитаны спектроскопические постоянные для основных электронных состояний ($X^1\Sigma^+$)молекул $^{133}\text{Cs}^{39}\text{K}$, $^{133}\text{Cs}^7\text{Li}$ и $^{85}\text{Rb}^7\text{Li}$. Для этих молекул в литературе отсутствуют экспериментальные данные, необходимые для построения потенциальных кривых, поэтому нами использованы оценки молекулярных постоянных для основных электронных состояний CsK, CsLi и RbLi, полученные в справочнике [16] на основе экспериментальных данных для димеров щелочных металлов. Эти оценки применяли в справочнике для расчета термодинамических функций молекул.

ПОСТРОЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ

Для построения потенциальных кривых, так же как и для других смешанных димеров щелочных металлов [7, 8], использовали сложную модель, состоящую из нескольких функций, хорошо описывающих различные участки потенциала молекулы. Нижний участок потенциальной кривой аппроксимировали моделью возмущенного осциллятора Морзе (VM) [4, 12]:

$$U(R) = V_e \left(y^2 + \sum_{n=4}^{\infty} b_n y^n \right), \quad (1)$$

* E-mail: adsmir@mail.ru

Т а б л и ц а 1

Поворотные точки потенциальных кривых РКР основных электронных состояний CsK, CsLi, RbLi

ν	$E_\nu, \text{см}^{-1}$	$R_{\min}, \text{Å}$	$R_{\max}, \text{Å}$	ν	$E_\nu, \text{см}^{-1}$	$R_{\min}, \text{Å}$	$R_{\max}, \text{Å}$	ν	$E_\nu, \text{см}^{-1}$	$R_{\min}, \text{Å}$	$R_{\max}, \text{Å}$
CsK				CsLi				RbLi			
0	33,399	4,2423	4,5011	0	84,246	3,5625	3,9092	0	92,556	3,3670	3,7022
1	99,991	4,1541	4,6034	1	251,971	3,4472	4,0493	1	276,463	3,2559	3,8392
2	166,264	4,0953	4,6765	2	418,576	3,3710	4,1505	2	458,477	3,1824	3,9388
3	232,217	4,0485	4,7376	3	584,035	3,3108	4,2358	3	638,555	3,1243	4,0232
4	297,846	4,0087	4,7917	4	748,3201	3,2599	4,3119	4	816,651	3,0750	4,0991
5	363,147	3,9737	4,8411	5	911,398	3,2154	4,3819	5	992,719	3,0317	4,1693
6	428,118	3,9421	4,8871	6	1073,236	3,1754	4,4476	6	1166,713	2,9927	4,2355
7	492,755	3,9133	4,9305	7	1233,797	3,1389	4,5099	7	1338,589	2,9570	4,2987
8	557,053	3,8865	4,9718	8	1393,041	3,1051	4,5697	8	1508,302	2,9239	4,3597
9	621,008	3,8616	5,0115	9	1550,926	3,0737	4,6274	9	1675,805	2,8929	4,4190
10	684,617	3,8381	5,0497	10	1707,408	3,0441	4,6835	10	1841,053	2,8637	4,4769
15	997,284	3,7366	3,7366	12	2015,971	2,9895	4,7919	12	2164,604	2,8093	4,5899
20	1300,496	3,6523	5,3876	14	2318,321	2,9395	4,8969	14	2478,591	2,7591	4,7005
25	1593,469	3,5784	5,5415	16	2614,009	2,8929	4,9999	16	2782,652	2,7120	4,8102
30	1875,289	3,5108	5,6923	18	2902,542	2,8490	5,1019	18	3076,424	2,6672	4,9199
35	2144,911	3,4473	5,8433	20	3183,387	2,8070	5,2039	20	3359,542	2,6241	5,0307
40	2401,160	3,3858	5,9974	22	3455,969	2,7662	5,3068	22	3631,646	2,5822	5,1433
45	2642,731	3,3247	6,1577	24	3719,673	2,7264	5,4115	24	3892,370	2,5410	5,2587
50	2868,187	3,2625	6,3277	26	3973,839	2,6869	5,5190	26	4141,352	2,5001	5,3778
55	3075,962	3,1974	6,5119	28	4217,769	2,6474	5,6302	28	4378,230	2,4593	5,5015
60	3264,360	3,1274	6,7166	30	4450,722	2,6074	5,7465	30	4602,639	2,4181	5,6310
70	3575,585	2,9603	7,2300	35	4979,838	2,5022	6,0691	35	5106,732	2,3111	5,9889
80	3785,680	2,7136	8,0602	40	5421,976	2,3817	6,4676	40	5524,957	2,1931	6,4212
84	3837,379	2,5605	8,6331	46	5816,509	2,1923	7,1607	49	6043,266	1,9143	7,6193

где $y = 1 - \exp[-\rho(R - R_e)]$; R, R_e - межъядерное расстояние и равновесное межъядерное расстояние; V_e, ρ, b_n — параметры потенциальной функции ВМ.

В средней части потенциальной кривой использовали потенциал Ридберга—Клейна—Риса (РКР). Потенциальная кривая РКР не имеет аналитического вида, она строится в виде набора классических поворотных точек R_{\min} и R_{\max} для каждого колебательного уровня энергии. Область потенциальной кривой при больших значениях межъядерного расстояния, прилегающую к диссоционному пределу, аппроксимировали функцией

$$U(R) = D_e - \sum \frac{C_n}{R^n} - \Delta U_{\text{обм}}(R), \quad (2)$$

где D_e — энергия диссоциации; C_n — коэффициенты Ван-дер-Ваальса, определяющие дальнедействующие взаимодействия атомов ($n = 6, 8, 10, \dots$); $\Delta U_{\text{обм}}(R)$ — потенциал обменного взаимодействия атомов, обусловленный перекрыванием их электронных оболочек. При больших расстояниях между ядрами потенциал обменного взаимодействия определяется функцией [17]

$$\Delta U_{\text{обм}}(R) = BR^\alpha \exp(-\beta R), \quad (3)$$

где B, α, β — параметры потенциала обменного взаимодействия.

Параметры потенциалов ВМ и поворотные точки РКР для рассматриваемых молекул рассчитаны по ранее описанным программам [4, 18]. Коэффициенты C_6, C_8, C_{10} функции (2) взяты из теоретической работы [19]. Энергии диссоциации и коэффициенты C_{12} рассчитаны нами методом наименьших квадратов с использованием поворотных точек R_{\max} . Полученные значе-

ния энергии диссоциации ($6109,9 \text{ см}^{-1}$ (CsLi), $6186,4 \text{ см}^{-1}$ (RbLi), $3935,1 \text{ см}^{-1}$ (CsK)) согласуются с соответствующими оценками, приведенными в справочнике [16], $D_e(\text{CsLi}) = 5990 \pm 170 \text{ см}^{-1}$, $D_e(\text{RbLi}) = 6180 \pm 170 \text{ см}^{-1}$, $D_e(\text{CsK}) = 3850 \pm 170 \text{ см}^{-1}$. Расчет потенциалов обменного взаимодействия атомов в молекулах CsLi, RbLi, CsK для интервала межъядерного расстояния $R = 7\text{—}15 \text{ \AA}$ был проведен по выражению (6) работы [20] с последующей аппроксимацией функцией (3). В табл. 1 и 2 приведены полученные в данной работе параметры функций для всех участков потенциальных кривых основных электронных состояний молекул CsLi, RbLi, CsK. Для каждой рассматриваемой молекулы различные участки потенциальной кривой (ВМ, РКР и (2)) гладко сшивались в единую кривую. Интерполяцию потенциальной кривой РКР между поворотными точками проводили кубическими сплайнами. Построенные потенциальные кривые использовали для расчета молекулярных постоянных.

Т а б л и ц а 2

Параметры потенциальных кривых ВМ (1), функции (2) и потенциала обменного взаимодействия атомов (3) для основных электронных состояний CsLi, RbLi, CsK

Параметр	CsLi	RbLi	CsK
b_4	-0,17622	-0,45379	-0,38712
b_5	0,09331	0,15421	0,14457
b_6	-0,75071	-1,02481	-0,66412
b_7	0,16862	0,16897	0,13825
b_8	-2,39975	0,47220	-2,10740
$V_e, \text{ см}^{-1}$	16614,4071	15901,0093	11277,1022
$\rho, \text{ \AA}^{-1}$	1,5356	1,6112	1,8396
$D_e, \text{ см}^{-1}$	6108,9	6186,4	3935,1
$C_6 \cdot 10^{-7}, \text{ см}^{-1} \text{ \AA}^6$	1,4139	1,1896	2,3619
$C_8 \cdot 10^{-8}, \text{ см}^{-1} \text{ \AA}^8$	4,2178	3,0805	8,5843
$C_{10} \cdot 10^{-10}, \text{ см}^{-1} \text{ \AA}^{10}$	1,4220	0,9692	3,4162
$C_{12} \cdot 10^{-11}, \text{ см}^{-1} \text{ \AA}^{12}$	0,5065	4,249	-37,65
$B, \text{ см}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$	28199,52	32996,14	11717,74
$\beta, \text{ \AA}^{-1}$	2,2019	2,2382	2,079
α	5,055	4,940	5,396

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ

Вращательные и центробежные постоянные были рассчитаны по выражениям, полученным с помощью теории возмущений для модели вращающегося осциллятора двухатомной молекулы [21]:

$$B_v = \beta \langle v | R^{-2} | v \rangle, \quad (4)$$

$$D_v = \beta^2 \sum_{u \neq v} \frac{\langle u | R^{-2} | v \rangle^2}{(E_u - E_v)}, \quad (5)$$

$$H_v = \beta^3 \sum_{t \neq v} \sum_{u \neq v} \frac{\langle v | R^{-2} | u \rangle \langle u | R^{-2} | t \rangle \langle t | R^{-2} | v \rangle}{(E_u - E_v)(E_t - E_v)} - \beta^2 B_v \sum_{u \neq v} \frac{\langle u | R^{-2} | v \rangle^2}{(E_u - E_v)^2}, \quad (6)$$

где матричный элемент

$$\langle u | R^{-2} | v \rangle = \int_0^\infty \psi_u(R) R^{-2} \psi_v(R) dR. \quad (7)$$

Необходимые для расчета колебательные энергии и волновые функции были найдены в результате численного решения радиального волнового уравнения на основе построенных потенциальных кривых. Расчеты проведены до высоких колебательных уровней энергии, которые составляют от соответствующих значений энергии диссоциации (см. табл. 2) 99,9 % для CsLi ($v_{\text{max}} = 56$), 99,8 % для RbLi ($v_{\text{max}} = 55$), 99,7 % для CsK ($v_{\text{max}} = 96$). В табл. 3 представлены рассчитанные колебательные энергии. На рис. 1 приведены построенные участки потенциальных кривых, прилегающие к диссоциационным пределам молекул, на которых отмечены значения колебательной энергии, рассчитанные для высоких колебательных квантовых чисел. На рис. 2—4 представлены рассчитанные по соотношениям (4), (5) и (6) вращательные и центробежные постоянные.

Результаты расчета значений колебательной энергии (см^{-1}) для основных электронных состояний CsLi, RbLi, CsK

ν	E_ν	ν	E_ν	ν	E_ν	ν	E_ν	ν	E_ν	ν	E_ν
CsLi				RbLi				CsK			
0	84,243	28	4217,388	0	92,550	28	4377,940	0	33,399	30	1875,236
2	418,558	30	4450,327	2	458,445	30	4602,347	2	166,261	35	2144,848
4	748,285	32	4671,512	4	816,592	32	4813,926	4	297,841	40	2401,087
6	1073,180	34	4880,120	6	1166,628	34	5012,313	6	428,112	45	2642,651
8	1392,960	36	5075,284	8	1508,190	36	5197,146	8	557,043	50	2868,103
10	1707,300	38	5256,098	10	1840,914	38	5368,061	10	684,604	55	3075,878
12	2015,833	40	5421,613	12	2164,440	40	5524,696	12	810,758	60	3264,279
14	2318,150	42	5570,841	14	2478,404	42	5666,694	14	935,465	65	3431,478
16	2613,803	44	5702,785	16	2782,443	44	5793,718	16	1058,683	70	3575,518
18	2902,302	46	5816,478	18	3076,194	46	5905,494	18	1180,367	75	3694,311
20	3183,113	48	5911,347	20	3359,295	48	6001,149	20	1300,465	80	3785,774
22	3455,663	50	5987,631	22	3631,383	50	6079,398	22	1418,927	85	3849,615
24	3719,337	52	6044,935	24	3892,095	52	6134,286	24	1535,696	90	3893,172
26	3973,478	56	6101,806	26	4141,069	55	6177,202	26	1650,713	96	3922,097

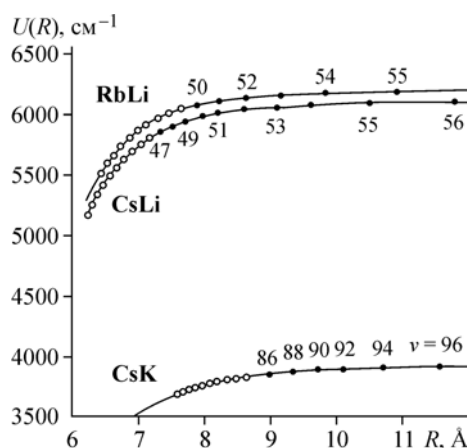


Рис. 1. Участки потенциальных кривых при больших межъядерных расстояниях для основных электронных состояний молекул CsLi, RbLi и CsK. Кружками на потенциальных кривых обозначены поворотные точки R_{\max} потенциалов РКР, точками — рассчитанные из волнового уравнения колебательные энергии E_ν при высоких значениях ν

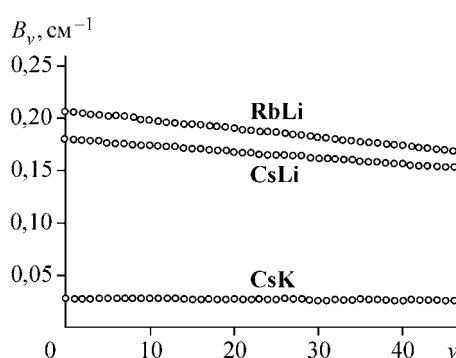


Рис. 2. Вращательные постоянные B_ν для основных электронных состояний молекул CsLi, RbLi и CsK, рассчитанные в данной работе на основе потенциальных кривых

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитанные колебательные энергии, вращательные и центробежные постоянные аппроксимированы функциями, параметры которых представляют собой спектроскопические постоянные:

$$E_\nu = \omega_e(\nu + 0,5) - \omega_e x_e(\nu + 0,5)^2 + \dots, \quad (8)$$

$$B_\nu = B_e - \alpha_e(\nu + 0,5) + \beta_e(\nu + 0,5)^2 + \dots, \quad (9)$$

$$D_\nu = D_e - \gamma_e(\nu + 0,5) + \delta_e(\nu + 0,5)^2 + \dots, \quad (10)$$

$$H_\nu = H_e - \xi_e(\nu + 0,5) + \epsilon_e(\nu + 0,5)^2 + \dots. \quad (11)$$

Найденные параметры функций (8) – (11) приведены в табл. 4. Центробежные постоянные D_e и H_e также были рассчитаны с использованием молекулярных постоянных из справочника [16]

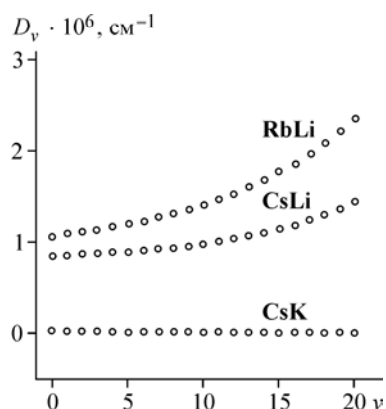


Рис. 3. Центробежные постоянные D_v для основных электронных состояний молекул CsLi, RbLi и CsK, рассчитанные в данной работе на основе потенциальных кривых

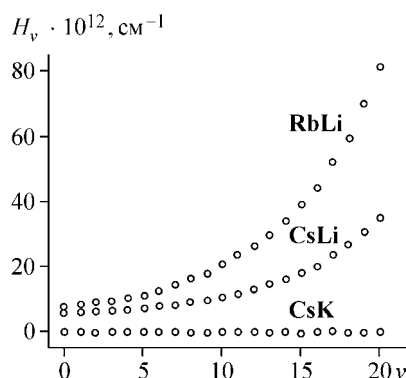


Рис. 4. Центробежные постоянные H_v для основных электронных состояний молекул CsLi, RbLi и CsK, рассчитанные в данной работе на основе потенциальных кривых

Т а б л и ц а 4

Результаты расчета спектроскопических постоянных (cm^{-1}) для основных электронных состояний CsLi, RbLi, CsK

Параметр	CsLi	RbLi	CsK
ω_e	168,822	185,731	66,9056
	168,821	185,755	66,9063
$\omega_e x_e$	0,5435	0,9107	0,1569
	0,5422	0,9117	0,1586
$\omega_e y_e$	-3,499(-3)	-7,601(-3)	-4,192(-4)
	-3,533(-3)	-7,564(-3)	-4,191(-4)
$\omega_e z_e$	-1,084(-4)	5,080(-7)	-8,645(-6)
	-1,082(-4)	-	-8,695(-6)
B_e	0,18187	0,20899	0,2933(-1)
	0,18185	0,20896	0,2932(-1)
α_e	6,234(-4)	8,574(-4)	6,489(-5)
	6,230(-4)	8,621(-4)	6,474(-5)
β_e	-1,394(-6)	-1,013(-6)	-1,022(-7)
	-	-	-
D_e	0,844(-6)	1,058(-6)	2,254(-8)
	0,844(-6)*	1,058(-6)*	2,252(-8)*
γ_e	-0,6099(-8)	-1,981(-8)	-1,604(-10)
	-	-	-
δ_e	6,557(-10)	8,831(-10)	4,926(-12)
	-	-	-
H_e	5,68(-12)	7,32(-12)	1,95(-14)
	5,76(-12)**	7,44(-12)**	2,01(-14)**
ξ_e	-2,53(-13)	-6,83(-13)	-9,72(-16)
	-	-	-
ε_e	-1,93(-14)	-4,27(-14)	-3,71(-17)
	-	-	-

П р и м е ч а н и е. Первая строчка — расчет на основе потенциальных кривых; вторая строчка — данные справочника [16]. В круглых скобках приведен десятичный порядок величины.

*Расчет по соотношению (12).

**Расчет по соотношению (13).

по соотношению Кратцера [22]

$$D_e = 4B_e^3 / \omega_e^2 \quad (12)$$

и соотношению Кэмбла и др. [23]

$$H_e = \frac{2D_e(12B_e^2 - \alpha_e\omega_e)}{3\omega_e^2} \quad (13)$$

Рассчитанные по соотношениям (12) и (13) центробежные постоянные приведены в табл. 4. Спектроскопические постоянные, рассчитанные с помощью потенциальных кривых, хорошо согласуются с данными справочника [16]. Так, например, для всех рассмотренных молекул различие в частотах колебания, полученных в данной работе и в справочнике, не превышает 0,01 %, во вращательных постоянных 0,03 %, для центробежных постоянных D_e 0,1 %, для H_e различие составляет 3 % для CsK и менее 2 % для CsLi и RbLi. Полученные в данной работе спектроскопические постоянные вполне удовлетворительно согласуются с результатами неэмпирических квантовохимических расчетов [24, 25]. Частоты колебаний ($\omega_e(\text{CsLi}) = 187,1 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e(\text{CsK}) = 69,21 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e(\text{RbLi}) = 194,0 \text{ см}^{-1}$) отличаются от полученных в данной работе (см. табл. 4) на 10, 3 и 4 % соответственно. Вращательные постоянные ($B_e(\text{CsLi}) = 0,1935 \text{ см}^{-1}$, $B_e(\text{CsK}) = 0,03094 \text{ см}^{-1}$, $B_e(\text{RbLi}) = 0,220 \text{ см}^{-1}$) на 6,5 и 5 %. Различия между центробежными постоянными, рассчитанными в [24] ($D_e(\text{CsLi}) = 0,8282 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, $D_e(\text{CsK}) = 2,474 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$) и полученными в данной работе составляют 2 и 9 % соответственно. Так как значение центробежной постоянной D_e для RbLi в работе [25] не приводится, был проведен расчет по соотношению (12): $D_e(\text{RbLi}) = 1,132 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Это значение отличается от полученного в данной работе на 6 %.

Как было отмечено, в литературе отсутствуют экспериментальные молекулярные постоянные для CsLi, RbLi и CsK. Поэтому построенные в данной работе в широкой области изменения межъядерного расстояния потенциальные кривые для основных электронных состояний этих молекул, а также рассчитанные на их основе спектроскопические постоянные могут найти практическое применение как для изучения электронного строения, так и при моделировании оптимальных условий фотоассоциативного получения сверххолодных гетероядерных молекул щелочных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson D.E., Eden I.G. // JOSA. – 1985. – 2, N 5. – P. 721 – 728.
2. Ветчинкин С.И., Уманский И.М. // Оптика и спектроскоп. – 1991. – 2, № 1. – С. 29 – 33.
3. Глушков А.В., Ефимов В.А., Гопченко Е.Д. и др. // Там же. – 1998. – 84, № 5. – С. 747 – 752.
4. Смирнов А.Д. // Там же. – 1996. – 81, № 3. – С. 390 – 396.
5. Смирнов А.Д. // Журн. физ. химии. – 2002. – 76, № 2. – С. 284 – 290.
6. Смирнов А.Д. // Оптика и спектроскоп. – 2002. – 93, № 5. – С. 739 – 742.
7. Смирнов А.Д. // Журн. физ. химии. – 2003. – 77, № 3. – С. 478 – 483.
8. Смирнов А.Д. // Журн. структур. химии. – 2003. – 44, № 5. – С. 828 – 834.
9. Смирнов А.Д. // Журн. физ. химии. – 1999. – 73, № 8. – С. 1404 – 1410.
10. Смирнов А.Д. // Там же. – 2000. – 74, № 7. – С. 1266 – 1272.
11. Смирнов А.Д. // Там же. – № 10. – С. 1823 – 1827.
12. Смирнов А.Д. // Оптика и спектроскоп. – 2000. – 89, № 2. – С. 223 – 227.
13. Смирнов А.Д. // Журн. физ. химии. – 2003. – 77, № 7. – С. 1245 – 1250.
14. Смирнов А.Д. // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2004. – № 1(12). – С. 72 – 85.
15. Смирнов А.Д. // Журн. прикл. спектроскоп. – 2005. – 72, № 2. – С. 176 – 180.
16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 4. Кн. 2. – М.: Наука, 1982.
17. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1980.
18. Смирнов А.Д. // Оптика и спектроскоп. – 1995. – 78, № 4. – С. 615 – 621.
19. Marinescu M., Sadeghpour H.R. // Phys. Rev. A. – 1999. – 59, N 1. – P. 390 – 404.
20. Hadinger Gisele, Hadinger Gerold, Magnier S., Aubert-Frecon M. // J. Mol. Spectroscop. – 1996. – 175. – P. 441 – 444.
21. Albritton D.L., Harrop W.J., Schmeltekopf A.L., Zare R.N. // Ibid. – 1973. – 46. – P. 25 – 36.
22. Kratzer A. // Z. Phys. – 1920. – 3. – P. 289 – 296.
23. Kemble E.C., Birge R.T., Colby W.F. et al. Molecular Spectra in Gases. – National Research Council, Washington, D. C., 1930. – P. 57.
24. Korek M, Allouche A.R., Fakhreddine K. et al. // Canad. J. Phys. – 2000. – 78. – P. 977 – 988.
25. Korek M, Allouche A.R., Kobeissi M. et al. // Chem. Phys. – 2000. – 256. – P. 1 – 6.