

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР  
МОЛЕКУЛЫ HD

В. А. Смирнов и Ю. Т. Мазуренко

В первом порядке теории возмущений с использованием адиабатических волновых функций молекулы водорода рассчитан постоянный дипольный момент молекулы HD. Результат хорошо согласуется с известными расчетами по неадиабатическим волновым функциям. Обоснована возможность наблюдения чисто вращательного спектра молекулы.

Изотопы молекулы водорода с разными ядрами имеют небольшой постоянный дипольный момент, который вызван несимметричным движением ядер относительно геометрического центра молекулы. Количественная оценка дипольного момента молекулы HD по вращательно-колебательным спектрам была сделана Блиндером [1]. Она дала величину  $5.67 \times 10^{-4} D$ . Более точный расчет содержится в работе Колоса и Вольевича [2]. Полученная ими величина больше  $15.4 \cdot 10^{-4} D$ . В этом расчете использованы неадиабатические волновые функции, что приводит к необходимости учета большого числа членов и значительным вычислительным трудностям. В настоящей работе приводятся результаты гораздо более простого подхода, позволяющего использовать в расчете адиабатические волновые функции.

Наиболее компактный вид оператор возмущения, связанный с различием масс ядер молекулы, принимает, если ввести как переменные векторы относительного расстояния между электронами  $r$  и ядрами  $R$ , вектор дипольного момента  $p$  и радиус-вектор центра тяжести. При этом для молекулы HD возмущение равно

$$V_1 = \frac{1}{2M} (\nabla_p \nabla_R), \quad (1)$$

где  $M$  — масса протона.

Невозмущенный гамильтониан инвариантен по отношению к инверсии дипольного момента  $p$ . Возмущение смешивает волновые функции с различной по отношению к инверсии симметрией и приводит к появлению небольшого постоянного дипольного момента. Для расчета дипольного момента в первом порядке теории возмущений естественно воспользоваться в качестве функций нулевого приближения адиабатическими волновыми функциями. Однако, такой расчет вызывает определенные трудности. Дело в том, что функции адиабатического приближения фактически не содержат в явном виде координат ядер. В адиабатическом приближении предполагается, что электроны мгновенно подстраиваются к движению ядер, и вращение и колебание описываются как движение молекулы в целом. Поэтому применение к адиабатическим функциям дифференциальных операторов требует большой осторожности. Можно значительно упростить задачу с помощью унитарного преобразования вида  $T = \exp \left[ i \frac{tr}{2M} (i \nabla_R, p) \right]$  [3, 4]. В преобразованном гамильтониане возмущение выглядит иначе

$$V_1 = - \frac{1}{4M} (\nabla_R V, p), \quad (2)$$

где  $V$  — потенциал взаимодействия электронов и ядер. В такой форме возмущение не содержит дифференциальных операторов и значительно удобнее для расчета. Более ясным становится и физический смысл возмущения. Очевидно, что речь идет об учете в недиагональных матричных элементах сил, возникающих при отклонении ядер и электронов от конфигураций, описываемых электронными волновыми функциями при закрепленных ядрах.

Отметим, что возмущение симметрично по отношению к отражению координат электронов в плоскости, содержащей ядра. Следовательно, к основному  $\Sigma_g^+$ -состоянию молекулы HD примешиваются возбужденные  $\Sigma_u^+$ -состояния. Волновые функции при этом вещественны, и постоянный дипольный момент равен

$$p_{00} = 2 \sum_n \frac{p_{0n} V_{n0}}{E_0 - E_n}, \quad (3)$$

где индекс «0» относится к нормальному состоянию молекулы, а суммирование проводится по всем возбужденным  $\Sigma_u^+$ -состояниям. Расчет производился двумя способами. Сначала был рассчитан только первый член суммы (3), связанный с примесью первого возбужденного  $1p\pi\Sigma$  электронного состояния. При этом, использовались простейшие электронные молекулярные функции Гайтлера—Лондона [5]. С другой стороны, так как энергия первого возбужденного состояния достаточно близка к потенциалу ионизации ( $\Delta E \approx 0.7 I$ ) можно, пренебрегая различиями энергетических знаменателей в формуле (3), оценить дипольный момент по формуле

$$p_{00} \approx \frac{2}{\Delta E} (pV)_{00}. \quad (4)$$

При этом, первая оценка дает нижнюю, а вторая — верхнюю границы для  $p_{00}$ . Оба способа, с точностью до следующего порядка дают для постоянного дипольного момента значение  $p_{00} = 14.4 \cdot 10^{-5} D$ , что хорошо согласуется с расчетом, проведенным в работе [2], хотя здесь использованы значительно более простые функции.

Наличие постоянного дипольного момента приводит к возможности оптических переходов между соседними вращательными уровнями молекулы HD с вероятностью спонтанного перехода  $w = 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (для перехода  $1-0$ ). Для сравнения напомним, что спонтанная вероятность такого же перехода в молекуле водорода составляет  $10^{-20} \text{ с}^{-1}$  [6].

Рассмотрим возможные экспериментальные проявления дипольного момента HD. Существование постоянного дипольного момента, в принципе, должно приводить к различию диэлектрической проницаемости HD и  $H_2$ . Величину этой разницы можно оценить при 300 К, как  $\Delta\epsilon/(\epsilon - 1) \approx 10^{-3}$ .

Более существенным образом дипольный момент должен проявляться в виде чисто вращательного спектра HD. Интегральный коэффициент поглощения (для перехода  $0-1$   $\lambda = 110$  мкм) равен (в расчете на одну молекулу)

$$\int \sigma_\nu d\nu = \frac{8\pi^3 \nu}{3hc} |p_{01}|^2 \frac{n_0 - n_1}{n}, \quad (5)$$

где  $|p_{01}|$  — матричный элемент дипольного перехода  $0-1$ ,  $n_0$ ,  $n_1$  — зависящие от температуры заселенности уровней  $J=0$  и  $J=1$ . При комнатной температуре из (5) следует  $\int \sigma_\nu d\nu \approx 2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ . Допплеровское уширение рассматриваемой линии составляет  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Величину ударного уширения можно принять той же, что и в колебательном спектре HD [7, 8], т. е.  $10^{-2} \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$ . Тогда, при 1 атм. сечение поглощения в центре линии составит  $\sigma_{\max} = 10^{-21} \text{ см}^2$ . Таким образом, при давлениях выше  $10^{-2} \text{ атм}$ . коэффициент поглощения  $\sigma_{\max} n$  приблизительно равен

$3 \cdot 10^{-2}$  см<sup>-1</sup>, т. е. вращательная линия HD вполне может быть зарегистрирована при толщине поглощающего слоя порядка десятков сантиметров.

Измерение вращательного спектра представляло бы большой интерес как экспериментальное подтверждение существования постоянного дипольного момента HD. Кроме того, на наш взгляд, представляет интерес рассмотреть возможность использования вращательного спектра HD для регистрации дейтерия в астрофизических объектах. Важность проблемы регистрации дейтерия в межзвездной среде и в атмосферах планет отмечена в работах [9, 10].

#### Литература

- [1] S. M. Blinder. J. Chem. Phys., 32, 105, 582, 1960; J. Chem. Phys., 35, 974, 1961.
- [2] W. Kolos, L. Wolniewicz. J. Chem. Phys., 45, 944, 1966.
- [3] J. Fiutak. Canad. J. Phys., 41, 12, 1963.
- [4] В. А. Смирнов. Опт. и спектр., 37, 407, 1974.
- [5] Г. Бете. Квантовая механика простейших систем. ОНТИ, М., 1935.
- [6] В. А. Смирнов. Опт. и спектр., 21, 247, 1966.
- [7] A. R. W. McKellar. Canad. J. Phys., 52, 1144, 1974.
- [8] J. Bejar, H. P. Gesh. Canad. J. Phys., 52, 1669, 1974.
- [9] G. Herzberg. Trans. Roy. Soc. Canada, 5, 3, 1967.
- [10] J. F. Brake. Proc. Roy. Soc. London, A340, 457, 1974.

Поступило в Редакцию 15 сентября 1975 г.