

XÁC ĐỊNH THỂ NĂNG CỦA PHÂN TỬ NALi Ở TRẠNG THÁI ĐIỆN TỬ $3^1\Pi$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỀU LOẠN NGƯỢC

Nguyen Tien Dung, Dinh Xuan Khoa, Nguyen Huy Bang

Đại học Vinh, 182 Lê Duẩn - Thành Phố Vinh - tỉnh Nghệ An

Email: bangvinhuni@gmail.com

Tóm tắt. Trong gần đúng Born - Oppenheimer, thể năng của phân tử NaLi ở trạng thái $3^1\Pi$ được xác định theo phương pháp nhiễu loạn ngược. Toàn bộ 360 vạch phổ với độ bất định 0.1 cm^{-1} được sử dụng làm các giá trị “chuẩn” để tính bổ chính nhiễu loạn cho đường thể năng đã được xác định theo phương pháp Rydberg-Klein-Rees trong công trình trước đây. Kết quả, đường thể năng sau khi bổ chính có độ tin cậy ứng với độ lệch chuẩn trung bình $\sigma = 0.49$ trong miền chiếm 43% của toàn bộ độ cao thể năng.

I. GIỚI THIỆU

Trong phổ học phân tử hai nguyên tử, mỗi trạng thái điện tử được đặc trưng bởi một đường thể năng tương tác giữa hai nguyên tử. Khi biết được tập hợp các đường thể năng này thì tần số, cường độ phổ của các dịch chuyển giữa các trạng thái điện tử (bao gồm cả các dịch chuyển dao động và dịch chuyển quay của phân tử) và năng lượng phân ly có thể được xác định một cách dễ dàng. Cường độ dịch chuyển phổ cho biết thông tin về mô men lưỡng cực điện, do đó cho phép xác định các tính chất điện của phân tử. Biết đường thể năng cho còn phép xác định được những miền khoảng cách giữa các nguyên tử mà ở đó kết hóa học hoặc liên kết Van de Waals đóng vai trò chủ yếu. Ngoài ra, dựa vào tập hợp các đường thể năng thì các “kênh” dịch chuyển (đặc biệt là dịch chuyển không bức xạ) trong phân tử có thể được xác định. Gần đây, sự ra đời của kỹ thuật làm lạnh nguyên tử bằng laser đã mở ra hướng mới về tạo phân tử lạnh và nghiên cứu va chạm giữa các nguyên tử ở nhiệt độ thấp. Khi đó, thể năng là một trong các thông số quan trọng để thiết lập các thông số thực nghiệm. Vì vậy, việc xác định chính xác đường thể năng ở các trạng thái điện tử trong phân tử vừa mang tính cơ bản và mang tính thời sự trong các nghiên cứu phổ học phân tử.

Trong lịch sử phát triển của phổ học phân tử, có nhiều phương pháp xác định thể năng phân tử từ các số liệu phổ thực nghiệm. Trước đây, phương pháp Rydberg-Klein-Rees [1] (viết tắt là RKR) dựa trên lý thuyết chuẩn cổ điển thường được các nhà phổ học sử dụng. Ưu điểm của phương pháp này là thể năng được xác định tại các điểm quay đầu (turning point) nên dễ đoán nhận được các đặc trưng phổ của phân tử ở các trạng thái dao động. Ngoài ra, thể năng của phân tử cũng có thể được biểu diễn theo các hàm giải tích (thể Morse, thể Lennard-Jones, v.v). Tuy nhiên, với sự phát triển của các kỹ thuật phổ laser phân giải cao thì sự xác định thể năng của phân tử theo các cách truyền thống như vậy là chưa đủ độ chính xác. Hiện nay, có hai phương pháp xác định đường thể năng được sử dụng phổ biến. Phương pháp thứ nhất là xác định thể năng dưới dạng số dùng lý thuyết nhiễu loạn ngược [2]. Mặc dù phương pháp này xác định thể năng theo tập hợp các điểm tương ứng với các giá trị khác nhau của khoảng cách giữa hai nguyên tử nhưng có ưu điểm là áp dụng được cho tất cả các trạng thái điện tử ứng với thể năng dạng kỳ dị hoặc không kỳ dị (có dạng hàm Morse). Phương pháp thứ hai là fit trực tiếp thể năng có dạng là hàm giải tích nào đó với số liệu thực nghiệm [3] (DPOTFIT). Phương pháp này có ưu điểm là thể năng được xác định tương đối gọn theo một hàm giải tích và có thể ngoại suy cho cả miền không có số liệu thực nghiệm. Tuy nhiên, phương pháp này thường chỉ áp dụng được cho các trạng thái điện tử có dạng thể năng không kỳ dị.

Sự ra đời của kỹ thuật tạo phân tử lạnh từ các nguyên tử lạnh trong thời gian gần đây đã đưa các phân tử kim loại kiềm dị chất như NaLi thành những đối tượng được quan tâm đặc biệt do chúng tồn tại mô men lưỡng cực điện vĩnh cửu. Tuy nhiên, loại phân tử dị chất dị chất này thường rất khó nghiên cứu thực nghiệm ở trạng thái hơi bởi xen phủ phổ của các phân tử đồng chất hợp thành. Ngoài ra, các mức năng lượng dao động quay nằm rất gần nhau nên với cùng một bước sóng kích thích cũng có thể tạo ra nhiều dịch chuyển phổ. Gần đây, vấn đề xen phủ phổ đối với NaLi đã được nhóm nghiên cứu ở Warsaw [4] giải quyết bằng cách sử dụng kỹ thuật phổ laser đánh dấu phân cực và đã quan sát được nhiều trạng thái điện tử khác nhau. Đặc biệt, với trạng thái $3^1\Pi$ các tác giả đã dẫn ra được các hằng số phân tử và đường thế năng RKR [4]. Đường thế năng RKR đã cho biết đặc trưng phổ của trạng thái nghiên cứu và đã được sử dụng làm tiêu chí đánh giá độ tin cậy của hai công trình lý thuyết đã công bố trong thời gian gần đây [5,6]. Mặc dầu vậy, do NaLi là phân tử nhẹ nhất trong họ các phân tử kim loại kiềm dị chất nên đường thế năng RKR xác định trong [4] không thể mô tả chính xác toàn bộ số liệu. Điều này có thể thấy rõ khi so sánh với số liệu thực nghiệm với trị riêng của phương trình Schrodinger ứng thế RKR đã dẫn đến độ lệch chuẩn trung bình là $\sigma = 3.6$.

Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp nhiễu loạn ngược để xác định chính xác đường thế năng của trạng thái 3Π của NaLi. Trong các chu trình giải lập của phương pháp nhiễu loạn ngược, thế năng ban đầu có thể chọn là một thế năng gần đúng nào đó (thế *ab initio*, thế Morse, RKR, v.v) nên để tiện lợi chúng tôi chọn thế RKR được xác định trong [4]. Ở đây, phương trình Schrodinger được giải bằng phương pháp Numerov-Cooley [7], còn nội suy thế năng tại các điểm lưới được thực hiện bằng cách sử dụng hàm spline bậc 3. Trong mỗi chu trình giải lập, các hệ số khai triển trong hàm spline bậc 3 được xác định bằng cách fit số liệu thực nghiệm với các trị riêng trong gần đúng bình phương tối thiểu [8].

II. LÝ THUYẾT NHIỄU LOẠN NGƯỢC

Trong gần đúng Born-Oppenheimer, trạng thái điện tử của phân tử có thể được biểu diễn theo phương trình Schrödinger bán kính

$$\hat{H} \chi_{v,J}(R) = E_{v,J} \chi_{v,J}(R) \quad (1)$$

với \hat{H} là Hamiltonian được cho bởi

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} [J(J+1) - \Lambda^2] + \delta q [J(J+1) - \Lambda^2] + U(R) \quad (2)$$

Ở đây, Λ là hình chiếu của mô men góc toàn của các điện tử lên đường thẳng nối hai hạt nhân ($\Lambda = 0, 1, 2 \dots$); R là khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử; μ là khối lượng rút gọn của phân tử; v và J tương ứng là số lượng tử giao động và số lượng tử quay của phân tử; $U(R)$ là thế năng của phân tử, q hệ số liên kết lambda giữa các trạng thái quay, $\delta = 0$ hoặc 1 đối với các trạng thái quay có tính chẵn lẻ e hoặc f .

Theo lý thuyết nhiễu loạn ngược [2], giả sử thế năng tương tác của hệ trong gần đúng cấp không là $U^{(0)}(R)$, khi đó Hamintonian trong phép gần đúng này $\hat{H}^{(0)}$ của hệ

$$\hat{H}^{(0)} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} [J(J+1) - \Lambda^2] + \delta q^{(0)} [J(J+1) - \Lambda^2] + U^{(0)}(R) \quad (3)$$

sẽ tương ứng với các trị riêng cấp không $\{E_{v,J}^{(0)}\}$. Nếu tập hợp giá trị riêng $\{E_{v,J}^{(0)}\}$ được tính theo (1) với Hamintonian $\hat{H}^{(0)}$ lệch với tập các giá trị thực nghiệm $\{E_{v,J}^{(m)}\}$ thì chúng ta thực hiện tìm bổ chính cấp một $\Delta\hat{H}^{(1)}$ cho $\hat{H}^{(0)}$ sao cho Hamiltonian toàn phần

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \Delta\hat{H}^{(1)} \quad (4)$$

Trong biểu thức (4), bổ chính $\Delta\hat{H}^{(1)}$ được tìm sao cho trị tập hợp trị riêng $\{E_{v,J}\}$ thu được khi giải phương trình (1) đối với \hat{H} sẽ gần với các giá trị thực nghiệm hơn so với tập hợp trị riêng $\{E_{v,J}^{(o)}\}$ thu được trong gần đúng cấp 0.

Theo lý thuyết gần đúng đoạn nhiệt, sự không phù hợp giữa trị riêng khi giải phương trình Schrödinger với giá trị thực nghiệm là do một số tương tác (còn gọi là tương tác không đoạn nhiệt) đã bị bỏ qua trong phép gần đúng Born- Oppenheimer. Vì vậy, từ biểu thức (3) ta có thể biểu diễn $\Delta\hat{H}^{(1)}$ bởi

$$\Delta\hat{H}^{(1)} = \Delta U(R) + \Delta q \tag{5}$$

với $\Delta U(R)$ và Δq tương ứng là bổ chính cho hàm thế năng $U^{(o)}(R)$ và hệ số liên kết λq .

Như vậy, sau một chu trình tìm bổ chính, hàm thế năng và hệ số liên kết lambda mới của phân tử tương ứng là:

$$U(R) = U^{(o)}(R) + \Delta U(R) \tag{6}$$

$$q = q^{(o)} + \Delta q \tag{7}$$

Trong thực tế, sau khi thực hiện các tính toán theo (6) và (7) thì hàm thế năng $U(R)$ và hệ số liên kết lambda Δq tiếp tục được xem như là các gần đúng cấp không và tiếp tục thực hiện chu trình tìm bổ chính. Chu trình sẽ được kết thúc khi độ lệch giữa tập hợp các trị riêng ứng với hàm thế năng mới với các giá trị thực nghiệm hội tụ tới một giá trị nào đó (thường là độ bất định của phép đo). Ngoài ra, vì thế năng ban đầu $U^{(o)}(R)$ thường được xác định dưới dạng số (ví dụ thế RKR) nên để tính bổ chính theo (6) thì cần phải nội suy thế năng tại các điểm lưới để tính bằng số phương trình Schrödinger (1). Trong công trình này, chúng tôi sử dụng hàm spline bậc 3 để nội suy thế năng và bổ chính của nó tại các điểm lưới. Sự lựa chọn hàm spline bậc 3 ở đây tiện lợi hơn nhiều so với cách sử dụng cách sử dụng các đa thức trực giao trước đây [2] bởi nó không phụ thuộc vào số đa thức được lựa chọn trong phép nội suy.

III. ÁP DỤNG CHO TRẠNG THÁI $3^1\Pi$ CỦA NALi

Với trạng thái $3^1\Pi$ của NaLi, chúng tôi chọn thế năng ban đầu $U^{(o)}(R)$ là thế RKR được xác định trong [4] cùng với hệ số liên kết lambda $q^{(o)} = 0.388 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ phục vụ cho chu trình tính các bổ chính theo (6) và (7). Tuy nhiên, vì thế năng RKR chỉ được xác định theo 18 cặp điểm quay đầu (tương ứng với $v = 0$ đến $v = 17$) nên chúng tôi đã ngoại suy đường thế năng này ra hai phía đến giá trị $R = 2.0$ và $R = 6.0$ Å để đảm bảo điều kiện biên khi giải phương trình Schrödinger bán kính. Phần ngoại suy được xác định theo mô hình thế năng Hulbert - Hirschfelder [9]. Sau đó, toàn bộ thế năng ban đầu này được nội suy để xác định theo lưới 0.1 Å đối với biên số R . Toàn bộ số sóng của 360 vạch phổ xác định trong [4] được biến đổi thành các số hạng phổ $\{E_{v,J}^m\}$ của trạng thái $3^1\Pi$ bằng cách cộng thêm năng lượng tương ứng của mức dưới. Ở đây, năng lượng của mức dưới trong các dịch chuyển phổ được tính theo các hằng số phân tử định trong công trình [10].

Trong khi tính toán, các bổ chính được tính theo gần đúng bình phương tối thiểu dựa theo hai tiêu chí sau đây:

1. Độ lệch chuẩn trung bình σ của tập hợp các số hạng phổ:

$$\sigma = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{E_{v,J}^m(i) - E_{v,J}^n(i)}{\Delta u(i)} \right]^2 \right)^{\frac{1}{2}} \leq 1,$$

trong đó N là số các số hạng phổ, $\Delta u(i) = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ là độ bất định của giá trị thực nghiệm đối với tất cả các phép đo [4]; $E_{v,J}^m(i)$ và $E_{v,J}^u(i)$ tương ứng là số hạng phổ đo được và tính toán của trạng thái thứ i .

- Trong mỗi phép đo, độ lệch giữa số hạng phổ thực nghiệm và số hạng phổ được tính toán phải nhỏ hơn độ bất định của phép đo (0.1 cm^{-1}), nghĩa là

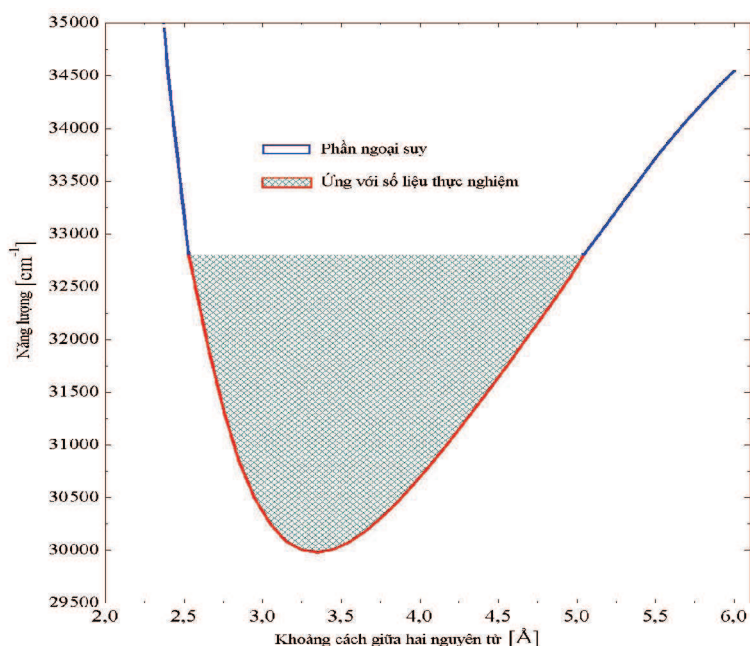
$$E_{v,J}^m(i) - E_{v,J}^u(i) \leq 0.1 \text{ cm}^{-1}.$$

Sau vài chu trình tính bổ chính nhiều loạn theo (6) và (7), độ lệch giữa các hạng phổ thực nghiệm với giá trị tương ứng tính theo phương trình (1) nhỏ hơn độ bất định của phép đo (0.1 cm^{-1}) nên chu trình được hoàn thành. Đường thế năng mới này cho phép xác định các số hạng phổ thực nghiệm với độ lệch chuẩn trung bình $\sigma = 0.49$. Chi tiết của thế năng cùng với hệ số liên kết lambda được trình bày như trên bảng 1.

Bảng 1: Đường thế năng và hệ số q được xác định bằng phương pháp nhiễu loạn ngược

R [Å]	U [cm^{-1}]	R [Å]	U [cm^{-1}]	R [Å]	U [cm^{-1}]
2.0	41701.59	3.4	29990.45	4.8	32265.03
2.1	39324.15	3.5	30039.58	4.9	32467.27
2.2	37272.36	3.6	30124.87	5.0	32717.70
2.3	35650.80	3.7	30238.89	5.1	32840.68
2.4	34268.13	3.8	30374.63	5.2	33056.24
2.5	33241.70	3.9	30528.33	5.3	33249.29
2.6	32323.26	4.0	30695.24	5.4	33431.70
2.7	31617.540852	4.1	30872.78	5.5	33608.65
2.8	31065.943718	4.2	31057.39	5.6	33857.45
2.9	30653.441615	4.3	31248.61	5.7	34050.27
3.0	30355.701417	4.4	31444.24	5.8	34243.45
3.1	30156.495158	4.5	31643.63	5.9	34437.20
3.2	30036.700949	4.6	31846.96	6.0	34632.06
3.3	29986.654561	4.7	32053.418937	$q = 0.382 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	
$\sigma = 0.49$					

Đường thế năng thu được có dạng như trên hình 1. Ở đây, miền được tô đậm là chỉ phần thế năng tương ứng với trường số liệu thực nghiệm, miền còn lại tương ứng với phần ngoại suy để đảm bảo điều kiện biên khi giải phương trình Schrodinger bán kính. Sử dụng số liệu phổ trong công trình [4] chúng tôi đã xác định được miền thế năng được bao phủ bởi trường số liệu thực nghiệm (tức là miền tin cậy ứng với độ lệch chuẩn $\sigma = 0.49$) chiếm 43% độ cao của đường thế năng (tính từ đáy đến giới hạn phân ly).



Hình 1. Đường thế năng của NaLi ở trạng thái $3^1\Pi$ xác định theo phương pháp nhiễu loạn ngược.

IV. KẾT LUẬN

Trong công trình này, sử dụng phương pháp nhiễu loạn ngược chúng tôi đã xác định chính xác đường thế năng của phân tử NaLi ở trạng thái điện tử $3^1\Pi$. Đường thế năng này mô tả rất tốt trường số liệu thực nghiệm (với độ bất định 0.1 cm^{-1} và độ lệch chuẩn trung bình $\sigma = 0.49$). Mặc dù miền tin cậy của đường thế năng chỉ chiếm 43% độ cao toàn đường thế năng nhưng các thông tin trong miền này là rất quan trọng để đánh giá sự thay đổi của lực liên kết hóa học theo khoảng cách giữa hai nguyên tử. Ngoài ra, với đường thế năng thu được, ta có thể tính chính xác hơn các dịch chuyển phổ dao động theo nguyên lý Franck-Condon.

Về mặt phương pháp luận, khi gần đúng Born-Oppenheimer bị phá vỡ thì cần phải thêm các số hạng không đoạn nhiệt (non-adiabatic terms) vào phương trình Schrodinger bán kính (1) ÷ (2). Tuy nhiên, bằng phương pháp nhiễu loạn ngược ta vẫn có thể mô tả trạng thái của phân tử theo các phương trình (1) ÷ (2) nhưng đường thế năng lúc này đã bao hàm cả những phần do tương tác không đoạn nhiệt giữa các trạng thái lân cận. Thế năng thu được trong trường hợp này có thể có dạng kỳ dị. Vì vậy, phương pháp nhiễu loạn ngược rất có ích cả khi gần đúng Born-Oppenheimer bị phá vỡ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. L. G. Rees, *Proc. Roy. Soc. (London)* **59** (1947) 998.
- [2] W.M. Kosman and J. Hinze, *J. Mol. Spectr.*, **56** (1975) 93.
- [3] R. J. Leroy and J. V. Kranendonk, *J. Chem. Phys.*, **61** (1974) 4750.
- [4] Nguyen Huy Bang, and P. Kowalczyk et al. ,*Chem. Phys. Lett*, **440** (2007) 199.
- [5] N. Mabrouk and H. Berriche, et al. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** (2008) 155101.
- [6] I. D. Petsalakis, D. Tzeli, and G. Theodorakopoulos, et al. *J. Chem. Phys.*, **129**, 054306 (2008).
- [7] J. W Cooley, et al., *Math Comput.* **15** (1961) 363.
- [8] A. Pashov, W. Jastrzębski, and P. Kowalczyk, et al., *Comp. Phys. Comm* **128** (2000) 622.
- [9] H. Hulbert and J. Hirschfelder: *J. Chem. Phys.* **9** (1941) **61**.
- [10] C.E. Fellows, et al, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 5855