

РАСЧЕТЫ ФАКТОРОВ ФРАНКА—КОНДОНА С ВОЛНОВЫМИ ФУНКЦИЯМИ ПЕШЛЯ—ТЕЛЛЕРА

II. ВЕРОЯТНОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМАХ ПОЛОС $C^2\Sigma-X^2\Sigma$ И $D^1\Delta-A^1\Pi$ МОЛЕКУЛ RhC И MgO

О. П. Шадрин и Н. И. Журнов

Предлагается приближенный метод непрерывного представления колебательных волновых функций ангармонического осциллятора Пешля—Теллера через полиномы Эрмита. Рассчитаны q -факторы и r -центроиды для некоторых колебательных переходов в системах полос $C^2\Sigma-X^2\Sigma$ и $D^1\Delta-A^1\Pi$ молекул RhC и MgO .

Волновые функции осциллятора Пешля—Теллера, полученные нами в работе [1] и оказавшиеся весьма удобными для исследования интенсивностей линий в ИК спектрах двухатомных молекул [3], к сожалению, менее приспособлены для вычисления вероятностей переходов в электронно-колебательных спектрах. В этом отношении они мало чем отличаются от морзевских волновых функций: при расчетах интегралов перекрытия с указанными волновыми функциями с ростом суммы квантовых чисел ($v'+v''$) очень быстро теряется точность, так как число исчезающих при расчете значащих цифр значительно превышает значность ЭВМ.

В работе [1] указывалось на то, что при расчетах факторов Франка—Кондона и r -центроид для электронно-колебательных переходов в двухатомных молекулах волновые функции Пешля—Теллера могут оказаться более предпочтительными, чем морзевские волновые функции. Поэтому в настоящей статье мы вновь обращаемся к обобщенному методу ВКБ для получения удобного приближенного представления волновых функций Пешля—Теллера через полиномы Эрмита.

Если все энергетические параметры измерять в единицах $\hbar^2/2\mu\text{Å}^2$, а расстояния в ангстремах, то потенциал Пешля—Теллера можно записать в виде

$$u_{\text{пт}}(r) = D_e + \frac{M}{\left(\text{sh} \frac{\alpha_e r}{2}\right)^2} - \frac{N}{\left(\text{ch} \frac{\alpha_e r}{2}\right)^2}, \quad (1)$$

где

$$\left. \begin{aligned} M &= D_e [\text{sh}(\alpha_e r_e)/2]^4, \quad N = D_e [\text{ch}(\alpha_e r_e)/2]^4, \\ D_e &= \omega_e^2 \alpha_e^2 / 4 (\omega_e x_e)^2, \quad \alpha_e = \sqrt{q (\omega_e x_e)} \text{ Å}, \quad q = 4\pi\mu c / \hbar, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

При этом волновое уравнение для колебательных состояний молекулы принимает вид

$$\psi''_v + [E_v - U_{\text{пт}}(r)] \psi_v = 0. \quad (3)$$

Построим решения уравнения (3), соответствующие нулевому приближению обобщенного метода ВКБ. В качестве эталонного уравнения выберем волновое уравнение для гармонического осциллятора.

$$\frac{d^2 \varphi_0}{ds^2} + (2v + 1 - s^2) \varphi_0 = 0, \quad (4)$$

точные решения которого имеют вид

$$\varphi_v = N_v^* \exp\left(-\frac{s^2}{2}\right) H_v(s), \quad N_v^* = (2^v v! \sqrt{\pi})^{-1/2}, \quad (5)$$

где $H_v(r)$ — полиномы Эрмита.

Приближенные решения уравнения (3) можно записать в виде

$$\psi_v = N_v (s')^{-1/2} \exp\left(-\frac{s^2}{2}\right) H_v(s), \quad (6)$$

где

$$N_v = \sqrt{\frac{\alpha_v (D_e - E_v)^{1/2}}{2^v v! \sqrt{\pi}}}, \quad s' = \sqrt{\frac{E_v - U_{\text{п.т.}}(r)}{2v + 1 - s^2}}, \quad (7)$$

а функция $s(r)$ определяется из уравнения

$$\int_{r_1}^r \sqrt{E_v - U_{\text{п.т.}}(r)} dr = \int_{s_1}^s \sqrt{2v + 2 - s^2} ds. \quad (8)$$

Колебательные уровни энергии E_v находятся из условия квантования

$$\int_{r_1}^{r_2} \sqrt{E_v - U_{\text{п.т.}}(r)} dr = \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{2v + 1 - s^2} ds, \quad (9)$$

где $r_{1,2}$ и $s_{1,2}$ — корни соответствующих подынтегральных функций, определяемые формулами

$$r_{1,2} = \frac{1}{\alpha_e} \ln \frac{1 + \sqrt{x_{1,2}}}{1 - \sqrt{x_{1,2}}}, \quad s_{1,2} = \mp \sqrt{2v + 1}, \quad (10)$$

причем

$$x_{1,2} = \frac{A_v \mp \sqrt{|A_v^2 - MN|}}{N}, \quad A_v = \frac{1}{2} (M + N + E_v - D_e). \quad (11)$$

Уровни энергии осциллятора Пешля—Теллера (1), определяемые из условия (9), оказываются равными

$$E_v = 2\alpha_e \sqrt{D_e} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \quad v = 0, 1, 2, \dots, \quad (12)$$

они совпадают с точными значениями колебательных уровней энергии осциллятора Морзе с заданными r_e , α_e и D_e и лишь незначительно отличаются от точных значений колебательных уровней осциллятора Пешля—Теллера, определяемых формулой (18) из [1].

Выполняя в (8) несложное интегрирование, находим уравнения для вычисления функции $s(r)$ в явном виде

а) при $r_1 \leq r \leq r_2$ и $s_1 \leq s \leq s_2$

$$\begin{aligned} s \sqrt{|2v + 1 - s^2|} + (2v + 1) \arcsin \frac{s}{\sqrt{2v + 1}} &= \frac{2}{\alpha_e} \left[\sqrt{D_e - E_v} \times \right. \\ &\times \arcsin \frac{(A_v - N)x + A_v - M}{(1 - x)\sqrt{|A_v^2 - MN|}} - \sqrt{M} \arcsin \frac{A_v x - M}{x\sqrt{|A_v^2 - MN|}} - \\ &\left. - \sqrt{N} \arcsin \frac{A_v - Nx}{\sqrt{|A_v^2 - MN|}} \right], \quad (13) \end{aligned}$$

где $x = \text{th}^2(\alpha_e r/2)$;

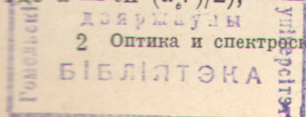


Таблица 1
 Факторы Франка—Кондона и r -центроиды для полосы $C^2\Sigma - X^2\Sigma$ молекулы CN^+

| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 0 | 0.39056 | 0.39744 | 0.16494 | 89372 (-1) | 66087 (-2) | 80520 (-3) | 10433 (-3) | 10632 (-4) |
| | 1.6480 | 1.6908 | 1.7403 | 1.7931 | 1.8427 | 1.8856 | 1.9245 | 1.9621 |
| 1 | 0.31271 | 20394 (-3) | 0.24322 | 0.28238 | 0.32243 | 31805 (-1) | 61000 (-2) | 95192 (-3) |
| | 1.6108 | 1.8907 | 1.6994 | 1.7460 | 1.7973 | 1.8400 | 1.8888 | 1.9277 |
| 2 | 0.16405 | 0.12049 | 0.10572 | 40785 (-1) | 0.25167 | 920714 | 82982 (-1) | 22351 (-1) |
| | 1.5788 | 1.6261 | 1.6521 | 1.7126 | 1.7629 | 1.8021 | 1.8500 | 1.8924 |
| 3 | 0.074396 | 0.16915 | 13992 (-2) | 0.17105 | 94190 (-2) | 0.11836 | 0.23150 | 0.14845 |
| | 1.5521 | 1.5910 | 1.7377 | 1.6667 | 1.6901 | 1.7587 | 1.8074 | 1.8547 |
| 4 | 32299 (-1) | 0.13066 | 65063 (-1) | 46633 (-1) | 94178 (-1) | 94807 (-1) | 12562 (-1) | 1.06879 |
| | 1.5302 | 1.5628 | 1.6095 | 1.6181 | 1.6817 | 1.7176 | 1.7621 | 1.8129 |
| 5 | 14028 (-1) | 80962 (-1) | 0.10644 | 98415 (-3) | 0.11300 | 80795 (-2) | 0.14171 | 15660 (-1) |
| | 1.5124 | 1.5396 | 1.5765 | 1.7381 | 1.6398 | 1.7153 | 1.7293 | 1.7827 |
| 6 | 62418 (-2) | 45624 (-1) | 0.10002 | 36759 (-1) | 29602 (-1) | 92008 (-1) | 19372 (-1) | 87434 (-1) |
| | 1.4981 | 1.5204 | 1.5514 | 1.5989 | 1.5926 | 1.6579 | 1.6785 | 1.7404 |
| 7 | 28537 (-2) | 24813 (-1) | 74995 (-1) | 68606 (-1) | 69091 (-4) | 81706 (-1) | 22232 (-1) | 84439 (-1) |
| | 1.4860 | 1.5047 | 1.5309 | 1.5670 | 2.1288 | 1.6195 | 1.6845 | 1.7023 |

Примечание. Первая строка — факторы Франка—Кондона, при этом $32299 (-1) = 0.032299$; вторая строка — r -центроиды.

Таблица 2
 Факторы Франка—Кондона и r -центроиды для полосы $D^1\Delta - A^1\Pi$ молекулы MgO

| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 0 | 0.99401 | 58227 (-2) | 20817 (-3) | | | | | |
| | 1.8698 | 2.5636 | 2.0929 | | | | | |
| 1 | 60168 (-2) | 0.97758 | 15608 (-1) | 75714 (-3) | | | | |
| | 1.2149 | 1.8830 | 2.4886 | 2.1489 | | | | |
| 2 | 20750 (-4) | 16572 (-1) | 0.95138 | 30087 (-1) | 18459 (-2) | | | |
| | 3.9141 | 1.3336 | 1.8962 | 2.4353 | 2.1957 | | | |
| 3 | | 20463 (-4) | 32770 (-1) | 0.91361 | 49709 (-1) | 37572 (-2) | 17856 (-3) | |
| | | 4.1471 | 1.4273 | 1.9093 | 2.3969 | 2.2343 | 2.4324 | |
| 4 | | | 61136 (-6) | 55505 (-1) | 0.86267 | 74539 (-1) | 68612 (-2) | 40347 (-3) |
| | | | 3.6668 | 1.5040 | 1.9220 | 2.3693 | 2.2662 | 2.4296 |
| 5 | | | | 55272 (-4) | 85287 (-2) | 0.79794 | 0.10422 | 11618 (-1) |
| | | | | 3.1640 | 1.5685 | 2.3496 | 2.3496 | 2.2927 |
| 6 | | | | | | 1.9344 | 0.71944 | 0.13780 |
| | | | | | | 0.12209 | 1.9461 | 2.3357 |
| | | | | | | 1.6242 | 0.16496 | 0.62844 |
| | | | | | | 16046 (-2) | 1.6730 | 1.9568 |
| | | | | | | 0.40832 | | |

б) при $0 \leq r \leq r_1$, $r_2 \leq r \leq \infty$ и $-\infty \leq s \leq s_1$, $s_2 \leq s \leq \infty$,

$$s \sqrt{s^2 - 2v - 1} - (2v + 1) \ln |s + \sqrt{s^2 - 2v - 1}| = \frac{2}{\alpha_e} \left[\sqrt{D_e - E_v} \times \right. \\ \times \ln \left| \frac{\sqrt{(D_e - E_v)(Nx^2 - 2A_v x + M)} + (N - A_v)x + M - A_v}{1 - x} \right| - \sqrt{M} \times \\ \times \ln \left| \frac{\sqrt{M(Nx^2 - 2A_v x + M)} + M - A_v x}{x} \right| - \sqrt{N} \times \\ \left. \times \ln |\sqrt{N(Nx^2 - 2A_v x + M)} + Nx - A_v| - C_v \right]; \quad (14)$$

$$C_v = (2v + 1) \ln \sqrt{2v + 1} + (\sqrt{D_e - E_v} - \sqrt{N} - \sqrt{M}) \ln \sqrt{|A_v^2 - MN|}. \quad (15)$$

Наибольшую трудность при вычислении приближенных волновых функций (6) представляет расчет функции преобразования. С этой целью для каждой точки r приходится находить решение трансцендентного уравнения (13) или (14). Указанную часть наиболее трудоемких расчетов можно значительно упростить, заменив точную функцию $s(r)$ некоторым аппроксимирующим выражением [2]

$$s(r) = \begin{cases} A_0 + A_1 r + A_2 r^2 + A_3 r^3 & \text{для } r \leq r_e, \\ B_0 + B_1 r + B_2 r^2 + B_3 r^3 & \text{для } r > r_e. \end{cases} \quad (16)$$

Коэффициенты A_i и B_i определяются так, чтобы выполнялись условия

$$\left. \begin{aligned} s(r_1) = s_1, \quad s(r_2) = s_2, \quad s(r_3) = s_3, \quad s(r_4) = s_4, \\ s(r_5) = s_5, \quad s(r_6) = s_6, \quad s(r_7) = s_7, \quad s(r_8) = s_8, \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

здесь $r_{2,7}$ — поворотные точки, определяемые из (10),

$$\left. \begin{aligned} r_{1,8} = r_{2,7} \mp \Delta, \quad \Delta = 0.2 \div 0.3, \\ r_{3,5} = (r_e + r_2)/2, \quad r_{4,6} = (r_e + r_7/2). \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Значения $s_{2,7}$ определяются из (10), $s_{1,8}$ вычисляются из уравнения (14), а значения $s_{3,5}$ и $s_{4,6}$ — из уравнения (13).

Для основного состояния молекулы AlO аппроксимирующее выражение (16) сравнивалось с точной функцией преобразования $s(r)$, рассчитанной по формулам (13), (14). Сравнение показало, что аппроксимирующее выражение (16) приводит к значениям, на 4–5 знаков совпадающим с истинными и, следовательно, вполне пригодным для расчетов относительных интенсивностей.

Для вычисления факторов Франка—Кондона можно воспользоваться формулами (4)–(7) работы [6], в которых следует заменить преобразующую функцию $s(r)$ выражением (16). Методику расчета q -факторов можно использовать и для вычисления r -центроид. В нашей работе выполнен расчет факторов Франка—Кондона и r -центроид для полос $C^2\Sigma - X^2\Sigma$ молекулы RhC и $D^1\Delta - A^1\Pi$ молекулы MgO. При расчете использованы молекулярные константы из работ [4, 5]. Результаты вычислений представлены в табл. 1 и 2.

Литература

- [1] Н. И. Жирнов, О. П. Шадрин. *Опт. и спектр.*, 24, 890, 1968.
- [2] М. И. Петрашень. *Уч. зап. ЛГУ, сер. физ.*, 7, 59, 1949.
- [3] K. L. Bell. *J. Phys.*, 3B, 1426, 1970.
- [4] S. Trajmar, G. E. Ewing. *Astroph. J.*, 142, 77, 1965.
- [5] A. Lagerqvist, R. Schulman. *Arkiv f. Fys.*, 32, 479, 1966.
- [6] Н. И. Жирнов, Л. А. Кронод. *Сб. «Вопросы радиофизики и спектроскопии»*, вып. 3, 6. Изд. МПИ им. В. И. Ленина, М., 1967; *Опт. и спектр.*, 19, 871, 1965.

Поступило в Редакцию 1 октября 1973 г.