

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ТРЕХПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ФАКТОРОВ ФРАНКА—КОНДОНА

В. Г. Блинкова и Т. Н. Попова

В работе выполнен расчет факторов Франка—Кондона для 18 электронных переходов в молекулах N_2 и O_2 . Для каждого из переходов проведено по несколько вариантов расчетов с различными комбинациями трехпараметрических потенциалов (Морзе, Левина, Варшни, Липшинкотта) для описания верхнего и нижнего электронных состояний. В результате проведенного анализа сделан вывод о возможности использования полуэмпирических потенциалов Морзе, Левина и Варшни для расчетов факторов Франка—Кондона. При этом необходимо для каждого электронного состояния выбрать функцию, дающую наилучшее совпадение рассчитанных и экспериментальных колебательных уровней.

Одной из основных задач спектроскопии двухатомных молекул является количественное изучение распределений интенсивности в спектрах. Величиной, обуславливающей распределение интенсивности от полосы к полосе в пределах системы, является фактор Франка—Кондона, который представляет собой квадрат интеграла перекрывания колебательных волновых функций

$$q_{v'v''} = \left| \int \psi_{v'} \psi_{v''} dr \right|^2. \quad (1)$$

При отсутствии точных выражений для ψ_v в качестве волновой функции в (1) можно использовать собственные функции каких-либо приближенных потенциалов.

Ранее нами было проведено сравнительное изучение четырех трехпараметрических полуэмпирических функций потенциальной энергии (Морзе, Левина, Варшни и Липшинкотта) для 32 электронных состояний некоторых двухатомных молекул и их ионов. В результате проведенного анализа был сделан вывод о невозможности одинаково хорошо описать все электронные состояния различных молекул с помощью какой-либо одной трехпараметрической потенциальной функции. Был предложен метод выбора потенциальной функции для описания какого-либо электронного состояния двухатомной молекулы [1]. При этом лучшей для данного электронного состояния считалась потенциальная функция, положения колебательных уровней которой наиболее близки к экспериментальным. Для дальнейшего использования выбранных таким образом потенциалов интересно было проверить, являются ли их собственные функции также наилучшими и насколько они пригодны для расчетов факторов Франка—Кондона. Для проверки этого в выражении (1) в качестве волновых функций использовались собственные функции различных исследуемых трехпараметрических потенциалов (Морзе, Левина, Варшни, Липшинкотта), и рассчитанные факторы Франка—Кондона сравнивались с факторами, полученными с использованием волновых функций Ридберга—Клейна—Рисса (РКР).

Обсуждаемые в данной работе потенциальные функции имеют следующий вид:

1) функция Морзе

$$U(r) = D_e \{1 - \exp[-\alpha(r - r_e)]\}^2, \quad (2)$$

где $\alpha = (k_e/2D_e)^{1/2}$, D_e — энергия диссоциации, r_e — равновесное межъядерное расстояние, k_e — силовая константа;

2) функция Левина

$$U(r) = D_e \{1 - (r_e/r) \exp[-a(r^p - r_e^p)]\}^2, \quad (3)$$

где

$$p = 2 + \frac{1}{4}(\Delta^{1/2} - 4)(\Delta^{1/2} - 2)(\Delta^{1/2} - 1),$$

$$a = (\Delta^{1/2} - 1)/(pr_e^p);$$

3) функция Варши

$$U(r) = D_e \left\{1 - \frac{r_e}{r} \exp[-\beta(r^2 - r_e^2)]\right\}^2, \quad (4)$$

где $\beta = \frac{1}{2r_e^2}[\Delta^{1/2} - 1]$, $\Delta = k_e r_e^2/2D_e$ — параметр Сатерленда;

4) функция Липпинкотта

$$U(r) = D_e [1 - \exp(-n\Delta r^2/2r_e^2)], \quad (5)$$

где $n = k_e r_e/D_e$.

Анализ пригодности вышеупомянутых приближенных потенциалов для расчета факторов Франка—Кондона был проведен для 18 электронных переходов в молекулах N_2 и O_2 (табл. 1). Для изучения были отобраны системы, для которых имеются факторы Франка—Кондона, рассчитанные с волновыми функциями ЭКР, и достаточно точно определены молекулярные константы.

Таблица 1

Распределение потенциальных функций для электронных состояний

Молекула	Переход	Потенциальные функции		Комбинация потенциальных функций, дающих лучшие факторы Франка—Кондона
		для верхнего состояния	для нижнего состояния	
N_2	$a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$	4, 3, 2, 1*	1, 2, 3, 4	4—2
	$a'^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$	4, 3, 2, 1	То же	4—2
	$A^3\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$	1, 2, 3, 4	» »	2—2
	$w^1\Delta_u - X^1\Sigma_g^+$	3, 2, 1, 4	» »	3—2
	$B^3\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$	1, 2, 3, 4	» »	2—2
	$B'^3\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$	3, 2, 1, 4	» »	3—2
	$B^3\Sigma_u^- - B^3\Pi_g$	3, 2, 1, 4	» »	3—2
	$B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^-$	1, 2, 3, 4	» »	2—2
	O_2	$a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$	1, 2, 3, 4	1, 2, 3, 4
$b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$		1, 2, 3, 4	То же	2—2
$B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$		1, 3, 2, 4	» »	3—2
$X^2\Pi_g(O_2^+) - X^3\Sigma_g^-$		4, 3, 2, 1	» »	4—2
$b^4\Sigma_g^-(O_2^+) - X^3\Sigma_g^-$		4, 3, 2, 1	» »	4—2
$b^1\Sigma_g^+(O_2) - a^1\Delta_g$		1, 2, 3, 4	» »	2—2
$X^2\Pi_g(O_2^+) - a^1\Delta_g$		4, 3, 2, 1	» »	4—2
$b^4\Sigma_g^-(O_2^+) - a^1\Delta_g$		4, 3, 2, 1	» »	4—2
$X^2\Pi_g(O_2^+) - b^1\Sigma_g^+$		4, 3, 2, 1	» »	4—2
$b^4\Sigma_g^-(O_2^+) - b^1\Sigma_g^+$		4, 3, 2, 1	» »	4—2

* 1 — функция Липпинкотта, 2 — функция Варши, 3 — функция Левина, 4 — функция Морзе.

Волновые функции, необходимые для расчета, получались с помощью численного интегрирования радиального уравнения Шредингера по методу Нумерова—Кули [2]. В качестве потенциала выбиралась соответствующая полуэмпирическая трехпараметрическая потенциальная функция. Факторы Франка—Кондона были рассчитаны методом численного интегрирования с использованием правила Симпсона. Для рассматриваемых переходов была выбрана область интегрирования по междядерному расстоянию 1.1—6.1 ат. ед. (выбиралась она таким образом, чтобы нормированные собственные функции были практически равны нулю на обеих границах). Интегрирование велось с шагом 0.005 ат. ед. Все расчеты проводились на ЭВМ БЭСМ-4.

В табл. 1 для каждого исследуемого электронного состояния приведен набор потенциальных функций, расположенных в порядке увеличения абсолютной погрешности колебательных энергий. Сравнительное изучение этих потенциалов проведено согласно работе [1]. Для каждого из указанных в табл. 1 переходов было проведено по несколько вариантов расчетов факторов Франка—Кондона с различными комбинациями исследуемых потенциальных функций.

В табл. 2 и 3 для двух переходов даются результаты нескольких вариантов расчета. Здесь приведены только факторы Франка—Кондона, расположенные по параболе Кондона. Для сравнения приводятся аналогичные факторы, рассчитанные с волновыми функциями РКР. Значения

Таблица 2
Парабола Кондона для $X^2\Pi_g(O_2^+)$ — $b^1\Sigma_g^+(O_2)$

$v' - v''$	РКР	Морзе— Варшни	Δ	Морзе— Липпинкотта	Δ	Левина— Варшни	Δ
9—3	0.1070	0.1076	0.0006	0.0511	0.0559	0.1358	0.0328
8—3	0.2063	0.2074	0.0011	0.1675	0.0388	0.1998	0.0065
7—3	0.1643	0.1630	0.0013	0.2248	0.0605	0.1742	0.0099
6—2	0.2219	0.2215	0.0004	0.2175	0.0044	0.1997	0.0222
5—1	0.1967	0.1983	0.0016	0.1705	0.0262	0.2016	0.0049
4—1	0.2315	0.2295	0.0020	0.2347	0.0032	0.2105	0.0210
3—0	0.2131	0.2151	0.0020	0.2009	0.0122	0.2171	0.0040
2—0	0.3087	0.3078	0.0009	0.3054	0.0033	0.2999	0.0088
1—0	0.2571	0.2594	0.0023	0.2787	0.0216	0.2453	0.0118
0—2	0.2125	0.2140	0.0015	0.2365	0.0240	0.2134	0.0009

Таблица 3
Парабола Кондона для $a^1\Pi_g$ — $X^1\Sigma_g^+N_2$

$v' - v''$	РКР	Морзе— Варшни	Δ	$v' - v''$	Варшни— Варшни	Δ	$v' - v''$	Морзе— Липпин- котта	Δ
4—0	0.1600	0.1592	0.0008	4—0	0.1635	0.0035	4—0	0.1611	0.0011
3—0	0.1832	0.1808	0.0024	3—0	0.1903	0.0071	3—0	0.1782	0.0050
2—0	0.1707	0.1679	0.0028	2—0	0.1785	0.0078	2—0	0.1600	0.0107
1—1	0.1931	0.1922	0.0009	1—1	0.1948	0.0017	1—1	0.1777	0.0154
0—3	0.2502	0.2498	0.0004	0—3	0.2492	0.0010	0—3	0.2168	0.0334
1—5	0.1882	0.1847	0.0037	1—5	0.1870	0.0012	1—6	0.1431	0.0979
2—7	0.1681	0.1638	0.0043	2—7	0.1693	0.0012	2—9	0.1295	0.1337
3—9	0.1668	0.1645	0.0023	3—9	0.1703	0.0035	3—11	0.1157	} Ошибка около 100%
4—11	0.1644	0.1653	0.0009	4—11	0.1654	0.0010	4—14	0.1129	
5—13	0.1481	0.1534	0.0053	5—12	0.1600	0.0058	5—16	0.1113	
6—14	0.1602	0.1614	0.0012	6—14	0.1621	0.0019	6—18	0.1101	
7—16	0.1453	0.1522	0.0069	7—15	0.1656	0.0150	7—20	0.1091	
8—17	0.1575	0.1628	0.0053	8—17	0.1558	0.0017	8—21	0.1063	
9—18	0.1496	0.1513	0.0017	9—18	0.1704	0.0208			
10—20	0.1544	0.1632	0.0088	10—19	0.1725	0.0235			

их взяты из работ [3, 4] для азота и [5] для кислорода. Рассчитаны абсолютные ошибки $\Delta = |q_{\text{РКР}} - q_{\text{прибл.}}|$. При этом факторы Франка—Кондона $q_{\text{РКР}}$ и $q_{\text{прибл.}}$ брались обязательно для одного и того же перехода даже для тех случаев, когда парабола Кондона, рассчитанная с приближенными функциями, имеет смещение относительно параболы Кондона РКР.

Из таблиц видно, что трехпараметрическая функция Липпинкотта дает плохие результаты. Ошибки Δ даже по параболе Кондона очень велики, относительная погрешность приближается в некоторых случаях к 100%. Парабола Кондона для ряда переходов сильно смещена. Поведение трехпараметрической функции Липпинкотта, обусловленное, по-видимому, ее формой, указывает на то, что близость колебательных уровней приближенного и истинного потенциалов не всегда может служить критерием точности расчета волновых функций и факторов Франка—Кондона. Трехпараметрическая функция Липпинкотта оказалась непригодной для расчета факторов Франка—Кондона. Для других рассматриваемых функций наблюдается ярко выраженная зависимость: лучшие факторы Франка—Кондона получаются от потенциалов, колебательные уровни которых наиболее близки к экспериментальным. Причем расхождения приближенных и РКР факторов Франка—Кондона получаются небольшие. Для рассматриваемых переходов они в основном не превышают 13% даже для высоких колебательных уровней. В последнем столбце табл. 1 приведены комбинации потенциальных функций, дающих лучшие факторы Франка—Кондона для каждого из переходов. Нетрудно заметить, что в эти комбинации входят функции, дающие наилучшие совпадения рассчитанных и экспериментальных колебательных энергий (функция Липпинкотта при этом исключается из рассмотрения).

Из всего вышеизложенного можно сделать следующий вывод. Собственные функции трехпараметрических полумпирических функций Морзе, Варшни и Левина могут быть с успехом использованы для расчетов факторов Франка—Кондона. При этом необходимо для каждого электронного состояния рассматриваемого перехода, пользуясь методом [1], выбрать функцию, дающую наилучшее совпадение рассчитанных и экспериментальных колебательных уровней. Используя выбранную для данного перехода комбинацию функций, можно достаточно точно рассчитать значения факторов Франка—Кондона.

Литература

- [1] В. Г. Блинова. Изв. вузов СССР, физика, 11, 1974.
- [2] J. W. Cooley. Math. Comp., 15, 76, 1961.
- [3] W. Benesch, J. T. Vanderslice, S. G. Tilford, P. G. Wilkinson. Astrophys. J., 143, 1, 1966.
- [4] W. Benesch, J. T. Vanderslice, S. G. Tilford, P. G. Wilkinson. Astrophys. J., 144, 1, 1966.
- [5] Р. Н. Крушение. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, 2, 1972.

Поступило в Редакцию 25 марта 1975 г.