

ИЗОТОПНЫЕ РАЗЛИЧИЯ В ФАКТОРАХ ФРАНКА—КОНДОНА ДЛЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

А. З. Девдариани, Г. С. Лазеева, Б. Э. Липманов,
А. А. Петров и Ю. Н. Себякин

Получена общая закономерность в поведении изотопных различий $(q_i - q)/q$ от факторов Франка—Кондона $q = \left| \int \psi_{v'} \psi_{v''} dr \right|^2$ для двухатомных молекул на примере ряда электронно-колебательных систем молекул и ионов N_2 и CO . В качестве моделей потенциалов взяты гармонический осциллятор и усредненный потенциал Морзе.

Квантовомеханическое решение задачи об интенсивности электронно-колебательных полос двухатомных молекул дает в адиабатическом приближении и в предположении слабой зависимости электронного момента перехода от межъядерного расстояния r следующее хорошо известное соотношение:

$$\Gamma_{v'v''} = \frac{64\pi^4 c}{3} \nu_{v'v''}^2 N_{v'} \bar{R}_e^2 q_{v'v''}, \quad (1)$$

где $q_{v'v''} = \left| \int \psi_{v'} \psi_{v''} dr \right|^2$ — фактор Франка—Кондона (ФФК) для перехода $v' \rightarrow v''$; \bar{R}_e — среднее или эффективное значение электронного момента перехода; $\nu_{v'v''}$ — волновое число начала полосы; $N_{v'}$ — относительная заселенность излучающего уровня; $\psi_{v'}$, $\psi_{v''}$ — волновые функции, являющиеся решением уравнения Шредингера для колебательного движения ядер

$$\frac{d^2\psi_v}{dr^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} [E_v - U(r)] \psi_v = 0. \quad (2)$$

Можно ожидать, что различие в приведенных массах ядер μ изотопных молекул повлияет на колебательные и вращательные характеристики их движения и отразится не только в изотопных сдвигах частот, но и в ФФК, что приведет к определенному изменению интенсивности в спектрах изотопов.

Отдельные факты существования изотопных различий в ФФК отмечены в ряде работ [1-3]. Целью настоящей работы было выявление общих закономерностей в изотопных различиях ФФК, их связи с рассматриваемым электронно-колебательным переходом: с характеристиками (ω_e , $\omega_e x_e$, r_e) межъядерных потенциалов и с их различиями для верхнего и нижнего электронных состояний (ω_{e1}/ω_{e2} , $\omega_e x_{e1}/\omega_e x_{e2}$, $\delta r_e = r_{e1} - r_{e2}$); их зависимость от колебательных волновых чисел v' , v'' в пределах данной электронно-колебательной системы полос.

Кроме того, представляет интерес влияние на установленные закономерности в изотопных различиях ФФК, как и на сами ФФК — модели потенциальной функции, используемой в расчете, а также методов расчета волновых функций и ФФК. Проанализировать все обилие имеющихся в литературе модельных потенциалов в рамках одной работы невозможно. Поэтому представляется естественным начать исследование с двух потен-

циалов: простейшего — потенциала гармонического осциллятора и наиболее часто употребляемого при расчетах ФФК — потенциала Морзе.

Для гармонического осциллятора вид волновых функций хорошо известен и ответ может быть получен в замкнутой форме для любых параметров парабол и произвольного сдвига между ними.

ФФК для перехода из состояния m с характеристической частотой ω_{e1} в состояние n с частотой ω_{e2} получим, используя производящую функцию для полиномов Эрмита

$$q_{mn} = \frac{2\alpha}{1+\alpha^2} \frac{1}{m!n!2^{m+n}} \exp\left(-\frac{\beta^2}{1+\alpha^2}\right) \Sigma^2, \quad (3)$$

где

$$\Sigma = \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} C_n^{2l} 2^{n-2l} \left(\frac{1-\alpha^2}{1+\alpha^2}\right)^l H_{2l}(0) \sum_{t=0}^{\lfloor \frac{m}{2} \rfloor} (-1)^t \left(\frac{1-\alpha^2}{1+\alpha^2}\right)^t H_{2t}(0) C_m^{2t} \times$$

$$\times \left[\left(-\frac{2\alpha\beta}{1+\alpha^2}\right)^{m-2t} \left(\frac{\beta}{1+\alpha^2}\right)^{n-2t} + \sum_{s=1}^{m-2t} C_{m-2t}^s \left(-\frac{2\alpha\beta}{1+\alpha^2}\right)^{m-2t-s} (n-2l)(n-2l-1) \dots$$

$$\dots (n-2l-s+1) \left(\frac{2\alpha}{1+\alpha^2}\right)^s \left(\frac{\beta}{1+\alpha^2}\right)^{n-2l-s} \right];$$

$$C_k^l = \frac{k!}{l!(k-l)!}, \quad [l] - \text{целая часть } l,$$

$$H_{2l}(0) = (-1)^l 2^l \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2l-1),$$

$$\alpha = \left(\frac{\omega_{e1}}{\omega_{e2}}\right)^{1/2}, \quad \beta = \left(\frac{\omega_{e1}}{\hbar}\right)^{1/2} (r_{e1} - r_{e2}),$$

r_{e1} и r_{e2} — равновесные расстояния для обеих потенциальных кривых.

Формула (3) позволяет исследовать в аналитическом виде изотопные различия q_{mn} , их величину и эволюцию в широком диапазоне изменения параметров. Этот расчет можно рассматривать как нулевую аппроксимацию реальной картины, так как в исследуемой области на низких колебательных квантовых числах v и малых сдвигах кривых $\Delta r_e \sim 0.03 \text{ \AA} < S/2$ (S — ширина потенциальной ямы на уровнях $v=1$) потенциал гармонического осциллятора считается достаточно близким к истинному.

Для конкретных расчетов ФФК наиболее часто используется потенциал Морзе [4]

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

поэтому желательно также исследовать зависимость от μ ФФК, получаемых на волновых функциях для этого потенциала. Аналитический вид волновых функций Морзе известен, а интегралы перекрытия вычислялись по методу усредненной постоянной Морзе [5-7], который позволяет выполнить аналитическое интегрирование. Для переходов с большим изменением равновесного расстояния (Δr_e) расчет выполнялся методом r_e -сдвига [7], дающим поправку к величине r_e на возмущение, вносимое усреднением потенциальных кривых.

Предварительный анализ результатов расчета изотопных различий ФФК выявил общую закономерность — зависимость $\Delta q/q$ от q , где $\Delta q = q_i - q$ (q_i — ФФК для изотопной молекулы). Полученные кривые приведены на рис. 1-6 для ряда электронно-колебательных переходов молекул и ионов N_2 , N_2^+ , CO , CO^+ . Сплошной линией соединены точки, соответствующие переходам с уровня $v'=0$ на разные колебательные уровни нижнего состояния $v''=0, 1, \dots$, полученные для потенциала Морзе, штриховой — для гармонического осциллятора. Последовательности вида $(0, v'')$ выбраны для упрощения расчетов по осцилляторной модели.

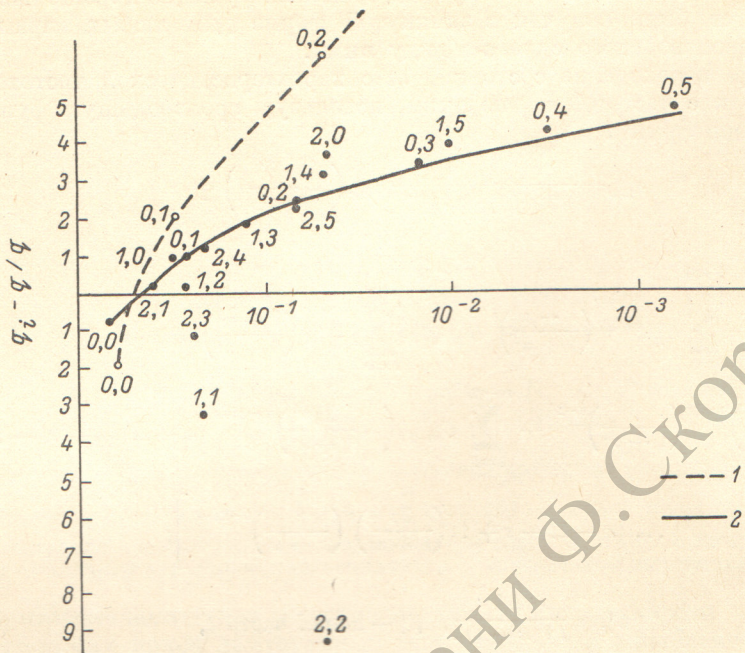


Рис. 1. Результаты расчета зависимости $\Delta q/q$ (в %) от q для потенциала гармонического осциллятора (1) и для потенциала Морзе (2) для $N_2^+ B^2 \Sigma_u^+ \rightarrow X^2 \Sigma_g^+, \Delta r_e = 0.041 \text{ \AA}$.

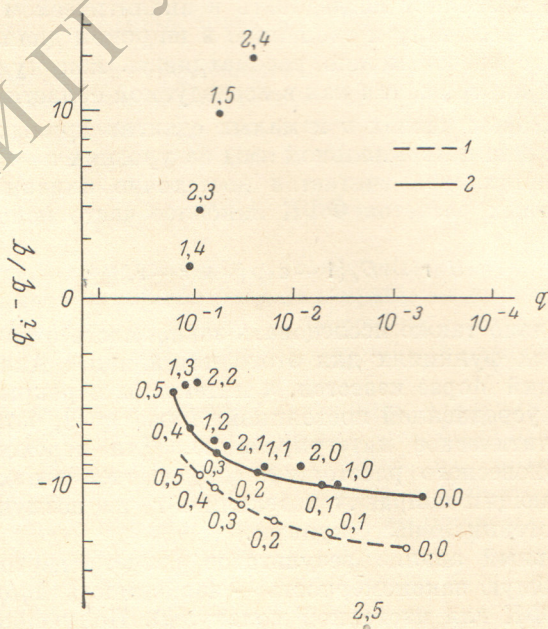


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для $N_2 A^3 \Sigma_u^+ \rightarrow X' \Sigma_g^+, \Delta r_e = 0.199 \text{ \AA}$.

Сравнение результатов показывает, что зависимость $\Delta q/q$ от q для двух рассмотренных потенциалов носит одинаковый характер, тогда как разница в величине $\Delta q/q$ для них может быть и велика в силу различия исходных потенциалов.

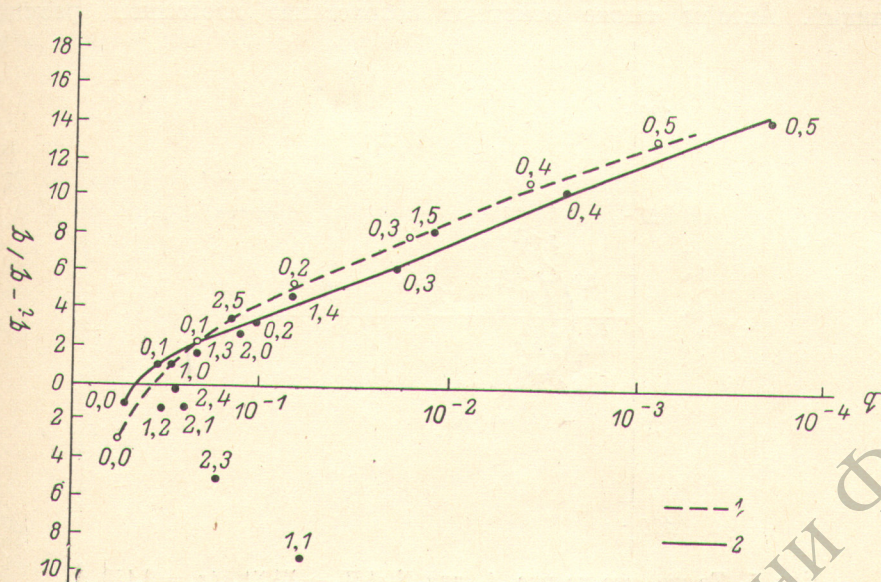


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для $\text{CO}^+ B^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Sigma^+$, $\Delta r_e = 0.034 \text{ \AA}$.

Во всех случаях наблюдается вполне определенная тенденция — увеличение изотопного эффекта с уменьшением величины q . Следует подчеркнуть, что эта закономерность не зависит от природы термов.

Интересно отметить, что авторы [8], исследуя влияние варьирования метода расчета на ФФК, стремятся рассматривать ФФК одной изотопи-

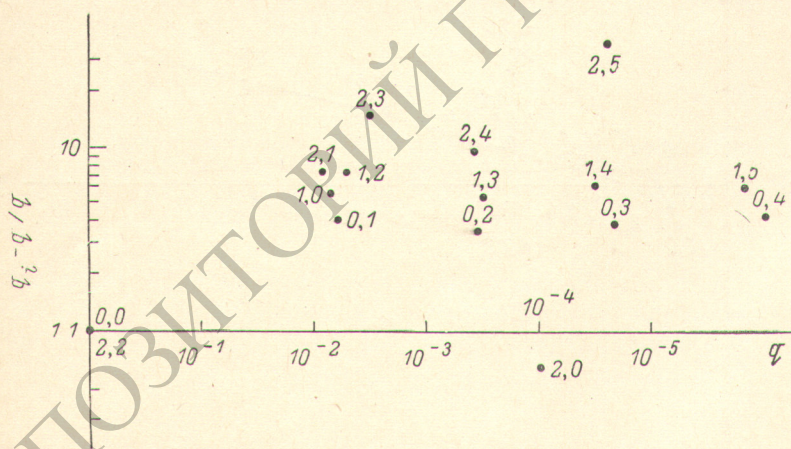


Рис. 4. То же, что на рис. 1, для $\text{CO} B^1 \Sigma^+ \rightarrow X^1 \Sigma^+$, $\Delta r_e = 0.008 \text{ \AA}$.

ческой разновидности молекулы как хорошую аппроксимацию для ФФК другой, предполагая получить близкие значения. Обнаруженное в [8] хорошее согласие между q_i и q только вдоль главной параболы Франка—Кондона (до 5%) и большие различия между соответствующими значениями q_i и q в стороне от нее (до 100 и даже 1000%) авторы оставляют без внимания, считая, что это противоречит принятому в [8] подходу. В свете настоящей работы эти результаты можно рассматривать как подтверждение общего характера обнаруженной нами зависимости $\Delta q/q$ от q . Для последовательностей переходов с верхнего основного колеба-

тельного уровня (т. е. вида $v'=0, v''$) или на нижний основной уровень ($v', v''=0$) вопрос об изотопных различиях ФФК для ряда систем молекул N_2, O_2 и CO рассматривался Холманом и Лолыхтом [1-3], которые использовали потенциал Морзе и численное интегрирование волновых функций. Авторы также отмечают возрастание изотопных различий

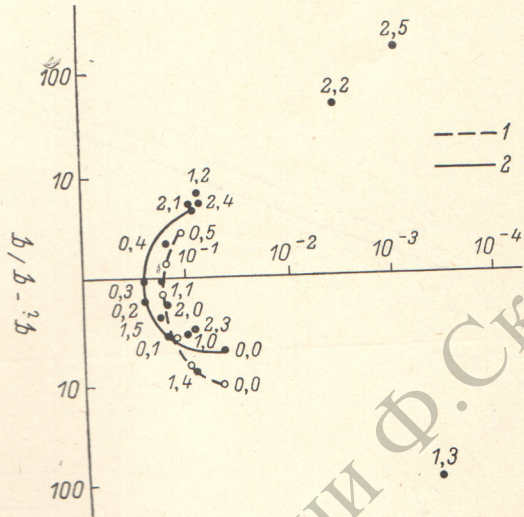


Рис. 5. То же, что на рис. 1, для $N_2 a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$, $\Delta r_e = 0.119 \text{ \AA}$.

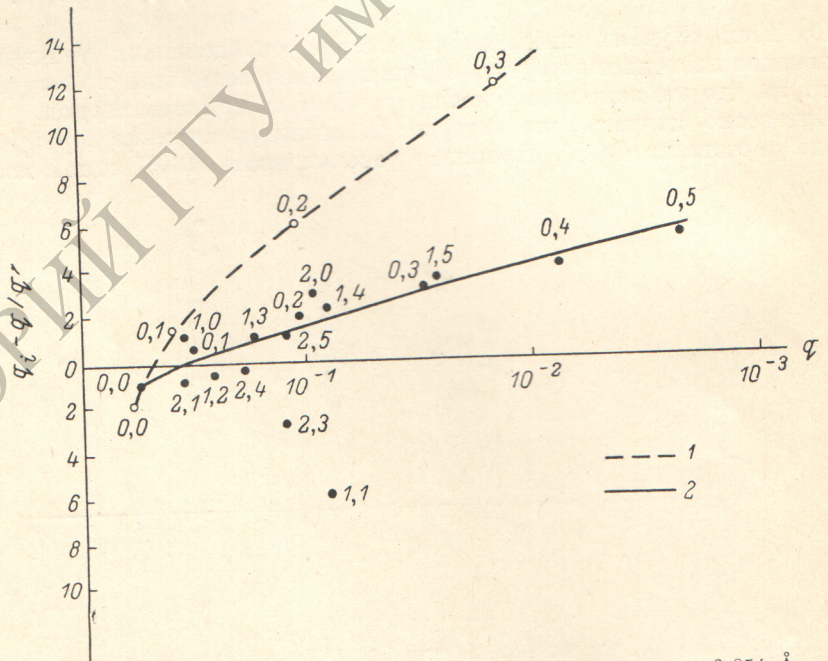


Рис. 6. То же, что на рис. 1, для $N_2 X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^3\Pi_u$, $\Delta r_e = 0.054 \text{ \AA}$.

в рассмотренных последовательностях с увеличением v' или v'' , которое для данных систем, как оказалось, сопровождается и убыванием величины q .

В работе [3] была отмечена тенденция возрастания изотопных различий для переходов с большим изменением равновесного межъядерного расстояния. В связи с этим нами был произведен расчет зависимости $\Delta q/q$ от q при различных сдвигах потенциальных кривых верхнего и нижнего электронных состояний. Результаты расчета представлены на рис. 7

ень
кул
ис-
ых
чий

и согласуются с выводом работы [3]. Анализ рис. 7 позволяет отметить еще две интересных и ранее не описывающихся закономерности:

1. С уменьшением величины q появляется четкая тенденция к монотонному возрастанию изотопного эффекта с увеличением сдвига потенциальных кривых Δr_e для каждого данного значения q . Иными словами, при q меньше некоторого значения q_0

$$\left. \frac{d\left(\frac{\Delta q}{q}\right)}{d\Delta r_e} \right|_{q=\text{const}} > 0.$$

2. С уменьшением Δr_e геометрическое место точек последовательности $(0, v'')$ на предложенной плоскости $[q, (\Delta q/q)]$ — кусок «параболы» —

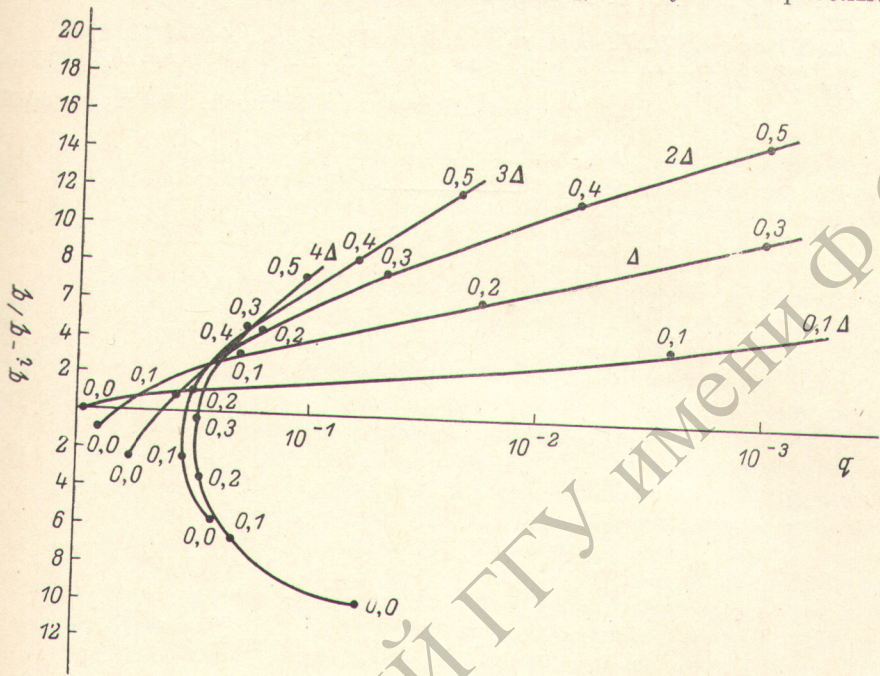


Рис. 7. Зависимость изотопного эффекта от изменения равновесного расстояния ядер при переходе для потенциала гармонического осциллятора ($\Delta r_e = \Delta = 0.03 \text{ \AA}$, $\hbar\omega_{e1} = \hbar\omega_{e2} = 2000 \text{ см}^{-1}$, $\mu = 7.00377$, $\mu_i/\mu = 1.03438$). Около кривых даны значения Δr_e в единицах Δ .

вытягивается и распрямляется, монотонно приближаясь к оси q и при $\Delta r_e \rightarrow 0$ ложась на нее. Обозначив переменной α угол наклона касательной к полученной кривой в точке q , можно сказать, что при $q < q_0$

$$\frac{d|\text{tg } \alpha|}{d\Delta r_e} > 0.$$

Вопрос о вычислении q_0 , как и о природе этой величины, а также исследование поведения кривых при $q > q_0$ является предметом более глубокого теоретического изучения получаемых кривых и выходит за рамки настоящей работы, так как в этой области на сильных переходах изотопные эффекты являются наименьшими (для рассмотренной модели — рис. 7 — $q_0 \sim 10^{-1}$).

Анализ результатов, представленных на рис. 1—6, подтверждает обе обнаруженные на простой модели закономерности. На рис. 4 система $\text{CO } B^1\Sigma - X^1\Sigma$ характеризуется величиной сдвига $\Delta r_e = 0.008 \text{ \AA}$.

Таким образом, получены интересные закономерности для величины изотопного эффекта в факторах Франка—Кондона, имеющие, по-видимому, общий характер. Представляет большой интерес сравнение полу-

ченных в расчете весьма значительных изотопных различий с экспериментом. Кроме того, интересно продолжить исследование влияния на изучаемые эффекты, как и на сами ФФК используемых методов расчета, в том числе сравнить полученные результаты с результатами «точных» методов.

Литература

- [1] M. Halmann, J. Laulicht. *J. Chem. Phys.*, **42**, 137, 1965.
- [2] M. Halmann, J. Laulicht. *J. Chem. Phys.*, **43**, 438, 1965.
- [3] M. Halmann, J. Laulicht. *J. Chem. Phys.*, **43**, 1503, 1965.
- [4] Л. А. Кузнецова. *Усп. физ. наук*, **113**, вып. 2, 1974.
- [5] P. A. Fraser, W. R. Jarman. *Proc. Phys. Soc.*, **A46**, 1145, 1953.
- [6] W. R. Jarman, P. A. Fraser, R. W. Nicholls. *Astroph. J.*, **118**, 228, 1953.
- [7] P. A. Fraser, W. R. Jarman. *Proc. Phys. Soc.*, **A46**, 1153, 1953.
- [8] W. Benesch, J. T. Vanderslice, S. G. Tilford. *Astrophys. J.*, **114**, 408, 1966.

Поступило в Редакцию 18 февраля 1976 г.