

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
В ВЕРОЯТНОСТЯХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ  
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ.  
КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ГРУПП  
ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ И ИЗОВАЛЕНТНЫХ МОЛЕКУЛ**

*А. П. Молякин, Л. А. Кузнецова, Н. Е. Кузьменко,  
Ю. Я. Кузяков и Ю. А. Пластинин*

На основании анализа экспериментальных данных по вероятностям электронных переходов двухатомных молекул впервые обнаружено закономерное изменение этих величин в изоэлектронных и изовалентных группах. Получены корреляционные соотношения между силами электронных переходов  $S_e(r_{00})$  и колебательными постоянными  $\omega_e$ , дающие возможность предсказания численных значений вероятностей переходов для широкого круга двухатомных молекул.

При решении ряда задач науки и техники первостепенное значение приобрели сведения о вероятностях оптических переходов двухатомных молекул. Теоретический расчет этих величин до настоящего времени не дает надежных результатов, а экспериментальные методы их определения чрезвычайно сложны. Именно поэтому из огромного множества электронных переходов, известных в настоящее время для двухатомных молекул, вероятности определены не более чем для двухсот из них. В связи с вышеизложенным актуальным становится поиск закономерностей изменения вероятностей электронных переходов и предсказание их значений, что и является целью настоящей работы.

Эта работа была начата нами после выполнения критического анализа всех литературных данных по экспериментальному определению вероятностей электронных переходов и рекомендации наиболее надежных значений этих величин (см. обзор [1]). Попытки Хефферлина [2, 3], ранее предпринятые в этом направлении, не привели к успеху, в частности, из-за использования недостаточно надежных, а в ряде случаев просто ошибочных данных.

Вероятности электронных переходов могут характеризоваться рядом взаимно связанных величин —  $S_e(r_{v'v''})$ ,  $|R_e(r_{v'v''})|^2$ ,  $f_e$ ,  $\tau_e$  (см. соотношения (12)—(16) обзора [1]). Мы сочли целесообразным сравнивать между собой значения сил электронных переходов  $S_e(r_{00})$ , так как, во-первых, эти величины являются симметричными относительно направления перехода и, во-вторых, в меньшей степени искажены за счет электронно-колебательного взаимодействия.

Поиск закономерностей изменения сил переходов проводился в группах изовалентных и изоэлектронных молекул, в которых можно выделить сопоставимые электронные состояния.

В рамках концепции объединенного атома [4] удастся понять наблюдаемое сходство систем электронных уровней изоэлектронных и изовалентных молекул. При этом каждому терму одной молекулы можно поставить в соответствие термы той же симметрии других молекул на том основании, что все они принадлежат одной электронной конфигурации. Рассмотрение

нами изоэлектронных и изовалентных молекул связано с желанием сопоставлять именно такие, называемые в дальнейшем аналогичными, состояния.

Аналогичные состояния должны занимать, как правило, примерно одинаковые места в последовательностях электронных уровней (обычно это означает и близость величин электронных энергий возбуждения  $T_e$ ), что в ряде случаев делает выбор аналогичных состояний достаточно простой задачей. Анализ именно этих случаев позволил сформулировать некоторые эмпирические критерии, которые использовались в настоящей работе для идентификации аналогичных состояний.

Таким образом, нами сопоставлялись электронные состояния, удовлетворяющие следующим критериям.

Во-первых, состояния должны принадлежать к одному типу симметрии.

Во-вторых, при переходе от молекулы к молекуле энергии возбуждения состояний изменяются незначительно.

В-третьих, отношения величин межъядерных расстояний и колебательных постоянных в этих состояниях к соответствующим значениям в основных состояниях остаются примерно постоянными (естественно, основные состояния при этом должны быть аналогичными, что обычно и наблюдается).

Рассмотрим теперь изменение сил электронных переходов в группах изовалентных молекул. Каждая такая группа может быть представлена в виде матрицы, составленной из молекул, содержащих элементы одной или двух подгрупп Периодической системы. Будем считать, что элементы групп с меньшим номером определяют строки матриц, а элементы групп с большим номером — столбцы. Отметим, что матрицы, составленные из элементов одной подгруппы, симметричны относительно диагонали, содержащей гомоядерные молекулы. Из анализа величин, характеризующих все аналогичные переходы, которые могут быть сопоставлены, можно сделать следующие выводы.

1. Силы аналогичных электронных переходов изовалентных молекул близки между собой — различия более чем в три раза являются редкими исключениями. При этом полезно напомнить, что изменение этих величин для разрешенных переходов в общем случае может происходить в пределах трех порядков.

2. Значения  $S_e(r_{00})$  молекул, расположенных в одном столбце несимметричных матриц, монотонно растут, а расположенных в одной строке — монотонно падают по мере увеличения суммарного заряда ядер.

3. В матрицах, составленных из элементов одной подгруппы, наблюдается увеличение значений  $S_e(r_{00})$  для гомоядерных молекул с ростом суммарного заряда ядер. Понятно, что аналогичное изменение  $S_e(r_{00})$  должно наблюдаться в строках и столбцах таких матриц в силу их симметричности.

4. Степень изменения сил электронных переходов в строках и столбцах матриц соответствует степени изменения колебательных постоянных и межъядерных расстояний этих молекул.

Сформулированные выше выводы наглядно иллюстрируются рис. 1 и 2.

Из всего анализируемого материала (70 сопоставляемых переходов), найденным в настоящей работе закономерностям противоречат лишь несколько величин. В галогенидах бария силы переходов растут в ряду  $\text{BaF}—\text{BaJ}$ , в гидридах элементов побочной подгруппы II группы наблюдается максимум для  $\text{CdH}$ . Кроме того, величины  $S_e(r_{00})$  перехода  $A^2\Sigma—X^2\Pi$  молекулы  $\text{SH}$  и перехода  $B^1\Sigma—X^1\Sigma$  молекулы  $\text{BeO}$  оказались большими, чем силы аналогичных им переходов в молекулах  $\text{OH}$  и  $\text{MgO}$  соответственно. Эти исключения связаны, на наш взгляд, с ошибочностью экспериментальных данных для некоторых из перечисленных выше молекул.

Для описания взаимосвязи между силами электронных переходов и молекулярными постоянными более целесообразно использовать коле-

бательные постоянные, поскольку в настоящее время эти величины надежно определены для широкого круга двухатомных молекул [5, 6]. Анализировались корреляционные соотношения следующего вида:

$$S_e^A / (\omega_e^A)^n = S_e^B / (\omega_e^B)^n, \quad (1)$$

где  $A$  и  $B$  — молекулы одной строки;

$$S_e^A (\omega_e^A)^n = S_e^B (\omega_e^B)^n, \quad (2)$$

где  $A$  и  $B$  — молекулы одного столбца. В обоих случаях рассматривались значения  $n=1$  и  $n=2$ .

Используя полученные соотношения и произвольным образом выбирая некоторые молекулы в качестве базовых, мы могли предсказать вероятности переходов всех остальных молекул строки (столбца) и сравнить их с данными обзора [1]. Оказалось, что предсказанные величины  $S_e(r_{00})$  лучше согласуются с экспериментальными данными в 30 случаях из 36 при  $n=1$  и только в 6 случаях при  $n=2$ , т. е. значения  $S_e(r_{00})$  явно лучше коррелируют с первой степенью  $\omega_e$ .

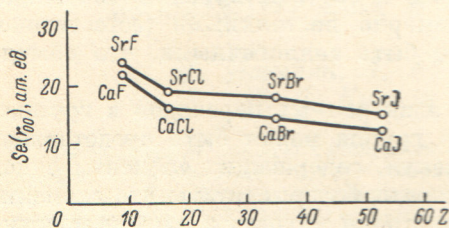


Рис. 1. Изменение сил электронных переходов  $S_e$  для  $A^2\Pi-X^2\Sigma$  систем галогенидов II группы в зависимости от заряда ядра  $Z$  атома галогена.

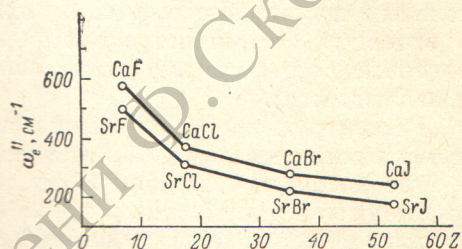


Рис. 2. Изменение колебательных постоянных основных состояний галогенидов II группы в зависимости от заряда ядра  $Z$  атома галогена.

Точность, с которой выполняются соотношения (1) и (2), может быть охарактеризована следующими данными: в 33 из 36 рассмотренных выше случаев предсказанные величины отличаются от экспериментальных значений менее чем в 2 раза.

Из рассмотрения изменения сил электронных переходов в изоэлектронных рядах можно сделать следующие выводы.

1. Силы аналогичных переходов изоэлектронных молекул (включая ионы) меняются несколько сильнее, чем в изовалентных группах, но все-таки слабо в сравнении с диапазоном изменения этих величин для разрешенных переходов.

2. Вероятности электронных переходов положительно заряженных ионов оказываются систематически ниже, чем у изоэлектронных им нейтральных молекул.

3. Изменения величин  $S_e(r_{00})$  согласуются с изменением колебательных постоянных, причем лучшие результаты получаются, если принять корреляцию со второй степенью величин  $\omega_e$ , т. е.

$$S_e^A (\omega_e^A)^2 = S_e^B (\omega_e^B)^2, \quad (3)$$

где  $A$  и  $B$  — молекулы одной изоэлектронной последовательности.

Выполнимость сформулированных выше положений можно проиллюстрировать на примере трех наиболее представительных групп изоэлектронных молекул (см. таблицу).

По всем имеющимся в настоящее время данным (68 попарно сравниваемых переходов) было установлено, что величины  $S_e(r_{00})$ , предсказанные с использованием соотношения (3), следующим образом согласуются с экспериментальными данными: с точностью до коэффициента 2 в 68%, 2—5 — в 23%, 5—15 — в 9% случаев.

Отметим, что корреляционное соотношение (3) было получено на основе экспериментальных данных для молекул, разность зарядов

**Сопоставление сил электронных переходов в трех изоэлектронных последовательностях**

Число $\bar{z}$	Молекула	Переход	$S_{\theta}(r_{\infty})$ , ат. ед.		Число $\bar{z}$	Молекула	Переход	$S_{\theta}(r_{\infty})$ , ат. ед.		
			$S_{\theta}(r_{\infty})$ , ат. ед.	$S_{\theta}(r_{\infty}) (\omega_{\theta}')^2$ , отн. ед.				$S_{\theta}(r_{\infty})$ , ат. ед.	$S_{\theta}(r_{\infty}) (\omega_{\theta}')^2$ , отн. ед.	
13	CN	$A^2\Pi-X^2\Sigma$	0.41	1	14	CO	$a'^3\Sigma-a^3\Pi$	0.40	0.66	
	$N_2^+$	$A^2\Pi-X^2\Sigma$	0.25	0.69		$N_2$	$B^3\Pi-A^3\Sigma$	0.61	1	
	CO <sup>+</sup>	$A^2\Pi-X^2\Sigma$	0.21	0.58		CO	$c^3\Pi-a^3\Pi$	3.4	1.06	
	14	MgH	$A^2\Pi-X^2\Sigma$	2.0	2.54	15	$N_2$	$C^3\Pi-B^3\Pi$	3.2	1
		CN	$B^2\Sigma-X^2\Sigma$	0.93	1		CF	$A^2\Sigma-X^2\Pi$	0.84	5.6
		$N_2^+$	$B^2\Sigma-X^2\Sigma$	0.97	1.18		NO	$A^2\Sigma-X^2\Pi$	0.07	1
		CO <sup>+</sup>	$B^2\Sigma-X^2\Sigma$	0.22	0.27		CF	$B^2\Delta-X^2\Pi$	0.88	3.5
$C_2^-$		$B^2\Sigma-X^2\Sigma$	0.6	0.48	NO		$B^2\Delta-X^2\Pi$	0.12	1	
BF		$A^1\Pi-X^1\Sigma$	2.9	2.08	SiH		$B^2\Delta-X^2\Pi$	0.19	1.8	
CO		$A^1\Pi-X^1\Sigma$	0.58	1.0	NO		$B^2\Pi-X^2\Pi$	0.078	0.40	
NO <sup>+</sup>	$A^1\Pi-X^1\Sigma$	0.10	0.20	$O_3^+$	$A^2\Pi-X^2\Pi$	0.20	1			
SiH <sup>+</sup>	$A^1\Pi-X^1\Sigma$	0.08	0.14	NO	$b^4\Sigma-a^4\Pi$	0.06	1			
CO	$C^1\Sigma-X^1\Sigma$	0.37	0.85	$O_2^+$	$b^4\Sigma-a^4\Pi$	0.43	7.0			
$N_2$	$C^1\Sigma-X^1\Sigma$	0.37	1							

ядер которых отличается лишь на несколько единиц ( $\Delta Z \leq 4$ ). Немногочисленные данные для молекул с  $\Delta Z > 4$  не противоречат соотношению (3), но не могут, по-видимому, служить достаточным доказательством его применимости к полным изоэлектронным рядам.

Найденные корреляционные соотношения (1)–(3) позволили авторам предсказать значения сил переходов для широкого круга молекул, которые будут представлены и обсуждены во второй части настоящей работы.

**Литература**

- [1] Н. Е. Кузьменко, Л. А. Кузнецова, А. П. Монякин, Ю. Я. Кузяков, Ю. А. Пластинин. Усп. физ. наук, 127, 451, 1979.
- [2] R. Hefferlin. J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 15, 925, 1975.
- [3] R. Hefferlin. J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 16, 1101, 1976.
- [4] G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure, 1. Spectra of Diatomic Molecules, II ed., N. Y., D. Van Nostrand Comp., 1950.
- [5] Spectroscopic Data relative to Diatomic Molecules: International Tables of Selected Constants. Ed. B. Rosen, Oxford—N. Y.—Toronto—Sydney: Pergamon press, 1970.
- [6] Diatomic Molecules a Critical Bibliography of Spectroscopic Data Ed. R. P. Barrow—Paris, 1973—1975.

Поступило в Редакцию 11 июня 1979 г.