

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ВЕРОЯТНОСТЯХ
ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ.
ОЦЕНКИ ЧИСЛЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ СИЛ
ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ И АНАЛИЗ ИХ ТОЧНОСТИ**

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

На основе корреляционных соотношений, полученных в первой части работы, более чем для 80 переходов различных молекул впервые предсказаны значения $S_e(r_{00})$, экспериментальное определение которых до настоящего времени не проводилось. Показано, что точность приведенных оценок сравнима с реальной точностью экспериментальных данных.

В первой части настоящей работы [1] были найдены некоторые эмпирические закономерности изменения сил аналогичных электронных переходов в группах изовалентных и изоэлектронных молекул. Были получены корреляционные соотношения, связывающие изменения этих величин с изменением колебательных постоянных

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

где A и B — молекулы одного столбца матрицы изовалентных молекул

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

где A и B — молекулы одной строки матрицы изовалентных молекул

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

где A и B — изоэлектронные молекулы.

На основе этих соотношений нами были предсказаны значения сил электронных переходов для широкого круга молекул. Молекулярные системы, для которых оценены значения $S_e(r_{00})$, ограничивались следующим. Во-первых, предсказания проводились только для переходов, спектры которых наблюдались экспериментально [2, 3]. Во-вторых, в соответствии с возможным ограничением применимости соотношения (3) обсуждаемым в работе [1], оно использовалось для молекул, имеющих близкие к базовым значения ΔZ . В третьих, полученные с помощью одного из соотношений (1)–(3) величины $S_e(r_{00})$ не использовались в качестве базовых для дальнейших предсказаний.

Даже при этих ограничениях число предсказанных величин превышает 80, что составляет более трети от общего количества молекулярных систем, для которых в настоящее время имеются экспериментальные данные [4].

Оцененные величины $S_e(r_{00})$ представлены в таблице. Молекула и тип электронного перехода приведены соответственно в первой и второй графе, предсказанные значения $S_e(r_{00})$ — в третьей графе, базовые молекулы — в пятой. В четвертой графе таблицы указан класс точности значений $S_e(r_{00})$. К классу A отнесены величины, которые, по мнению авторов,

Предсказанные значения сил электронных переходов

Молекула	Переход	$S_e (r_{00})$, ат. ед.	Класс точности	Базовая молекула
1	2	3	4	5
AlBr	$A^1\Pi - X^1\Sigma$	1.8	B	BBr
AlCl	$A^1\Pi - X^1\Sigma$	1.8	B	BCl
AlF	$A^1\Pi - X^1\Sigma$ {	3.1	B	SiO
		5.0	B	BF
AlH	$A^1\Pi - X^1\Sigma$	0.4	C	BH
AlS	$A^2\Sigma - X^2\Sigma$	0.59	B	AlO
AsH	$A^3\Pi - X^3\Sigma$	0.18	B	NH
BF	$B^1\Sigma - X^1\Sigma$	0.07	C	CO
		0.9	C	CO
BO	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	0.5	B	CN
		1.1		CN
BaBr	$B^2\Sigma - X^2\Sigma$ {	0.58	A	AlO
		12	B	SrJ
BaCl	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	5.0	B	SrJ
		3.6		SrJ
BaCl	$*C^2\Pi - X^2\Sigma$ {	5.1	A	SrBr
		4.3		BaF
BaCl	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	21	B	SrCl
		7.4	B	SrCl
BaCl	$*C^2\Pi - X^2\Sigma$ {	6.2		BaF
		5.1	A	SrCl
BaF	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	26	B	SrF
		7.4		CaF
BaH	$B^2\Sigma - X^2\Sigma$ {	16	B	LaO
		1.6	C	MgH
BaJ	$*C^2\Pi - X^2\Sigma$ {	5.0		SrJ
		3.3	B	BaF
BaS	$A^1\Sigma - X^1\Sigma$	0.61	B	BaO
BeBr	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	5.8	C	CaBr
BeCl	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	7.1	C	CaCl
BeF	$B^2\Sigma - X^2\Sigma$ {	2.5		CN
		2.6	B	CaF
BeH	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	2.7	C	MgH
BeJ	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	4.8	C	CaJ
BeO	$A^1\Pi - X^1\Sigma$	0.6	B	C ₂
BeS	$B^1\Sigma - X^1\Sigma$	0.4	C	BeO
CCl	$A^2\Delta - X^2\Pi$	0.56	B	CF
CS	$*A^1\Pi - X^1\Sigma$ {	0.34		CO
		0.44	A	BCl
CSe	$A^1\Pi - X^1\Sigma$ {	0.28		CO
		0.44	A	BBr
CaF	$C^2\Pi - X^2\Sigma$	6.7	B	CaCl
CaH	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	1.7	C	MgH
CaO	$A^1\Sigma - X^1\Sigma$	1	B	BaO
GaBr	$C^1\Pi - X^1\Sigma$	6.5	B	BBr
GaCl	$C^1\Pi - X^1\Sigma$	2.4	B	BCl
GaF	$C^1\Pi - X^1\Sigma$	2.6	B	BF
GaH	$A^1\Pi - X^1\Sigma$	0.74	C	BH
GaO	$B^2\Sigma - X^2\Sigma$	1.4	A	AlO
GeF	$A^2\Sigma - X^2\Pi$	0.45	C	SiF
		1.6	B	CF
GeH	$C^2\Delta - X^2\Pi$	1.6	B	CF
		0.22	B	CH
GeO	$D^1\Pi - X^1\Sigma$ {	1.0		CO
		1.6	A	SiO
GeS	$E^1\Sigma - X^1\Sigma$	2.5	B	SiO
		0.75	B	CS

Молекула	Переход	$S_e(r_{00})$, ат. ед.	Класс точности	Базовая молекула
1	2	3	4	5
HF ⁺	$A^2\Sigma - X^2\Pi$	0.05	B	HCl ⁺
InF	$C^1\Pi - X^1\Sigma$	7.5	C	BF
K ₂	$A^1\Sigma - X^1\Sigma$	20	B	Na ₂ , Li ₂
LaO	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	14	B	YO
Li ₂	$B^1\Pi - X^1\Sigma$	2	B	H ₂ , Na ₂
LiF	$B^1\Sigma - X^1\Sigma$	1.3	C	BeO
MgBr	$A^1\Pi - X^1\Sigma$	1.2	B	C ₂
MgCl	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	11	B	CaBr
	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	12	B	CaCl
	$B^2\Sigma - X^2\Sigma$	3.9	B	CaCl
	$C^2\Pi - X^2\Sigma$	3.1	B	CaCl
MgF	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	18	B	CaF
	$B^2\Sigma - X^2\Sigma$ {	4.7	B	CaF
		2.0		AlO
MgJ	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	9.4	B	CaJ
NS	$C^2\Sigma - X^2\Pi$	0.5	B	NO
PO	$B^2\Sigma - X^2\Pi$	0.12	B	NO
SH	* $A^2\Sigma - X^2\Pi$ {	0.04	A	HCl ⁺
		0.03		OH
SiCl	$A^2\Pi - X^2\Pi$	0.22	C	SiF
	$B^2\Sigma - X^2\Pi$	1	C	SiF
SiF	* $B^2\Sigma - X^2\Pi$	1.3	B	CF
	$C^2\Delta - X^2\Pi$	1.3	B	CF
SiH	$B^2\Sigma - X^2\Pi$	0.12	B	CH
	$C^2\Sigma - X^2\Pi$	0.20	B	CH
SiN	$A^2\Sigma - X^2\Sigma$ {	1.7	B	CN
		0.8		AlO
SiS	$D^1\Pi - X^1\Sigma$ {	0.78	A	SiO
		0.58		CS
SnF	$A^2\Sigma - X^2\Pi$	0.58	C	SiF
	$B^2\Sigma - X^2\Pi$	1.9	B	CF
	$C^2\Delta - X^2\Pi$	2.0	C	CF
SnH	$A^2\Delta - X^2\Pi$	0.2	B	CH
SnO	$D^1\Pi - X^1\Sigma$	1.5	B	CO
SnS	$D^1\Pi - X^1\Sigma$	0.9	C	CS
SrF	$C^2\Pi - X^2\Sigma$	12	B	SrCl
	$B^2\Sigma - X^2\Sigma$ {	11	A	YO
		7.0		CaF
		9.5		SrCl
SrH	$A^2\Pi - X^2\Sigma$	1.6	C	MgH
SrO	$A^1\Sigma - X^1\Sigma$	1.1	B	BaO
TiN	$B^2\Sigma - X^2\Sigma$ {	1.7	B	CaF
		2.6		ScO
	$A^2\Pi - X^2\Sigma$ {	6.5	B	CaF
		9		ScO
TiF	$C^1\Pi - X^1\Sigma$	8.4	C	BF
ZrN	$A^2\Pi - X^2\Sigma$ {	6.0	B	YO
		10		SrF
ZrO	$B^2\Sigma - X^2\Sigma$	2.7	B	YO
	$A^3\Phi - X^3\Delta$	41	B	TiO
	$C^3\Delta - X^3\Delta$	11	B	TiO

Примечание. Звездочкой отмечены переходы, для которых предсказанные величины $S_e(r_{00})$ являются, по мнению авторов, более надежными, чем соответствующие экспериментальные данные.

предсказаны с точностью до коэффициента 2; к классу B — до коэффициента 3; к классу C — до коэффициента 5.

Отметим, что значение $S_e(r_{00})$ каждого перехода могло быть предсказано, вообще говоря, трижды (используя три корреляционных соотношения), но сделать это удалось только для перехода $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ молекулы SrF и перехода $C^2\Pi - X^2\Sigma$ молекулы BaBr. По двум корреляционным соотношениям значения $S_e(r_{00})$ были получены уже для 13 переходов. Степень согласия этих величин следует признать чрезвычайно хорошей — в 14 из 15 случаев различия составляют $\sim 100\%$.

Таким образом, точность предсказанных величин $S_e(r_{00})$ часто оказывается сравнимой с реальной точностью экспериментальных данных [4]. Поэтому в случаях, когда экспериментальные данные вызывают сомнения и в то же время соответствующие величины могли быть проверены по двум корреляционным соотношениям на основе надежных базовых значений, в настоящей работе предпочтение отдавалось предсказанным результатам. Такие исправления были приняты для молекул BaCl, BaBr, BaJ, CS, SiF, SH и также представлены в таблице.

В заключение отметим, что найденные в настоящей работе корреляционные соотношения (1)–(3) получены на основе анализа данных для переходов между состояниями с близкими значениями энергий возбуждения T_e . Когда же различия в T_e оказываются значительными, найденные соотношения требуют, возможно, уточнения (например, включения в них величин T_e).

Авторы благодарят М. А. Ельяшевича за интерес к настоящей работе и В. М. Татевского за полезное обсуждение представленных в ней результатов.

Литература

- [1] А. П. Монякин, Л. А. Кузнецова, Н. Е. Кузьменко, Ю. Я. Кузяков, Ю. А. Пластинин. Опт. и спектр., 48, в. 1, 1980.
- [2] Spectroscopic Data relative to Diatomic Molecules: International Tables of Selected constants. Ed. by V. Rosen. Oxford—N. Y.—Toronto—Sydney: Pergamon Press, 1970.
- [3] Diatomic Molecules a Critical Bibliography of Spectroscopic Data Ed. by R. Barrow. Paris, 1973—1975.
- [4] Н. Е. Кузьменко, Л. А. Кузнецова, А. П. Монякин, Ю. Я. Кузяков, Ю. А. Пластинин. Усп. физ. наук, 127, 451, 1979.

Поступило в Редакцию 11 июня 1979 г.