

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ТРЕХПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КРИВЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В. Г. Блинкова и Т. Н. Попова

Проведен расчет факторов Франка—Кондона для шести электронных переходов в молекуле  $N_2$ . Для описания электронных состояний были использованы специально сконструированные нами потенциалы. Результаты расчетов показали, что основную роль играет точность описания центральной части кривой. Это позволило глубже обосновать разработанную нами ранее методику использования полуэмпирических трехпараметрических потенциалов для описания электронных состояний двухатомных молекул.

Для решения многих задач спектроскопии двухатомных молекул необходимо знать значения факторов Франка—Кондона. При этом нередко представляют интерес факторы, рассчитанные для высоких квантовых чисел  $v'$  и  $v''$ .

Ранее нами была разработана методика применения некоторых полуэмпирических трехпараметрических потенциалов для расчета факторов Франка—Кондона [1]. Комбинации потенциальных функций, дающие лучшие значения факторов Франка—Кондона для данного перехода, подбирались путем сравнительного изучения этих функций [2]. В качестве критерия точности данного потенциала для некоторого электронного состояния использовалось сравнение положения колебательных уравнений, полученных при решении радиального уравнения Шредингера (с этим потенциалом), с их экспериментальными значениями. При этом надо отметить, что наиболее высокие колебательные энергии для ряда электронных состояний определены экспериментально нередко со значительными погрешностями, а во многих случаях вовсе не определены. Поэтому сравнение проводилось лишь для известных колебательных уравнений исследуемых электронных состояний. Ход абсолютных погрешностей колебательных энергий для исследуемых потенциалов (Морзе, Варшии, Левина и Липшикотта) позволял предположить, что для более высоких колебательных уровней (не известных экспериментально) систематизация потенциальных функций получится аналогичная.

Задачей настоящей работы было проверить, как влияет именно высокоэнергетическая часть потенциала («хвост» потенциальной кривой) на точность описания электронного состояния двухатомной молекулы с помощью данного потенциала.

Для выполнения такой проверки было сконструировано несколько потенциалов. Средняя часть всех этих потенциалов строилась путем квадратичного интерполирования по Ньютону значений экспериментально определенных колебательных энергий. В качестве узлов интерполяции выбирались точки поворота, определенные по методу Ридберга—Клейна—Рисса (RRR). К полученной таким образом части пришивались: а) потенциалы отталкивания и притяжения, предложенные в работе [3] для действующей части потенциала

$$V_{\text{отт}}' = D_e \left[ 1 - \left( \frac{1}{r^{12}} a + b \right) \right], \quad (1)$$

$$V_{\text{прит}} = D_e \left[ 1 - \frac{a'}{r \cdot b'} \right], \quad (2)$$

где  $D_e$  — энергия диссоциации,  $r$  — межъядерное расстояние,  $a$ ,  $b$ ,  $a'$ ,  $b'$  — константы, определяемые из условий сшивания (см. далее); б) «хвосты» от различных трехпараметрических полуэмпирических функций.

Построенные таким образом потенциалы были использованы при расчетах факторов Франка—Кондона шести переходов молекулы  $N_2$

$$a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+, \quad a^1\Sigma_u - X^1\Sigma_g^+, \quad A^3\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+, \quad W^1\Delta_u - X^1\Sigma_g^+, \quad B^3\Pi_g - X^1\Sigma_g^+, \quad B'^3\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+,$$

для которых имеются факторы Франка—Кондона, рассчитанные ранее [4] с волновыми функциями РКР, и достаточно точно определены молекулярные константы. Полученные факторы сравнивались далее с ранее известными.

Для конструирования вышеупомянутых потенциалов нами была составлена программа для ЭВМ БЭСМ-4. Функции отталкивания и притяжения (1), (2) в результате сшивания должны гладко соединяться со средней частью кривой. Из этого условия и определяются константы  $a$ ,  $b$ ,  $a'$  и  $b'$ . Функция (1) как бы привязывается к двум последним колебательным уровням: составляются два уравнения, в которых в качестве  $V_{\text{отт}}$  берутся значения двух последовательных верхних колебательных энергий, а для  $r$  — значения двух соответствующих (для левой части кривой) точек поворота. Затем эта система двух линейных алгебраических уравнений решается методом Гаусса по схеме главных элементов, в результате получаются значения констант  $a$  и  $b$ . Аналогично определяются  $a'$  и  $b'$ .

Для гладкого сшивания средней части кривой с «хвостами» полуэмпирических трехпараметрических функций обычно возникает необходимость сдвига этих «хвостов». В результате численной итерационной процедуры определяются размеры сдвига для левой и правой частей кривой

$$\Delta_{\text{лев}} = [r_0 + h(m-1) - h + h'(m'-2) + \dots] - r_{\text{min}},$$

$$\Delta_{\text{прав}} = [r_{n+1} - h(m-1) + h'(m'-2) + \dots] - r_{\text{max}},$$

где:  $r_{\text{min}}$ ,  $r_{\text{max}}$  — межъядерные расстояния, соответствующие точкам поворота для последнего колебательного уровня  $U_m = E_{\text{max}}$  в средней части кривой,  $r_0$ ,  $r_{n+1}$  — начальное и конечное значение  $r$  при расчете,  $h' = h/10$ , где  $h$  — шаг.

Сконструированные таким образом потенциалы были затем использованы для расчетов факторов Франка—Кондона для шести вышеупомянутых переходов в молекуле  $N_2$ . Необходимые волновые функции получались с помощью численного интегрирования радиального уравнения Шредингера по методу Нумерова—Кули [5].

В таблице приведены результаты расчета факторов Франка—Кондона (только для значений, расположенных по параболе Кондона), полученные при исполь-

Парабола Кондона для перехода  $a'^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+ N_2$

| $v' - v''$ | Потенциалы РКР [4] | Потенциалы с «хвостами» из функций притяжения и отталкивания | $\Delta$ | Комбинация потенциалов с «хвостами» Морзе—Варши | $\Delta$ |
|------------|--------------------|--|----------|---|----------|
| 6—0        | 0.1040             | 0.1042   | 0.0002   | 0.1042  | 0.0002   |
| 5—0        | 0.0916             | 0.0918   | 0.0002   | 0.0918  | 0.0002   |
| 4—1        | 0.1020             | 0.1019   | 0.0001   | 0.1019  | 0.0001   |
| 3—1        | 0.1130             | 0.1125   | 0.0005   | 0.1125  | 0.0005   |
| 2—2        | 0.1206             | 0.1206   | 0        | 0.1206  | 0        |
| 1—3        | 0.1385             | 0.1397   | 0.0012   | 0.1391  | 0.0006   |
| 0—5        | 0.2039             | 0.2036   | 0.0003   | 0.2077  | 0.0008   |
| 1—8        | 0.1531             | 0.1513   | 0.0018   | 0.1513  | 0.0018   |
| 2—11       | 0.1470             | 0.1461   | 0.0009   | 0.1461  | 0.0009   |
| 3—13       | 0.1428             | 0.1424   | 0.0004   | 0.1424  | 0.0004   |
| 4—15       | 0.1361             | 0.1362   | 0.0001   | 0.1363  | 0.0002   |
| 5—16       | 0.1368             | 0.1363   | 0.0005   | 0.1364  | 0.0001   |
| 6—18       | 0.1408             | 0.1414   | 0.0006   | 0.1416  | 0.0008   |
| 7—20       | 0.1313             | 0.1318   | 0.0005   | 0.1327  | 0.0014   |

зовании волновых функций различных потенциалов для одного из исследуемых электронных состояний. Для сравнения приводятся аналогичные факторы, рассчитанные с волновыми функциями РКР [4]. Рассчитаны абсолютные погрешности

$$\Delta = |q_{\text{РКР}} - q_{\text{прибл}}|,$$

где  $q$  — факторы Франка—Кондона.

Из таблицы видно, что значения факторов Франка—Кондона получаются приблизительно одинаковыми в обоих случаях, когда электронные состояния перехода описываются сконструированными нами потенциалами, у которых в качестве «хвостов» используются: 1) функции притяжения и отталкивания, 2) полуэмпирические трехпараметрические функции, подобранные в соответствующей комбинации (для данного электронного перехода — это «хвосты» от функции Морзе и Варшии). При этом погрешности  $\Delta q$  незначительны.

Несколько большие погрешности получаются, если для расчета факторов Франка—Кондона использовать комбинации полуэмпирических трехпараметрических функций, выбранные для данного электронного перехода методом сравнительного изучения [1, 2], хотя вообще-то и эти погрешности малы. Аналогичные результаты получаются и для других исследованных нами переходов.

Следовательно, при описании электронных состояний двухатомных молекул основную роль играет точность описания центральной части потенциальной кривой. Гораздо меньшее значение имеет, с помощью какой функции описаны «хвосты» потенциала. Поэтому, если при сравнительном изучении нескольких полуэмпирических трехпараметрических функций для какой-то из них для исследуемого электронного состояния получается хорошее совпадение колебательных энергий с их экспериментальными значениями в области известных значений колебательных энергий, то эту функцию с достаточной точностью можно использовать для описания данного электронного состояния, считая, что она даст хороший результат и для высокоэнергетической части потенциала.

#### Литература

- [1] В. Г. Блинкова, Т. Н. Попова. *Опт. и спектр.*, 41, 25, 1976.
- [2] В. Г. Блинкова. *Изв. вузов СССР, физика*, № 11, 43, 1974.
- [3] R. N. Zare, E. O. Larsson, R. A. Berg. *J. Molec. Spectr.*, 15, 117, 1965.
- [4] W. Benesch, Y. T. Vanderslice, S. G. Tilford, P. G. Wilkinson. *Astrophys. J.*, 143, 1, 1965.
- [5] J. W. Cooley. *Math. Comp.*, 15, 76, 1961.

Поступило в Редакцию 2 февраля 1981 г.