

УДК 539.184.01

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ФАКТОРЫ ФРАНКА-КОНДОНА ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Столяров А. В., Кузьменко Н. Е.

Используя теорию возмущения 1-го порядка, получены аналитические выражения зависимости факторов Франка—Кондона (ФФК) от вращательного квантового числа J для P -, Q - и R -ветвей в виде полиномиального разложения по $J (J+1)$, справедливые для синглет-синглетных переходов. Получен новый количественный критерий оценки влияния колебательно-вращательного взаимодействия на ФФК двухатомных молекул. Возможности предлагаемого приближения проиллюстрированы на примерах $A-X$ и $B-X$ электронных переходов молекулы $^{130}\text{Te}_2$.

Для описания интенсивностей электронно-колебательно-вращательных спектров (ЭКВ) двухатомных молекул (ДМ) необходимо привлекать модели, учитывающие колебательно-вращательное взаимодействие (КВВ). В частности, в таком случае, оставаясь в рамках адиабатического приближения, можно рассчитывать факторы Франка—Кондона (ФФК), зависящие от вращения,

$$q_{v'v''}^{J'J''} = \langle v'J' | v''J'' \rangle^2 = \left| \int_0^\infty \Psi_{v'J'}^*(R) \Psi_{v''J''}(R) dR \right|^2, \quad (1)$$

где $\Psi_{vJ}(R)$ — колебательная волновая функция, зависящая от вращательного квантового числа J .

Для нахождения $\Psi_{vJ}(R)$ обычно численными методами решают радиальное уравнение Шредингера с неким эффективным потенциалом $U_{\text{эфф}}(R)$. В качестве $U_{\text{эфф}}(R)$ чаще всего берут сумму невращающегося РКР потенциала с центробежным членом [1]

$$U_{\text{эфф}}(R) = U_{\text{РКР}}(R) + \frac{\hbar^2}{8\pi^2 c \mu} \frac{J(J+1)}{R^2}. \quad (2)$$

Такой подход является наиболее точным, однако требует больших затрат машинного времени (особенно, если необходим учет большого числа J). Кроме того, обилие получаемой числовой информации не позволяет представить ее в виде стандартных таблиц, как это обычно делается для ФФК, рассчитанных без учета КВВ [2]. В этом случае приходится аппроксимировать полученный набор $q_{v'v''}^{J'J''}$ для каждой отдельной $v'—v''$ -полосы с помощью рядов [3]

$$\bar{q}_{v'v''}^{J'J''} = (1 + bx + cx^2)^2, \quad (3)$$

где $x = J'' (J'' + 1)$, а коэффициенты a , b , c определяются при помощи метода наименьших квадратов и не имеют физического смысла.

В связи с большой трудоемкостью расчетов $q_{v'v''}^{J'J''}$ очень заманчивой выглядит идея отыскания количественного критерия влияния КВВ на ФФК, который бы указывал на действительную необходимость их проведения. Впер-

вые такая попытка была предпринята в [4]. Используя модель гармонического осциллятора, он показал, что критерием учета влияния КВВ может рассматриваться параметр $\gamma = 2B_e/\omega_e$ (γ — усредненная величина для двух комбинирующих состояний). Долгое время считалось, что для переходов с $\gamma \leq 10^{-3}$ КВВ незначительно и только для переходов с $\gamma \geq 10^{-3}$ необходимо расчет ФФК с учетом КВВ. Однако анализ имеющихся данных по $q_{v'v''}^{J'J''}$ дает много примеров, не подтверждающих такое утверждение [5]. После [4] рассматривались и другие критерии учета влияния КВВ [6-8]; в [5] было показано, что наиболее удачным из них является критерий

$$\varepsilon = |\Delta r_0 - \Delta r_e| = \left| \left\{ \left(\frac{2B'_e}{\omega'_e} \right)^2 r'_e - \left(\frac{2B''_e}{\omega''_e} \right)^2 r''_e \right\} J(J+1) \right| \quad (4)$$

предложенный в [7] и представляющий собою разность разностей равновесных межъядерных расстояний комбинирующих состояний с учетом (Δr_0) и без учета (Δr_e) вращения (для случая $J'=J''$). Критерий ε был получен на основе использования аналитических волновых функций $\Psi_{vJ}(R)$, являющихся решением уравнения Шредингера с потенциалом Морзе—Пекериса. В отличие от параметра γ критерий ε уже учитывает взаимное расположение комбинирующих электронных состояний, однако имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что не удается найти [7] аналитическую взаимосвязь критерия ε с величинами ФФК; поэтому только на основе статистического сопоставления данных по $q_{v'v''}^{J'J''}$ соответствующим значениям ε было получено следующее эмпирическое правило [1, 5]: для молекулярных систем с $\varepsilon < 10^{-2}$ Å влияние КВВ на ФФК пренебрежимо мало, для систем с $\varepsilon > 10^{-2}$ Å обязательны специальные исследования, ФФК молекулярных систем с $\varepsilon > 1$ Å очень значительно изменяются с ростом J (для $J=100$). К недостатку критерия ε следует отнести и то, что он не объясняет тот экспериментально-расчетный факт, что КВВ особенно сильно сказывается на малых значениях ФФК.

Аналитические выражения для расчета $q_{v'v''}^{J'J''}$

Для учета влияния КВВ на величины ФФК воспользуемся общей формулой для возмущенных значений матричных элементов, вычисленных с точностью до членов первого порядка теории возмущений [9],

$$\begin{aligned} \langle v'J' | v''J'' \rangle &= \langle v' | v'' \rangle + \sum_{k \neq v'} \frac{\langle v' | \frac{1}{R^2} | k \rangle \langle v'' | k \rangle}{E_{v'} - E_k} J'(J'+1) + \\ &+ \sum_{k \neq v''} \frac{\langle v'' | \frac{1}{R^2} | k \rangle \langle v' | k \rangle}{E_{v''} - E_k} J''(J''+1). \end{aligned} \quad (5)$$

Вычисления по уравнению (5) не представляют труда, так как в него входят только колебательные волновые функции, вычисленные для случая $J=0$. Кроме того, для контроля точности $\Psi_{vJ=0}(R)$ часто рассчитывают величины центрального искажения

$$D_v = \sum_{k \neq v} \frac{\left| \langle v | \frac{1}{R^2} | k \rangle \right|^2}{E_v - E_k} \quad (6)$$

и тогда расчет $q_{v'v''}^{J'J''}$ по формуле (5) становится совсем простым, так как не требует дополнительного вычисления интегралов по сравнению с обычными расчетами ФФК без учета КВВ.

Перепишем формулу (5) для расчета $q_{v'v''}^{J'J''}$ P-, Q- и R-ветвей в более компактном виде

$$q_{v'v''}^{J'J''} = A \{ 1 + BJ'(J'+1) + CJ''(J''+1) \}^2. \quad (7)$$

Коэффициенты A , B и C , входящие в формулу (7), имеют ясный физический смысл

$$A = q_{v'v''} \text{ (ФФК для } J' = J'' = 0), \quad (8)$$

$$B = \sum_k \frac{\langle v' | \frac{1}{R^2} | k \rangle \langle v'' | k \rangle}{(E_{v'} - E_k) \langle v' | v'' \rangle}, \quad k \neq v', \quad (9)$$

$$C = \sum_k \frac{\langle v'' | \frac{1}{R^2} | k \rangle \langle v' | k \rangle}{(E_{v''} - E_k) \langle v' | v'' \rangle}, \quad k \neq v''. \quad (10)$$

Новый критерий учета влияния вращения на ФФК

Используем теперь выражение (5) для вывода нового критерия учета КВВ на ФФК. Используя неравенства Коши—Буняковского [12], сделаем оценку сверху сумм произведений, входящих в формулу (5),

$$\left| \sum_k \frac{\langle v' | \frac{1}{R^2} | k \rangle \langle v'' | k \rangle}{E_{v'} - E_k} \right|^2 \leq \sum_k \left| \frac{\langle v' | \frac{1}{R^2} | k \rangle}{E_{v'} - E_k} \right|^2 \sum_k \langle v'' | k \rangle^2, \quad (11)$$

$$\left| \sum_k \frac{\langle v'' | \frac{1}{R^2} | k \rangle \langle v' | k \rangle}{E_{v''} - E_k} \right|^2 \leq \sum_k \left| \frac{\langle v'' | \frac{1}{R^2} | k \rangle}{E_{v''} - E_k} \right|^2 \sum_k \langle v' | k \rangle^2. \quad (12)$$

Первую сумму справа в выражениях (11) [и (12)] оценим в гармоническом приближении

$$\sum_k \left| \frac{\langle v' | \frac{1}{R^2} | k \rangle}{E_{v'} - E_k} \right|^2 \approx 4 \left(\frac{B'_e}{\omega'_e} \right)^3, \quad (13)$$

$$\sum_k \left| \frac{\langle v'' | \frac{1}{R^2} | k \rangle}{E_{v''} - E_k} \right|^2 \approx 4 \left(\frac{B''_e}{\omega''_e} \right)^3, \quad (14)$$

вторую сумму в (11) и (12) оценим по правилу нормировки ФФК

$$\sum_k \langle v' | k \rangle^2 = \sum_k \langle v'' | k \rangle^2 = 1 - \langle v' | v'' \rangle^2. \quad (15)$$

Для абсолютного изменения Δ в величинах ФФК при учете КВВ (для случая $J' = J''$) получим

$$\Delta = \left| \sqrt{q_{v'v''}^{J'J''}} - \sqrt{q_{v'v''}} \right| = \left| \left\{ \left(\frac{B'_e}{\omega'_e} \right)^{3/2} \pm \left(\frac{B''_e}{\omega''_e} \right)^{3/2} \right\} \sqrt{1 - q_{v'v''}} \right| 2J(J+1). \quad (16)$$

Точность вычисления $q_{v'v''}^{J'J''}$ по формуле (7) для различных v' , v'' , J' , J'' демонстрируется таблицей, в которой для сравнения приведены значения ФФК для систем $\text{AO}_u^+ - \text{XO}_g^+$ и $\text{VO}_u^+ - \text{XO}_g^+$ $^{130}\text{Te}_2$, рассчитанные нами наиболее точным методом по программе, описанной в [2]. Молекулярные постоянные для состояний AO_u^+ и VO_u^+ взяты из справочника [10], для состояния XO_g^+ — из [11]. Точность расчета $q_{v'v''}^{J'J''}$ по формуле (7) определяется точностью первого при-

близения теории возмущения и естественно с ростом J' , J'' падает. Кроме того, точность зависит от количества учитываемых слагаемых в суммах (9) и (10), и поэтому с ростом v' и v'' падает.

Знак «+» соответствует максимальному влиянию КВВ, знак «-» — наиболее реальной ситуации (см. таблицу).

Сравнение ФФК для систем $A-X$ и $B-X$ $^{130}\text{Te}_2$, рассчитанных с потенциалом RKR методом численного интегрирования и по формуле (10)

Переход		$J' = J'' = 0$	Переход $A0_u^+ - X0_g^+$, $J' = 53$		
v'	v''		P-ветвь	Q-ветвь	R-ветвь
11	0	3.437 (-3)	*3.316 (-3) **3.317	3.309 (-3) 3.310	3.302 (-3) 3.303
11	3	4.706 (-2)	4.738 (-2) 4.736	4.740 (-2) 4.739	4.742 (-2) 4.741
11	8	2.906 (-3)	3.448 (-3) 3.446	3.484 (-3) 3.481	3.520 (-3) 3.517
11	12	1.247 (-3)	8.842 (-4) 8.826	8.629 (-4) 8.611	8.422 (-4) 8.403
11	16	1.193 (-2)	1.098 (-2) 1.096	1.092 (-2) 1.090	1.086 (-2) 1.084
11	18	5.834 (-3)	6.703 (-3) 6.693	6.763 (-3) 6.751	6.822 (-3) 6.809
11	22	1.499 (-4)	3.585 (-4) 3.582	3.759 (-4) 3.755	3.934 (-4) 3.928
11	26	1.221 (-3)	7.906 (-5) 7.888	7.642 (-4) 7.621	7.386 (-4) 7.364
Переход $B0_u^+ - X0_g^+$, $J' = 103$					
5	0	1.932 (-3)	1.762 (-3) 1.765	1.754 (-3) 1.757	1.746 (-3) 1.749
5	5	1.848 (-2)	2.110 (-2) 2.107	2.124 (-2) 2.121	2.138 (-2) 2.134
5	10	6.687 (-8)	1.869 (-4) 1.887	2.074 (-4) 2.093	2.289 (-4) 2.308
5	15	1.370 (-2)	1.084 (-2) 1.076	1.070 (-2) 1.061	1.056 (-2) 1.046
5	20	2.761 (-2)	2.412 (-2) 2.396	2.393 (-2) 2.376	2.375 (-2) 2.356
5	25	1.735 (-2)	1.382 (-2) 1.381	1.370 (-2) 1.362	1.352 (-2) 1.343
5	30	4.662 (-2)	4.934 (-2) 4.933	4.949 (-2) 4.948	4.965 (-2) 4.964

Примечание. * 1-я строка $q_{v'v''}^{J'J''}$ по формуле (7); ** 2-я строка $q_{v'v''}^{J'J''}$ — методом численного интегрирования.

Новый критерий Δ имеет ясный физический смысл и в отличие от ранее предложенных объясняет сильную зависимость малых ФФК от J (член $\sqrt{1 - q_{v'v''}}$).

Литература

- [1] Кузьменко Н. Е., Кузнецова Л. А., Кузяков Ю. Я. — УФН, 1983, т. 140, с. 75.
- [2] Кузьменко Н. Е., Кузнецова Л. А., Кузяков Ю. Я. Факторы Франка-Кондона двухатомных молекул. М., 1984.
- [3] Bell R. A., Dwivedi P. N., Branch D., Huffaker J. N. — Astrophys. J. Suppl. Ser., 1979, v. 41, p. 593.

- [4] James T. C. — J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 1770.
[5] Кузьменко Н. Е. — Хим. физика, 1983, № 1, с. 3.
[6] Le Roy R. J., Vrscay E. R. — Canad. J. Phys., 1972, v. 50, p. 1648.
[7] Murthy N. S., Gowda L. S. — J. Phys., v. B10, p. 491.
[8] Kobylanski A. I. — Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 1978, v. 45, p. 363.
[9] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., 1963, с. 164.
[10] Huber K. P., Herzberg G. Constants of Diatomic Molecules. N. Y., 1979.
[11] Verges J., Effantin C., Babaky O., d'Incan J., Posser S. L.,
Barrow F. R. — Phys. Scr., 1982, v. 25, p. 338.
[12] Korn G. A., Korn T. M. Mathematical Handbook. M., 1973, p. 32.

Поступило в Редакцию 6 февраля 1986 г.
