

РАСЧЕТ ИНТЕГРАЛОВ ФРАНКА—КОНДОНА
 ДЛЯ ТРЕХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ.
 ПЕРЕХОД ${}^1B_2 \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ В МОЛЕКУЛЕ CO_2

М. А. Ковнер, А. В. Горохов, Г. А. Герасимов и Е. Н. Базаров

Получены общие формулы для интегралов Франка-Кондона, соответствующих электронно-колебательным переходам в симметричных трехатомных молекулах с учетом вырождения колебаний. Формулы применены к переходу ${}^1B_2 \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ в молекуле CO_2 , сопровождающему реакцию рекомбинации $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$. Результаты расчета находятся в согласии с экспериментальными данными, полученными в работе [1].

В механизмах работы молекулярных газовых и химических лазеров могут играть существенную роль процессы диссоциации и рекомбинации. В случае лазера на CO_2 такими реакциями являются $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}$. Согласно [1, 2], в зависимости от электронных состояний CO и O , молекулы CO_2 могут образоваться в состояниях 1B_2 ($r'_0 = 1.24 \text{ \AA}$, валентный угол $\Theta'_0 = 122^\circ$), 3B_2 и ${}^1\Sigma_g^+$ ($r''_0 = 1.16 \text{ \AA}$, $\Theta''_0 = \pi$), r_0 — длина связи CO . Анализ спектра излучения [1] показывает, что верхним состоянием является 1B_2 , причем в максимальной степени заселяются уровни основного состояния ${}^1\Sigma_g^+$ с колебательными квантовыми числами $2v''_1 + v''_2 = 37$ и $v''_3 = 0$; индексы 1, 2, 3 соответствуют валентному симметричному, деформационному и валентному антисимметричному колебаниям. Наряду с излучательными электронно-колебательными переходами, могут происходить безызлучательные переходы, обусловленные пересечением потенциальных кривых и неупругими столкновениями [3], причем все эти процессы приводят к заселению высоких колебательных уровней основного состояния. Для расчета вероятностей переходов и населенностей высоких колебательных уровней необходимо располагать интегралами Франка—Кондона, соответствующими переходам из нелинейной конфигурации в линейную. Такие же переходы происходят в CS_2 , HCN , C_2H_2 . Выводу формул для таких интегралов и их численному расчету посвящена настоящая работа. Для расчета следует установить связь между колебательными и вращательными координатами линейной и изогнутой молекулы.

1. Т. к. при переходе от изогнутой молекулы к линейной происходит замена одной вращательной координаты на колебательную координату, то необходимо для обеих молекул ввести в рассмотрение по 6 координат:

$$q'_1, q'_2, \gamma'; \vartheta, \varphi, \psi \text{ и } q_1, q_2, \gamma_1, \gamma_2, \vartheta, \varphi$$

(два штриха у величин, относящихся к линейной молекуле, будем опускать), где q — изменение длин связей CO , γ' — изменение валентного угла, γ_1, γ_2 — изменения валентных углов в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, проходящих через линию OCO , ϑ, φ, ψ — углы Эйлера. На необходимость введения вращательных координат указано в [4], но в этой работе эта задача не была решена.

Введем далее координаты симметрии

$$\left. \begin{aligned} S'_{1A_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (q'_1 + q'_2) = S'_1, & S_{\Sigma_g^+} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2) = S_1, \\ S'_{2A_1} &= \gamma' = S'_2, & S_{\Pi_u}^a &= \gamma_1 = S_{2a}, \\ S'_{E_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (q'_1 - q'_2) = S'_3, & S_{\Pi_u}^b &= \gamma_2 = S_{2b}, \\ & & S_{\Sigma_u^+} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2) = S_3 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

и нормальные координаты Q'_1, Q'_2, Q'_3 и Q_1, Q_{2a}, Q_{2b}, Q_3 , связанные с (1) формулами [5]

$$\left. \begin{aligned} S'_1 &= L'_{11}Q'_1 + L'_{12}Q'_2, & S_1 &= L_{11}Q_1, \\ S'_2 &= L'_{21}Q'_1 + L'_{22}Q'_2, & S_{2a} &= L_{22}^a Q_{2a}, & L_{22}^a &= L_{22}^b = L_{22}, \\ S'_3 &= L'_{33}Q'_3, & S_{2b} &= L_{22}^b Q_{2b}, \\ & & S_3 &= L_{33}Q_3, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Следуя [5], введем для двукратно вырожденных деформационных колебаний новые координаты

$$Q_{2a} = Q_2 \cos \psi, \quad Q_{2b} = Q_2 \sin \psi, \quad (3)$$

где угол ψ совпадает с углом Эйлера ψ изогнутой молекулы.

Тогда

$$S_{2a} = S_{2b} = \frac{L_{22}Q_2}{\sqrt{2}}. \quad (4)$$

Координаты симметрии могут быть выражены через текущие длины связей и валентные углы:

$$\left. \begin{aligned} \left. \begin{aligned} q'_1 &= r'_1 - r'_0 \\ q'_2 &= r'_2 - r'_0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} S'_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (r'_1 + r'_2 - 2r'_0), \\ S'_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (r'_1 - r'_2), \end{aligned} \right. & \left. \begin{aligned} q_1 &= r_1 - r_0 \\ q_2 &= r_2 - r_0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 + r_2 - 2r_0), \\ S_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2), \end{aligned} \\ \gamma' &= r'_0 (\theta' - \theta'_0), & \gamma_1 &= \gamma_2 = r_0 (\theta - \pi), \\ & & S_2 &= \sqrt{S_{2a}^2 + S_{2b}^2} = \sqrt{2} r_0 (\theta - \pi). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Приравнявая текущие колебательные координаты обеих молекул, получим

$$S'_1 = S_1 + \sqrt{2} (r_0 - r'_0); \quad S'_2 = \frac{r'_0}{r_0} S_2 + r'_0 (\pi - \theta'_0); \quad S'_3 = S_3. \quad (6)$$

Из (1)–(6) следуют формулы связи между нормальными координатами

$$\left. \begin{aligned} Q'_1 &= F_{11}Q_1 + F_{12}Q_2 + \Delta_1, \\ Q'_2 &= F_{21}Q_1 + F_{22}Q_2 + \Delta_2, \\ Q'_3 &= F_{33}Q_3, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} F_{11} &= (L^{-1})'_{11}L_{11}; \quad F_{12} = (L^{-1})'_{12}L_{22} \frac{r'_0}{r_0}; \\ F_{21} &= (L^{-1})'_{21}L_{11}; \quad F_{22} = (L^{-1})'_{22}L_{22} \frac{r'_0}{r_0}; \quad F_{33} = \frac{L_{33}}{L'_{33}}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &= (L^{-1})'_{11} \sqrt{2} (r_0 - r'_0) + (L^{-1})'_{12} r'_0 (\pi - \theta'_0), \\ \Delta_2 &= (L^{-1})'_{21} \sqrt{2} (r_0 - r'_0) + (L^{-1})'_{22} r'_0 (\pi - \theta'_0), \\ \Delta_3 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Запишем теперь формулы для колебательных волновых функций и самих интегралов Франка—Кондона в гармоническом приближении.

2. Для нормальных координат $Q'_1, Q'_2, Q'_3, Q_1, Q_3$ волновые функции имеют вид

$$\Psi_\nu(Q) = (2^{\nu\nu}! \sqrt{\pi} Q_0)^{-1/2} \exp(-Q_2/2Q_0^2) H_\nu(Q/Q_0), \quad (10)$$

ν — колебательное квантовое число, $Q_0 = \sqrt{\hbar/M\omega}$, ω — частота колебания, M — масса осциллятора, которая при выбираемой нами нормировке форм колебаний L и L' принимается равной массе атома водорода для всех осцилляторов, H_ν — полином Чебышева—Эрмита. Для двукратно вырожденного осциллятора (деформационные колебания линейной молекулы)

$$\begin{aligned} \Psi_{v_2}^l(Q_2, \psi) &= \left\{ 2 \left(\frac{v_2 - l}{2} \right)! / Q_{02} \left[\left(\frac{v_2 + l}{2} \right)! \right]^3 \right\}^{1/2} \exp(-Q_2^2/2Q_{02}^2) \times \\ &\times (Q_2/Q_{02}^2)^l L_{\frac{v_2-l}{2}}^l(Q_2^2/Q_{02}^2) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i l \psi} = \Psi_{v_2}^l(Q_2) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i l \psi}, \end{aligned} \quad (11)$$

l — квантовое число колебательного момента количества движения: $l = v_2, v_2 - 2, \dots, 1$ или 0 . L_m^l — обобщенные полиномы Лагерра.

Угловую часть в (11) можно включить во вращательную часть полного матричного элемента дипольного момента, и тогда в соответствии с (8) следует вычислить два интеграла

$$I_{v_1'v_2'}^{v_1v_2} = \int_{-\infty}^{\infty} dQ_1 \int_0^{\infty} Q_2 dQ_2 \Psi_{v_1'}(Q_1') \Psi_{v_2'}(Q_2') \Psi_{v_1}(Q_1) \Psi_{v_2}^l(Q_2), \quad (12)$$

$$I_{v_3'}^{v_3} = \int_{-\infty}^{\infty} dQ_3 \Psi_{v_3'}(Q_3') \Psi_{v_3}(Q_3). \quad (13)$$

Как показывает численный расчет $(L^{-1})'_{12} \ll (L^{-1})'_{11}$ и $(L^{-1})'_{21} \ll (L^{-1})'_{22}$. Пренебрегая в (8) недиагональными элементами матрицы L^{-1} , получим

$$Q_1' = F_{11}Q_1 + \Delta_1, \quad Q_2' = F_{22}Q_2 + \Delta_2. \quad (14)$$

Подстановка (14), (10), (11) в (12) позволяет представить (12) в виде произведения интегралов: $I_{v_1'v_2'}^{v_1v_2} = I_{v_1'}^{v_1} I_{v_2'}^{v_2}$. В случае двухатомной молекулы интеграл типа $I_{v_1'}^{v_1}$ вычислен в [6] ($F_{11} = 1$). Мы воспользуемся методом производящей функции из [6], обобщив его на случай $F_{11} \neq 1$, и одновременно конкретизируем общие формулы из [7]. В результате расчета мы получили формулу (громоздкие выкладки мы вынуждены опустить)

$$I_{n+1}^0 = [n/(n+1)]^{1/2} B I_{n-1}^0 - [2/(n+1)]^{1/2} C I_n^0, \quad (15)$$

где

$$\left. \begin{aligned} n &= v_1, \quad B = (Q_0'^2 - F_{11}^2 Q_0^2) / (Q_0'^2 + F_{11}^2 Q_0^2), \\ C &= F_{11} \Delta_1 Q_0 / (F_{11}^2 Q_0^2 + Q_0'^2), \quad I_n^0 = I_n^0 / I_0^0, \quad I_0^0 = 1, \\ I_0^0 &= [2Q_0 Q_0' / (F_{11}^2 Q_0^2 + Q_0'^2)]^{1/2} \exp \left\{ -\frac{\Delta_1^2}{2Q_0^2} \left[1 - (F_{11}^2 Q_0^2 / (F_{11}^2 Q_0^2 + Q_0'^2)) \right] \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Вычисление интеграла (13) значительно проще, так как $\Delta_3 = 0$. Его вычисление приводит к результату

$$\left. \begin{aligned} I_{v_3}^0 &= [(v_3 - F_{33}^2 v_3) / (v_3 + F_{33}^2 v_3)]^{v_3} [(2v_3)!]^{1/2} / 2^{v_3} v_3!, \\ I_0^0 &= [2 \sqrt{v_3 v_3'} / (v_3 + F_{33}^2 v_3)]^{1/2}, \end{aligned} \right\}, \quad v_3 \neq 0, \quad (17)$$

причем имеют место правила отбора $v'_3 = 0 \rightarrow v_3 = 0, 2, 4 \dots$; $v'_3 = 1 \rightarrow v_3 = 1, 3, 5, \dots$ и т. п.

Вычисление интеграла $I_{v'_3}^{v_3}$ значительно сложнее, так как он не может быть выражен через элементарные функции. Введя обозначения

$$x = Q_2/Q_{02}, \quad f = F_{22}Q_{02}/Q'_{02}; \quad d = \Delta_2/Q'_{02}, \quad v'_2 = n', \quad v_2 = n, \quad (18)$$

представим интеграл в виде

$$I_{n'}^{n'} \sim \int_0^{\infty} \exp \{ -[(1+f^2)x^2/2 + fxd] \} x^{l+1} L_{(n-l)/2}^l(x^2) H_n(fx+d) dx \quad (19)$$

и воспользуемся формулами для полиномов Лагерра и Чебышева—Эрмита из [8]. Тогда выполняя интегрирование, получим

$$I_{n'}^{n'} = \left[2Q_0 \left(\frac{n-l}{2} \right)! / \sqrt{\pi} \left(\frac{n+l}{2} \right)! n'! Q_0' \right]^{1/2} \cdot \exp \{ -[d^2(2+f^2)/4(1+f^2)] \} \times \\ \times (1+f^2)^{-\frac{l}{2}-1} \sum_{s=0}^{\frac{n-l}{2}} \sum_{m=0}^{n'} \sum_{v=0}^{\lfloor \frac{m}{2} \rfloor} \frac{(-1)^{s+v} (2s+m+l-2v+1)! n'! (2\sqrt{2}f)^{m-2v}}{(n'-m)! (s!)^2 \left(\frac{n+l}{2} - s \right)! v! (m-2v)!} \times \\ \times (1+f^2)^{\frac{m}{2}+s-v}, \quad (20)$$

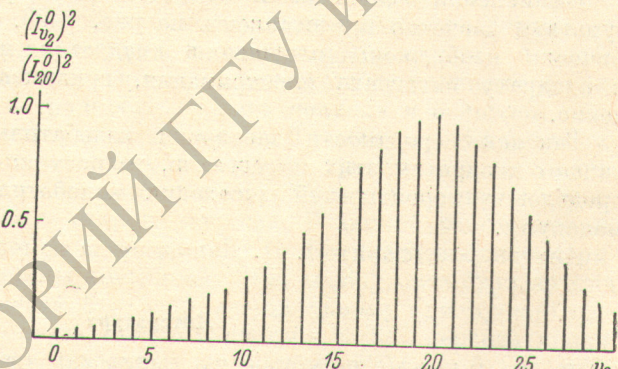
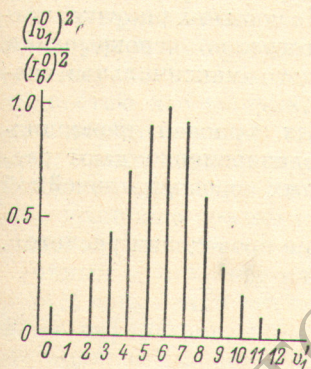


Рис. 1. Относительные значения квадратов интегралов Франка—Кондона для валентных симметричных колебаний. $v'_1 = 1250 \text{ см}^{-1}$. $(I_0^0)^2 = 0.241$. [При $v'_1 = 1200$ и 1300 см^{-1} получены максимальные значения $(I_0^0)^2 = 0.257$ и $(I_0^0)^2 = 0.201$].

Рис. 2. Относительные значения квадратов интегралов Франка—Кондона для деформационных колебаний. $v'_2 = 622 \text{ см}^{-1}$. $(I_{20}^0)^2 = 0.225 \cdot 10^{-3}$.

где $D_{-n}(z)$ — функция параболического цилиндра [8]. При практическом расчете используются рекуррентные соотношения между функциями D_{-n} различных порядков. В частном случае $n' = 0$ формула (20) упрощается.

Для получения полного квадрата интеграла перекрытия следует выполнить суммирование по l -подуровням нижнего состояния (l -расщепление не учитывается) и усреднение по вращательным подуровням верхнего состояния, в котором молекулу можно приближенно считать симметричным волчком [1]

$$(I_n^0)^2 = \sum_l \exp \left[-\frac{\hbar^2 (A' - B') l^2}{2kT} \right] (I_n^0)^2, \quad (21)$$

A', B' — вращательные постоянные изогнутой молекулы.

3. Для вычисления по формулам (8), (9) необходимо располагать значениями элементов матриц форм колебаний L и L' . В случае вековых уравнений 1-й степени это вычисление элементарно и приводит к результатам: $L_{11} = 0.251$, $L_{22} = 0.724$, $L_{33} = 0.481$, $L'_{33} = 0.305$. В случае векового уравнения 2-й степени вычисление L' возможно лишь по известным частотам колебаний и силовым постоянным. К сожалению, частоты колебаний изогнутой молекулы неизвестны. Поэтому

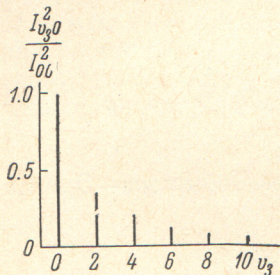


Рис. 3. Относительные значения квадратов интегралов Франка—Кондона для валентных антисимметричных колебаний. $\nu_3 = 2296$ см⁻¹. $(I_0)^2 = 0.543$.

мы могли лишь воспользоваться приближенной формулой [9]; $L = \sqrt{T^{-1}}$ (T^{-1} — матрица кинематических коэффициентов) с некоторой последующей вариацией. Расчеты интегралов выполнены при следующих значениях параметров: $F_{11} = 0.929$, $F_{12} = F_{21} = 0$, $\Delta_1 = 0.42$ Å, $F_{22} = 0.800$, $\Delta_2 = -0.992$ Å; $F_{33} = 1.609$. Частоты колебаний линейной молекулы следующие [4]: $\nu_1'' = 1355$ см⁻¹; $\nu_2'' = 673$ см⁻¹; $\nu_3'' = 2396$ см⁻¹. Как уже сказано, частоты колебаний изогнутой молекулы неизвестны. Мы предположили, что они снижаются при возбуждении. Интеграл (15) вычислен нами при значениях $\nu_1' = 1200, 1250, 1300$ см⁻¹. Частота ν_2' принята равной 622 см⁻¹. Интеграл (17) вычислен при $\nu_3' = 2296$ см⁻¹. Вращательные постоянные $A = 5.3$ см⁻¹; $B = 0.43$ см⁻¹. В (21) мы приняли $T = 300^\circ$ К.

Вычисления выполнены в соответствии с [1] для $\nu_1' = \nu_2' = \nu_3' = 0$. Результаты расчетов представлены на рис. 1—3. На каждом рисунке графически изображены отношения квадратов интегралов перекрытия к квадрату интеграла перекрытия, принимающего максимальное значение.

Так как вероятности заселения колебательных уровней пропорциональны квадратам этих интегралов, то рисунки одновременно дают распределение вероятностей заселения колебательных уровней линейной молекулы.

Авторы благодарят Н. И. Давыдову за помощь в проведении расчетов.

Литература

- [1] R. W. Dixon. Proc. Roy. Soc., A275, 431, 1963.
- [2] M. A. A. Clyne, B. A. Thrush. Proc. Roy. Soc., A269, 404, 1962.
- [3] I. Wieder, R. R. Neiman, A. P. Rodgers. Suppl. Appl. Optics, Chem. Lasers, № 2, 187, 1965.
- [4] W. L. Smith, P. A. Warsaw. Trans. Farad. Soc., 64, 1165, 1968.
- [5] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, т. 1, 591. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
- [6] Р. А. Прэем. Тр. ИФА АН ЭССР, № 16, 57, 1961.
- [7] T. E. Sharp, H. M. Rosenstock. J. Chem. Phys., 41, 3453, 1964.
- [8] Г. Бейтмен, Э. Эрдейи. Высшие трансцендентные функции, т. 2. Изд. «Наука», М., 1966.
- [9] A. Alix, Z. Bernard. Compt. Rend., 268B, 1307, 1969.

Поступило в Редакцию 22 декабря 1969 г.