

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО МОМЕНТА ПЕРЕХОДА
И ФАКТОРЫ ФРАНКА—КОНДОНА ДЛЯ ЗЕЛЕННОЙ
КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ МОЛЕКУЛЫ MgO

Н. А. НАЗИМОВА

Для дипольного излучения двухатомных молекул вероятность $A_{v'v''}$ колебательного перехода $v' \rightarrow v''$ с точностью до постоянного множителя определяется выражением

$$A_{v'v''} = \text{const } \nu_{v'v''}^3 \left| \int \psi_{v'} R_e(r) \psi_{v''} dr \right|^2,$$

где $\nu_{v'v''}$ — частота рассматриваемого перехода,
 $\psi_{v'}$ и $\psi_{v''}$ — волновые функции, описывающие v' - и v'' -состояния,
 $R_e(r)$ — электронный момент перехода.

Таким образом, величина $p_{v'v''} = \left| \int \psi_{v'} R_e(r) \psi_{v''} dr \right|^2$ является мерой вероятности перехода.

В первом приближении, пренебрегая зависимостью электронного момента перехода R_e от междуядерного расстояния r , можно считать, что вероятность колебательного перехода полностью определяется фактором Франка—Кондона

$$q_{v'v''} = \left| \int \psi_{v'} \psi_{v''} dr \right|^2.$$

В более общем случае, предполагая плавное изменение электронного момента перехода R_e с междуядерным расстоянием r , можно записать

$$p_{v'v''} = R_e^2(\bar{r}_{v'v''}) \left| \int \psi_{v'} \psi_{v''} dr \right|^2$$

или

$$p_{v'v''} = R_e^2(\bar{r}_{v'v''}) q_{v'v''},$$

где $\bar{r}_{v'v''} = r$ — центр масс — среднее междуядерное расстояние, приписываемое определенным образом каждой полосе

$$v' \rightarrow v''.$$

Целью данной работы являлось вычисление факторов Франка—Кондона и нахождение функциональной зависимости $R_e = f(r)$ для зеленой колебательной системы молекулы MgO, соответствующей электронному переходу $B^1\Sigma \rightarrow \chi^1\Sigma$.

Факторы Франка—Кондона для выбранной системы полос рассматривались в работе Ортенберга [1]. В данной работе они были вычислены, используя другие значения констант a_i .

Данных по \bar{r} -центроидам и зависимости $R_e = f(r)$ для MgO в литературе найти не удалось.

1. Вычисление факторов Франка—Кондона

Факторы Франка—Кондона находились методом „упрощенного потенциала Морзе“ [2].

Основная предпосылка метода: молекула является ангармоническим осциллятором и характеризуется потенциальной функцией Морзе

$$U(r) = D [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2.$$

Метод „упрощенного потенциала“ заключается в замене постоянных a_1 и a_2 соответствующих электронных состояний молекулы среднеарифметическим $a = \frac{a_1 + a_2}{2}$, причем должно выполняться условие

$$\left| \frac{a_1 - a_2}{a_1 + a_2} \right| < 5\%.$$

Тогда интегралы наложения можно находить, пользуясь формулами:

$$(0,0) = \left(\frac{1}{\rho_1} \right)^{\kappa_1-1} \left(\frac{1}{\rho_2} \right)^{\kappa_2-1} \frac{\Gamma(\kappa-1)}{\{\Gamma(\kappa_1-1)\Gamma(\kappa_2-1)\}^{\frac{1}{2}}},$$

$$\frac{(v'v'')}{(0,0)} = (-1)^{v'+v''} \frac{N_1^{(v')} N_2^{(v'')}}{N_1^{(0)} N_2^{(0)}} \sum_{\sigma=0}^{v'+v''} (-1)^\sigma \frac{\Gamma(K-1-\sigma)}{\Gamma(K-1)} C(v'v''; \sigma),$$

где

$$C(v'v''; \sigma) = \sum_{n=0}^{\sigma} C_v^n C_{v''}^{\sigma-n} \rho_1^n \rho_2^{\sigma-n} \frac{\Gamma(K_1 - v') \Gamma(K_2 - v'')}{\Gamma(K_1 - v' - n) \Gamma(K_2 - v'' - \sigma + n)};$$

$$K_1 = \left(\frac{\omega_e}{\omega_e x_e} \right)_1 \left(\frac{a_1}{a} \right)^2; \quad K_2 = \left(\frac{\omega_e}{\omega_e x_e} \right)_2 \left(\frac{a_2}{a} \right)^2; \quad K = \frac{K_1 + K_2}{2},$$

$$\rho_1 = \frac{\lambda}{\lambda_1}; \quad \rho_2 = \frac{\lambda}{\lambda_2}; \quad \lambda_1 = K_1 e^{ar_{e1}}; \quad \lambda_2 = K_2 e^{ar_{e2}}; \quad \lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}.$$

Интегралы наложения (v', v'') и факторы Франка—Кондона $q(v', v'')$ были найдены для полос (0,0), (1,1), (2,2), (0,1), (1,2) и (2,3) зеленой колебательной системы молекулы MgO, соответствующие длины волн кантов этих полос равны 5007,3; 4996,7; 4985,9; 5206,0; 5192,0; 5177,4 Å.

Вычисление интегралов наложения для других полос зеленой колебательной системы молекулы MgO не имеет смысла, так как метод „упрощенного потенциала“ справедлив лишь для малых значений v' и v'' .

Для рассматриваемой системы полос $\left| \frac{a_1 - a_2}{a_1 + a_2} \right| = 2,23\% < 5\%$; сле-

довательно, введение среднеарифметического a допустимо. Значения молекулярных констант ω_e , $\omega_e x_e$ [3], а также значения a , K , λ и ρ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состояние	$\omega_e \text{ см}^{-1}$	$\omega_e x_e \text{ см}^{-1}$	$a_i \text{ \AA}$	κ	λ	ρ
$x^1\Sigma$	785,06	5,18	1,7287	158,40	3050	1,0120
$B^1\Sigma$	824,08	4,76	1,6533	165,50	3123	0,9883

Среднеарифметические значения

$$a = 1,6910 \text{ \AA}; \quad K = 161,95; \quad \lambda = 3086,5.$$

Гамма-функции, входящие в выражение для интеграла наложения (0,0), находили, используя асимптотическое разложение логарифма гамма-функции.

$$\ln \Gamma(x) = \ln [\sqrt{2\pi} x^{-\frac{1}{2}} e^{-x}] + \frac{1}{12x} + \dots$$

Отношение нормировочных постоянных определялось по формуле

$$\frac{N_i^{(v)}}{N_i^{(v-1)}} = \left[\frac{K_i - v}{v} \frac{K_i - 2v - 1}{K_i - 2v + 1} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Результаты расчетов интегралов наложения (v' , v'') и факторов Франка—Кондона $q(v', v'')$ приведены в табл. 2. При расчетах использовались семизначные таблицы логарифмов.

Таблица 2

Переход	(v' , v'')	$q(v', v'')$
(0,0)	0,9900	0,9801
(1,1)	0,9740	0,9487
(2,2)	0,9558	0,9136
(0,1)	-0,1291	0,01667
(1,2)	-0,1848	0,03415
(2,3)	-0,2336	0,05457

2. Вычисление r-центроидов

Среднее междуядерное расстояние $\bar{r}_{v'v''}$, связанное с колебательным переходом $v' \rightarrow v''$ двухатомной молекулы и называемое r -центроидом, определяется как

$$\bar{r}_{v'v''} = \frac{\int \psi_{v'} r \psi_{v''} dr}{\int \psi_{v'} \psi_{v''} dr}.$$

Об r -центроидах имеет смысл говорить при выполнении следующих условий [4]:

1) $\mu \omega_e \sim 10^4$, где μ — приведенная масса рассматриваемой молекулы в единицах атомного веса;

2) $0,01 \text{ \AA} < |r_{e_1} - r_{e_2}| < 0,25 \text{ \AA}$;

3) $v' < 10$; $v'' < 10$.

Все вышеперечисленные условия выполнены для зеленой колебательной системы молекулы MgO (электронный переход $B^1\Sigma \rightarrow \chi^1\Sigma$).

r -центроиды находились для следующих полос названной системы: (0,0), (1,1), (2,2), (3,3), (4,4), (5,5), (0,1), (1,2), (2,3), соответствующие длины волн кантов этих полос 5007,3; 4996,7; 4985,9; 4974,5; 4962,1; 4949,5; 5206,0; 5192,0; 5177,4 Å.

Для оценки r -центроидов предложено несколько методов. В данной работе оценка r -центроидов произведена методом квадратного уравнения [4].

Молекула MgO предполагается ангармоническим осциллятором как в нижнем, так и в верхнем электронных состояниях, ее потенциальная функция описывается потенциалом Морзе, постоянные a_1 и a_2 нижнего и верхнего состояний заменяются среднеарифметическим a .

Введение среднеарифметического a требует юстировки по новому значению a всех величин, зависящих от a .

Для рассматриваемого электронного перехода $B^1\Sigma \rightarrow \chi^1\Sigma$ молекулы MgO по новому значению параметра a были отъюстированы энергии диссоциации D_e , постоянные ангармоничности x_e и энергии колебательных уровней E_v для обоих электронных состояний $B^1\Sigma$ и $\chi^1\Sigma$.

Найденные значения r -центроидов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Полоса ($v'v''$)	(0,0)	(1,1)	(2,2)	(3,3)	(4,4)	(5,5)	(0,1)	(1,2)	(2,3)
$\bar{r}_{v'v''}$ (Å)	1,7338	1,7147	1,6943	1,6712	1,6432	1,6020	2,0223	2,0053	1,9882

3. Нахождение зависимости $R_e = f(\bar{r}_{v'v''})$

Интенсивность полосы, соответствующей колебательному переходу $v' \rightarrow v''$, можно записать следующим образом:

$$I_{v'v''} = A_{v'v''} N_{v'} E_{v'v''},$$

где $A_{v'v''}$ — вероятность колебательного перехода $v' \rightarrow v''$,

$N_{v'}$ — заселенность уровня v' ,

$E_{v'v''}$ — энергия кванта, излучаемого при переходе $v' \rightarrow v''$.

Так как

$$A_{v'v''} = \text{const } \nu_{v'v''}^3 R_e^2(\bar{r}_{v'v''}) q_{v'v''},$$

то интенсивность полосы (v', v'')

$$I_{v'v''} = \text{const } N_{v'} E_{v'v''}^4 R_e^2(\bar{r}_{v'v''}) q_{v'v''}.$$

Отсюда

$$\left(\frac{I_{v'v''}}{q_{v'v''} E_{v'v''}^4} \right)^{\frac{1}{2}} = (\text{const } N_{v'})^{\frac{1}{2}} R_e(\bar{r}_{v'v''}).$$

Нанося на график зависимость $\left(\frac{I_{v'v''}}{q_{v'v''} E_{v'v''}^4} \right)^{\frac{1}{2}}$ от $\bar{r}_{v'v''}$, можно найти относительное изменение R_e от r для каждой v'' -прогрессии (v' остается постоянным).

В данной работе были рассмотрены прогрессии $v' = 0$, полосы (0,0) (0,1), $v' = 1$, полосы (1,1) и (1,2), и $v' = 2$, полосы (2,2) и (2,3).

Для каждой из этих полос были вычислены r -центроиды, факторы Франка-Кондона и энергии $E_{v'v''}$, соответствующие данному переходу $v' \rightarrow v''$. Данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Полоса	$(v' v'')$	$\bar{r}_{v'v''}(\text{Å})$	$q_{v'v''}$	$E_{v'v''}(\text{eV})$
$v'=0$	$\{ (0,0)$	1,7338	0,9801	2,481
	$\{ (0,1)$	2,0223	0,01667	2,385
$v'=1$	$\{ (1,1)$	1,7147	0,9487	2,486
	$\{ (1,2)$	2,0053	0,03415	2,392
$v'=2$	$\{ (2,2)$	1,6943	0,9136	2,491
	$\{ (2,3)$	1,9882	0,05457	2,398

Интенсивности соответствующих полос были определены экспериментально. Спектр магния, горящего в воздухе при атмосферном давлении, фотографировался на спектрографе КСА-I со стеклянной оптикой. Снимки обрабатывались обычными методами фотографической фотометрии.

Для всех трех v'' -прогрессий строились графики $\left(\frac{I_{v'v''}}{q_{v'v''} E_{v'v''}^4} \right)^{\frac{1}{2}}$ от $\bar{r}_{v'v''}$. Затем графики приводились к одной координатной шкале методом, описанным в [5].

Полученная зависимость $R_e(\bar{r}_{v'v''}) = f(\bar{r}_{v'v''})$ для всей рассматриваемой зеленой колебательной системы полос молекулы MgO приведена на рис. 1.

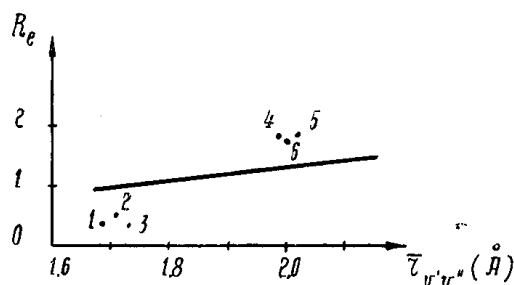


Рис. 1. 1—полоса (2,2), 2—полоса (1,1), 3—полоса (0,0), 4—полоса (2,3), 5—полоса (0,1), 6—полоса (1,2).

В результате обработки полученных данных методом наименьших квадратов было найдено изменение электронного момента перехода R_e с расстоянием r :

$$R_e(r) = -0,6405 + 0,9778 r.$$

Таким образом, можно сделать вывод, что для полос зеленой колебательной системы молекулы MgO, электронный момент перехода R_e линейно меняется с изменением меядуядерного расстояния r .

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. С. Ортенберг. Опт. и спектр. **9**, 151, 1960.
2. P. A. Fraser, W. R. Jarman, Proc. Phys. Soc., **a66**, 1145, 1953.
3. A. Lagerqvist, A. Uhler, Ark. f. Fys, **1**, 459, 1949.
4. R. W. Nicholls, W. R. Garmain, Proc. Phys. Soc., **a69**, 253, 1956.
5. R. G. Turner, R. W. Nicholls, Canad. J. Phys., **32**, 475, 1954.