

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО МОМЕНТА ПЕРЕХОДА  
И ФАКТОРЫ ФРАНКА—КОНДОНА ДЛЯ ЗЕЛЕНОЙ  
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

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

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

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

Целью данной работы явилось 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  $r$ -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 средне-

арифметическим  $a = \frac{a_1 + a_2}{2}$ , причем должно выполняться условие

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

Тогда интегралы наложения можно находить, пользуясь формулами:

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

$$\frac{(v'v'')}{(0,0)} = (-1)^{v'+v''} \frac{N_1^{(v')} N_2^{(v'')}}{N_1^{(0)} N_2^{(0)}} \sum_{\sigma=0}^{v'+v''} (-1)^\sigma \frac{\Gamma(K-1-\sigma)}{\Gamma(K-1)} C(v'_1 v''; \sigma),$$

где

$$C(v'_1 v''; \sigma) = \sum_{n=0}^{\sigma} C_v^n C_{v''}^{\sigma-n} \rho_1^n \rho_2^{\sigma-n} \frac{\Gamma(K_1 - v') \Gamma(K_2 - v'')}{\Gamma(K_1 - v' - n) \Gamma(K_2 - v'' - \sigma + n)};$$

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

$$\rho_1 = \frac{\lambda}{\lambda_1}; \quad \rho_2 = \frac{\lambda}{\lambda_2}; \quad \lambda_1 = K_1 e^{a r e_1}; \quad \lambda_2 = K_2 e^{a r e_2}; \quad \lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}.$$

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  $5007,3$ ;  $4996,7$ ;  $4985,9$ ;  $5206,0$ ;  $5192,0$ ;  $5177,4 \text{ \AA}$ .

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  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  [3], а также значения  $a$ ,  $K$ ,  $\lambda$  и  $\rho$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состояние	$\omega_e \text{ см}^{-1}$	$\omega_e x_e \text{ см}^{-1}$	$a_i \text{ \AA}$	$\kappa$	$\lambda$	$\rho$
$x^1\Sigma$	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.

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

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	$(v', v'')$	$q(v'_1 v'')$
$(0,0)$	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  $\mu$  — 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  $B^1\Sigma \rightarrow x^1\Sigma$ ).

$r$ -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  $\text{\AA}$ .

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  $B^1\Sigma \rightarrow x^1\Sigma$  молекулы MgO по новому значению параметра  $a$  были отьюстированы энергии диссоциации  $D_e$ , постоянные ангармоничности  $x_e$  и энергии колебательных уровней  $E_v$  для обоих электронных состояний  $B^1\Sigma$  и  $x^1\Sigma$ .

Найденные значения  $r$ -центроидов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Полоса ( $v'_1 v''_1$ )	(0,0)	(1,1)	(2,2)	(3,3)	(4,4)	(5,5)	(0,1)	(1,2)	(2,3)
$\bar{r}_{v'v''}$ ( $\text{\AA}$ )	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

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

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	$(v'_1 v''_1)$	$\bar{r}_{v'v''}(\text{\AA})$	$q_{v'v''}$	$E_{v'v''}(eV)$
$v'=0$	$\{(0,0)$	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-1 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.

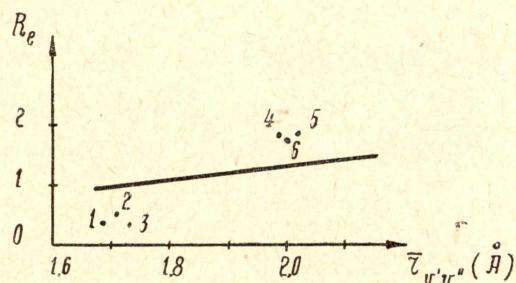


Рис. 1. 1—полоса (2,2), 2—полоса (1,1), 3—полоса (0,0), 4—полоса (2,3), 5—полоса (0,1), 6—полоса (1,2).

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

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

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

#### ЛИТЕРАТУРА

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