

УДК 539.194

Расчет молекулярных постоянных для электронных состояний катиона димера калия с использованием ангармонической потенциальной функции Морзе

*Киямутдинов Н.В., студент
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Ракетные двигатели»*

*Ивашин В.С., студент
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Ракетные двигатели»*

*Научный руководитель: Смирнов А.Д., к.х.н., доцент
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана
adsmir@mail.ru*

Знание потенциальных функций двухатомных молекул важно как при изучении электронного строения молекул, так и для различных приложений науки и техники. Наиболее простым методом определения потенциальных функций является аппроксимация аналитическими выражениями, использующими небольшое количество параметров. К этой группе потенциальных функций относится трехпараметрическая функция Морзе, которая широко используется для практических расчетов [1-3]:

$$U(r) = D_e [1 - \exp(-\beta(r - r_e))]^2, \quad (1)$$

где D_e - энергия диссоциации молекулы, $D_e = \omega_e^2/4 \mu \omega_e x_e$; r - межъядерное расстояние, r_e - равновесное межъядерное расстояние; $\beta = (8\pi^2 c \mu \omega_e x_e / h)^{1/2}$; μ - приведенная масса молекулы; ω_e , $\omega_e x_e$ – колебательные постоянные.

Экспериментальные исследования энергетической структуры катионов димеров щелочных металлов связаны с трудностями их получения. В этой связи возрастает роль теоретических методов. В данной работе проведены расчеты колебательных энергий и вращательных постоянных для основного ($X^2\Sigma_g^+$) и возбужденного ($1^2\Pi_u$) электронных состояний катиона димера калия K_2^+ . Колебательные энергии были рассчитаны в

результате численного решения радиального волнового уравнения на основе потенциальной функции Морзе:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 c \mu} \frac{d^2 \psi_v(r)}{dr^2} + U(r) \psi_v(r) = E_v \psi_v(r), \quad (2)$$

где $\psi_v(r)$ - колебательная волновая функция, E_v - колебательная энергия, $U(r)$ - потенциальная функция.

Вращательные постоянные были рассчитаны с использованием полученных в результате решения уравнения (2) колебательных волновых функций:

$$B_v = \beta \langle v | r^{-2} | v \rangle, \quad (3)$$

где матричный элемент

$$\langle v | r^{-2} | v \rangle = \int_0^{\infty} \psi_v(r) r^{-2} \psi_v(r) dr.$$

Расчет молекулярных постоянных для основного электронного состояния $X^2\Sigma_g^+$ катиона димера калия

На рис.1 приведена построенная с использованием литературных данных потенциальная функция Морзе для основного электронного состояния K_2^+ . В табл. 1 представлено сравнение рассчитанных значений молекулярных постоянных с экспериментальными данными.

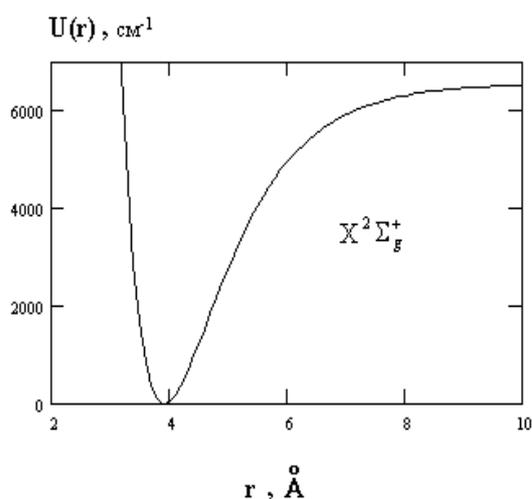


Рис. 1. Потенциальная функция Морзе для основного электронного состояния K_2^+

Таблица 1

Сравнение рассчитанных значений колебательных энергий и вращательных постоянных с экспериментальными данными (приведены в см^{-1}) для основного электронного состояния катиона димера калия

v	$E_v^{расч}$	$E_v^{эксн}$	δE_v	$B_v^{расч}$	$B_v^{эксн}$	$\delta B_v \cdot 10^5$
0	36.1645	36.2	0.0355	0.04082	0.04092	10
2	179.8489	180.0	0.1511	0.04049	0.04058	9
4	321.9754	322.2	0.2246	0.04016	0.04024	8
6	462.5441	462.8	0.2559	0.03983	0.03991	8
8	601.555	601.8	0.2450	0.03950	0.03957	7
10	739.0081	739.2	0.1919	0.03916	0.03923	7
12	874.9033	875.0	0.0967	0.03883	0.03890	7
14	1009.2406	1009.2	-0.0406	0.03850	0.03856	6
16	1142.0202	1141.8	-0.2202	0.03816	0.03823	6
18	1273.2419	1272.8	-0.4419	0.03782	0.03789	7
20	1402.9058	1402.2	-0.7058	0.03749	0.03755	6

Примечание. $\delta E_v = E_v^{эксн} - E_v^{расч}$; $\delta B_v = B_v^{эксн} - B_v^{расч}$.

Для оценки точности проведенных расчетов были получены среднеквадратичные отклонения рассчитанных значений колебательной энергии и вращательной постоянной от экспериментальных данных [4]:

$$\varepsilon E = \sum_{v=0}^{20} \frac{(\delta E_v)^2}{21} = 0.08 \text{ см}^{-2}; \quad \varepsilon B = \sum_{v=0}^{20} \frac{(\delta B_v)^2}{21} = 6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-2}.$$

На рис. 2 и 3 приведено сравнение рассчитанных колебательных энергий и вращательных постоянных для основного состояния K_2^+ с экспериментальными данными.

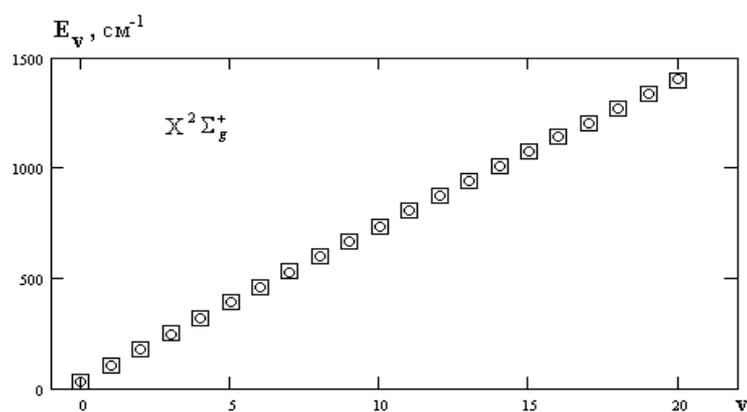


Рис. 2. Сравнение рассчитанных колебательных энергий с экспериментальными данными для основного состояния K_2^+ (круги - расчет, квадраты – экспериментальные данные)

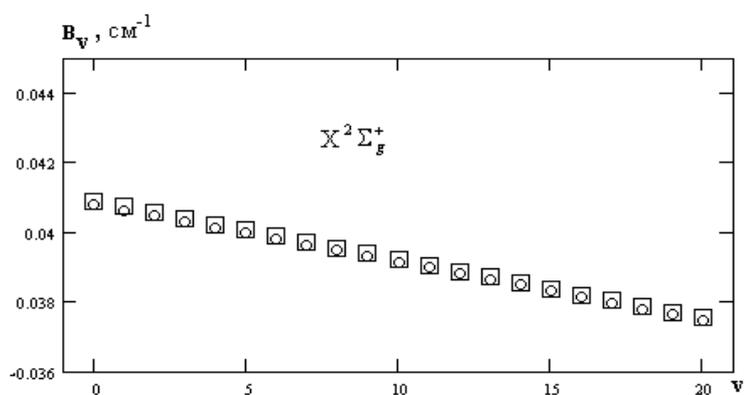


Рис. 3. Сравнение рассчитанных вращательных постоянных с экспериментальными данными для основного состояния K_2^+

Расчет молекулярных постоянных для возбужденного электронного состояния $1^2\Pi_u$ катиона димера калия

На рис. 4 приведена построенная потенциальная функция Морзе для возбужденного состояния K_2^+ . В табл. 2 представлено сравнение рассчитанных значений молекулярных постоянных с экспериментальными данными [5].

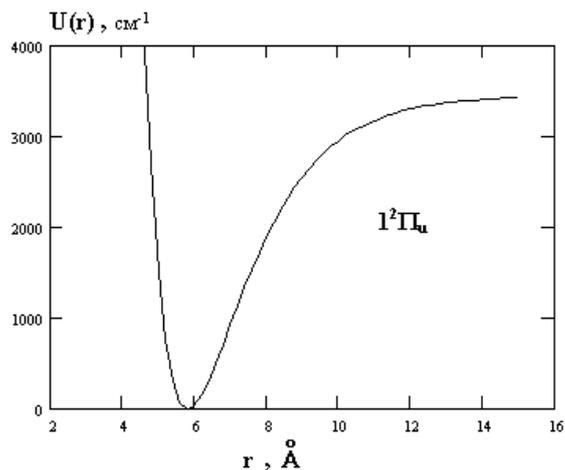


Рис. 4. Потенциальная функция Морзе для возбужденного состояния K_2^+

Таблица 2

Сравнение рассчитанных значений колебательных энергий и вращательных постоянных с экспериментальными данными (приведены в см^{-1}) для возбужденного электронного состояния катиона димера калия.

v	$E_v^{расч}$	$E_v^{эксп}$	δE_v	$B_v^{расч}$	$B_v^{эксп}$	$\delta B_v \cdot 10^5$
0	16.720	16.705	-0.015	0.02550	0.02550	0
2	83.194	83.119	-0.075	0.02532	0.04058	0
4	149.020	148.885	-0.135	0.02513	0.04024	0
6	214.196	214.003	-0.193	0.02495	0.02495	0
8	278.723	278.473	-0.250	0.02476	0.02477	1
10	342.601	342.295	-0.306	0.02458	0.02459	1
12	405.829	405.469	-0.360	0.02439	0.02440	1
14	468.408	467.995	-0.413	0.02420	0.02422	2
16	530.339	529.873	-0.466	0.02401	0.02404	3
18	591.620	591.103	-0.517	0.02389	0.02392	3
20	652.251	651.685	-0.566	0.02363	0.02367	4

Примечание. $\delta E_v = E_v^{эксп} - E_v^{расч}$; $\delta B_v = B_v^{эксп} - B_v^{расч}$.

Были получены среднеквадратичные отклонения рассчитанных значений колебательной энергии и вращательной постоянной от экспериментальных данных:

$$\varepsilon E = 0.118 \text{ см}^{-2}; \varepsilon B = 5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-2}.$$

На рис. 5 и 6 приведено сравнение рассчитанных колебательных энергий и вращательных постоянных для возбужденного состояния K_2^+ с экспериментальными данными.

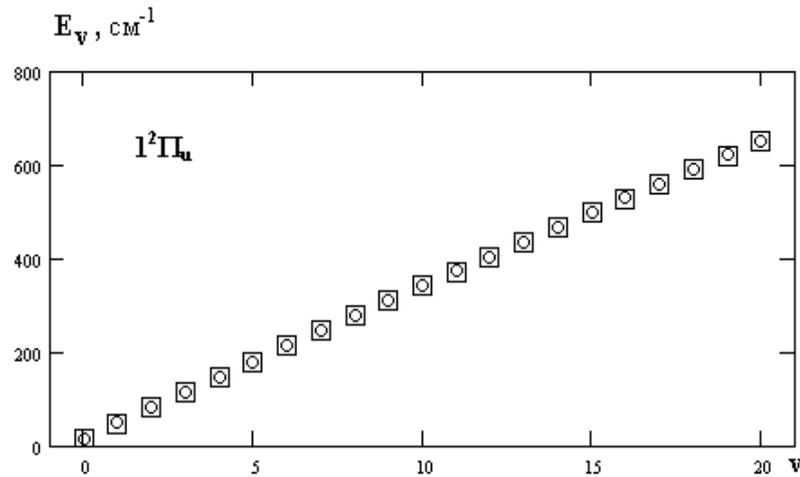


Рис. 5. Сравнение рассчитанных колебательных энергий с экспериментальными данными для возбужденного состояния K_2^+

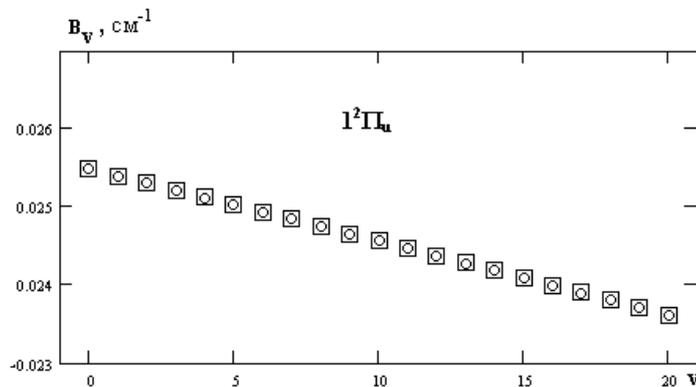


Рис. 6. Сравнение рассчитанных вращательных постоянных с экспериментальными данными для возбужденного состояния K_2^+

Рассчитанные значения колебательных энергий и вращательных постоянных были обработаны методом наименьших квадратов для получения фундаментальных молекулярных постоянных K_2^+ . В табл. 3 приведены полученные колебательные и вращательные молекулярные постоянные, которые сравниваются с литературными данными.

Сравнение результатов расчета молекулярных постоянных с литературными данными

Молекулярные постоянные см^{-1}	Основное состояние $X^2\Sigma_g^+$	Возбужденное состояние $1^2\Pi_u$
ω_e	72.426 72.50	33.48 33.45
$\omega_e X_e$	0.195 0.20	0.0811 0.081
B_e	0.0409 0.041	0.02555 0.02554
α_e	1.64(-4) 1.68(-4)	9.16(-5) 9.14(-5)

Примечание. 1-я строчка – результаты расчета; 2 - я строчка - литературные данные [4,5].

Рассчитанные молекулярные постоянные хорошо согласуются с литературными данными. Для основного и возбужденного состояний рассчитанные частоты колебаний (ω_e) отличаются от литературных данных на 0.1%, различия между вращательными постоянными (B_e) не превышают 0.1%.

Список литературы

1. Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука. Главная редакция ФМ литературы, 1980. 320 с.
2. Смирнов А.Д. Квантово-химический расчет молекулярных постоянных для основных и возбужденных электронных состояний смешанных димеров атомов переходных металлов первой группы периодической таблицы элементов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2004. №1. С. 72-85.
3. Смирнов А. Д. Факторы Франка-Кондона и относительные силы электронных переходов молекулы O_2 // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. №1. С. 46-50.
4. Leutwyler S., Hermann A., Woste L., Schumacher E. Isotope selective two-step photoionisation study of K_2 in supersonic molecular beam // Chem. Phys. 1980, vol. 48, № 2, Pp. 253-267.
5. Пыбаев Е., Koldor U., Ground and excited states of K_2 and K_2^+ by the open-shell coupled cluster method // J. Chem. Phys. 1993, vol. 98, № 9, Pp. 7126 - 7131.