

# ОБ АНОМАЛИЯХ ИНТЕНСИВНОСТИ В РОТАЦИОННОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛОС $\alpha$ -СИСТЕМЫ ФУЛХЕРА МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

И. Ковач, Б. П. Лавров, М. В. Тютчев и В. И. Устимов

Еще в работе [1] были обнаружены аномалии распределений интенсивности в ротационной структуре полос  $\alpha$ -системы Фулхера ( $d^3\Pi_u, v' \rightarrow a^3\Sigma_g^+, v''$  переходы) молекулы  $H_2$ , состоящие в том, что отношения  $I_R/I_P$  интенсивностей пар линий  $R$ - и  $P$ -ветвей, начинающихся с одного вращательного уровня, существенно отличаются от значений, предсказываемых формулами Хенля—Лондона. Эти отношения не зависят от заселенности

верхнего уровня и известным образом связаны с соответствующими отношениями сил линий  $S_R/S_P$ . В качестве примера на рис. 1 показаны измеренные и рассчитанные значения отношений  $S_R/S_P$  для случая  $v'=2$ .

Позднее Дайк пробовал объяснить эти особенности в относительных вероятностях переходов взаимодействием излучающего  $d^3\Pi_u^+$  состояния с другими электронными состояниями молекулы [2]. Однако развитая им неади-

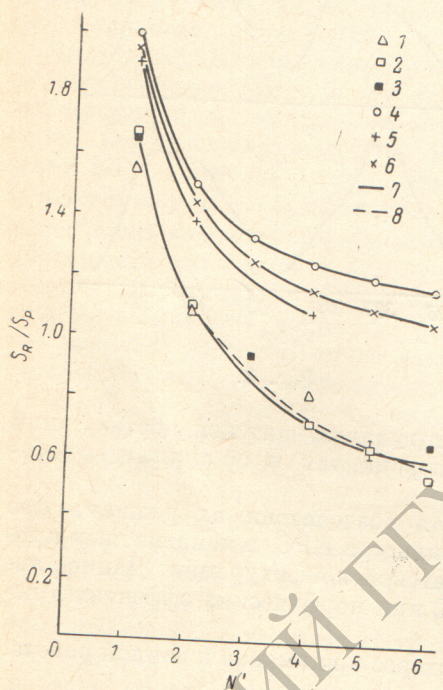


Рис. 1. Относительные силы линий  $R$ - и  $P$ -ветвей, идущих с уровня  $d^3\Pi_u^+, v=2$ .

Эксперимент: 1 — данные работы [1]; 2 и 3 — результаты настоящей работы для  $v'=2$  и 1 соответственно. Теория: 4 — отношение соответствующих факторов Хенля—Лондона; 5 — адиабатическое приближение с факторами Франка—Кондона; 6 — адиабатическое приближение с факторами Франка—Кондона, полученное с использованием  $RKR$  и «ab initio» потенциалов [3]; 7 — адиабатическое приближение с факторами Франка—Кондона, рассчитанными в настоящей работе с потенциалом Морзе—Пекериса; 8 — расчет по формулам (1) и (2) настоящей работы. (Поскольку триплетное расщепление линий пренебрежимо мало, вращательные уровни можно характеризовать квантовым числом  $N'$  (полного момента молекулы без учета спина электронов)).

адиабатическая теория оказалась в серьезном противоречии с экспериментом.

В работе [3] предпринята попытка объяснить зависимости  $S_R/S_P$  от вращательного квантового числа верхнего уровня  $N'$  в рамках адиабатической теории, но при учете колебательно-вращательного взаимодействия. Численные расчеты, однако, показали, что этот механизм также не может объяснить наблюдаемого явления. Это обстоятельство иллюстрирует рис. 1, где показаны также результаты проведенного нами аналогичного [3] расчета, основанного на более надежных данных о потенциальных кривых, заимствованных из работы [4].

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы на основе экспериментальных исследований и теоретического анализа дать адекватное объяснение наблюдаемым особенностям относительных сил линий  $S_R/S_P$ .

Прежде всего было проведено более подробное экспериментальное изучение относительных сил линий. Методика и техника измерений аналогичны использованным ранее [5]. В широком диапазоне токов и давлений были измерены отношения  $I_R/I_P$  для переходов  $d^3\Pi_u^+, v'=0, 1, 2, 3, N' \rightarrow a^3\Sigma_g^+, v'', N' \pm 1$  при интенсивностях линий (свободных от наложений линий других полос) были рассчитаны соответствующие отношения сил линий, которые оказались в целом в хорошем согласии с данными [1]. Полосы с  $v'=1$  испытывают нерегулярные, резонансные возмущения [2], что существенно затрудняет измерение сил



линий, поэтому здесь они не рассматриваются. Возмущение остальных исследованных полос носит регулярный характер. Из рис. 1 видно, что отличие вероятностей переходов от величин, полученных в адиабатической теории, действительно, имеет место и увеличивается с ростом  $N'$ .

Таким образом, при выводе простых аналитических выражений для зависимости вероятностей переходов от вращательных квантовых чисел в нашем случае необходимо использовать неадиабатические волновые функции, описывающие взаимодействие с другими электронно-колебательно-вращательными состояниями. Для этого искомая волновая функция представляется в виде ряда по полной системе базисных волновых функций, являющихся собственными функциями уравнения Шредингера, написанного в адиабатическом приближении для случая  $b$  типа связи угловых моментов по Гунду [6] (к этому типу связи принадлежат как  $d^3\Pi_u^+$ , так и  $a^3\Sigma_g^+$  состояния). Подставляя сконструированную таким образом полную волновую функцию молекулы в общее уравнение Шредингера, можно для коэффициентов разложения получить бесконечную систему алгебраических уравнений. В общем виде она не может быть решена, поэтому были рассмотрены два относительно простых частных случая. Колебательно-вращательное взаимодействие во внимание не принималось вследствие его слабости в нашем случае [3]. Учитывалось также, что состояние  $a^3\Sigma_g^+$  не возмущено [1].

1. Предположим, что в возмущении уровней излучающего  $d^3\Pi_u^+$ ,  $v'$  состояния доминирует взаимодействие с каким-либо одним  $a^3\Sigma_g^+$ ,  $v$  состоянием. Тогда

$$\frac{S_R}{S_P} = \frac{N'}{N'+1} \left[ \frac{2(N'+1)\tau - \Delta F}{2N'\tau + \Delta F} \right]^2 \quad (1)$$

где  $\Delta F$  — величина  $\Lambda$ -удвоения, а  $\tau$  — описывает взаимодействие между выбранной парой электронно-колебательных состояний и зависит от матричных элементов операторов дипольных моментов и оператора возмущения по волновым функциям соответствующих состояний.

2. Если учесть возмущение  $d^3\Pi_u^+$ ,  $v'$  состояния всеми  $\Sigma_u^+$ ,  $v$  состояниями молекулы, но предположить, что взаимодействие можно считать малым, то в первом порядке теории возмущений

$$\frac{S_R}{S_P} = \frac{N'+1}{N'} \left[ \frac{1 - \gamma N'}{1 + \gamma(N'+1)} \right], \quad (2)$$

где  $\gamma$  — также является комбинацией матричных элементов, описывающих взаимодействие с бесконечным числом возмущающих состояний.

Зависящие от колебательных и вращательных квантовых чисел величины  $\tau$  и  $\gamma$  могут быть получены теоретически на основе численного расчета электронно-колебательных волновых функций, либо определены по экспериментальным данным об относительных силах линий  $S_R/S_P$ . В настоящей работе значения этих параметров рассчитывались по формулам (1), (2) с использованием измеренных нами  $S_R/S_P$  и заимствованных из [2] величин  $\Delta F$ . Определенные для различных  $N'$  значения величин  $\tau$  и  $\gamma$  показаны на рис. 2. Видно, что в нашем случае данные, полученные по диагональным и недиагональным полосам, согласуются в пределах точности эксперимента. Величины  $\gamma$  оказались малыми, что оправдывает ограничение первым порядком теории возмущения. Наблюдаемое уменьшение величин  $\tau$  и  $\gamma$  с ростом  $N'$  с хорошей точностью описывается линейной зависимостью. Для  $\gamma$  такая зависимость выражена слабо (она сравнима с погрешностью измерений) и является следствием зависимости разностей энергий возмущаемого  $d^3\Pi_u^+$ ,  $v'$  и возмущающих  $\Sigma_u^+$ ,  $v$  состояний. Относительно сильная зависимость  $\tau$  от  $N'$ , по-видимому, свидетельствует о том, что возмущение уровней излучающего состояния обусловлено взаимодействием не с одним, а с многими электронно-колебательными состояниями. Однако взаимодействие со многими состояниями в нашем случае эквивалентно взаимодействию с неким одним эффективным состоянием, оператор взаимодействия с которым дополнительно линейно зависит от  $N'$ .



Зависимости отношений сил линий  $S_R/S_P$  от  $N'$  для переходов с  $v'=2$ , рассчитанные по формулам (1) и (2) при линейной аппроксимации зависимостей  $\tau$  и  $\gamma$  от  $N'$ , также представлены на рис. 1. Видно, что обе теории в целом хорошо описывают экспериментальные данные. Таким образом, наблюдаемые аномалии распределения интенсивностей во вращательной структуре полос  $\alpha$ -системы Фулхера объясняются неадиабатической теорией. Можно показать, что полученные полуэмпирически эффективные значения параметров линейных зависимостей  $\tau$  и  $\gamma$  от  $N'$  в некоторой степени описывают и неучтенное в теории слабое колебательно-вращательное взаимодействие в матричных элементах, описывающих возмущение.

В заключение отметим, что теоретико-экспериментальные исследования, подобные проведенным в настоящей работе, могут быть использованы не только

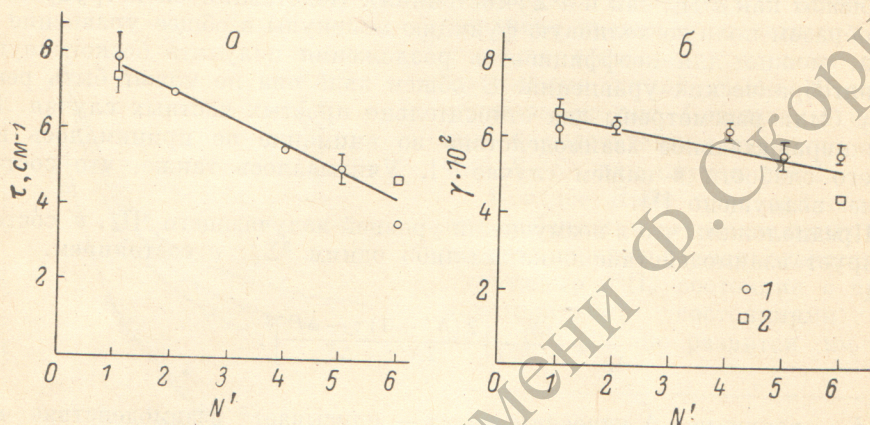


Рис. 2. Зависимости  $\tau$  и  $\gamma$  от  $N'$ , полученные по полосам (2—2) (1) и (2—1) (2). Сплошные линии — результат линейной аппроксимации методом наименьших квадратов.

для интерпретации распределений интенсивностей в полосах испускания, но и для определения всей совокупности вероятностей электронно-колебательно-вращательных переходов в двухатомных молекулах. Вследствие трудности чисто теоретического расчета электронных волновых функций такой полуэмпирический подход к проблеме (широко используемый для электронно-колебательных переходов [7]) представляется наиболее перспективным.

#### Литература

- [1] N. Ginsburg, G. H. Dieke. Phys. Rev., 59, 632, 1941.
- [2] G. H. Dieke. Phys. Rev., 60, 523, 1941.
- [3] D. Villarejo, R. Stockbauer, N. G. Inghram. J. Chem. Phys., 50, 1754, 1969.
- [4] T. E. Sharp. Atom. Data, 2, 119, 1971.
- [5] Т. В. Кирбятьева. Опт. и спектр., 52, 39, 1982.
- [6] I. Kovacs. Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules. Akademiai Kiado Budapest and Adam Hilger Ltd. London, 1969.
- [7] Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. Под ред. Р. В. Хохлова. Наука, М., 1980.

Поступило в Редакцию 28 мая 1982 г.