

РАСЧЕТ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ИЗЛУЧЕНИЯ
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ С УЧЕТОМ
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

О. П. Шадрин и Н. И. Журнов

Обобщенным ВКБ методом рассчитаны относительные интенсивности излучения и γ -центroids с учетом колебательно-вращательного взаимодействия для некоторых вращательных линий полосы $X^2\Sigma - A^2\Sigma$ молекулы AlO и полосы $B^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ молекулы H_2 .

В последнее время наметился интерес к исследованию относительных интенсивностей излучения двухатомных молекул с учетом колебательно-вращательного взаимодействия. При этом волновые функции находятся численным решением уравнения Шредингера для потенциалов РКР [1] или Колосса—Волниевича [2]. С учетом центрбежного потенциала. Расчеты эти являются весьма громоздкими и требуют большого машинного времени. Аналогичные результаты можно получить более простым путем, если воспользоваться обобщенным ВКБ методом [3].

Если все энергетические параметры измерять в единицах $\hbar^2/2\mu a_0$ ($a_0 = 1 \text{ \AA}$), а расстояние в ангстремах, то уравнение Шредингера для вращающейся двухатомной молекулы с потенциалом Морзе

$$\frac{d^2\psi_{r,j}}{dr^2} + [E_{r,j} - U_{\text{эфф.}}(r)] \psi_{r,j} = 0, \quad (1)$$

где

$$U_{\text{эфф.}} = D_e [1 - \exp(-\alpha(r - r_e))]^2 + \frac{j(j+1)}{r^2}, \quad (2)$$

можно представить в виде, позволяющем найти аналитические решения. Для этого заменим $U_{\text{эфф.}}(r)$ на

$$V(r, j) = D_e(j) [1 - \exp[-\alpha(j)(r - r_e(j))]]^2 + A(j), \quad (3)$$

как это предлагается в [4].

Параметры $D_e(j)$, $A(j)$, $r_e(j)$ и $\alpha(j)$ определяются из условий

$$\left. \begin{aligned} U_{\text{эфф.}}(r_e, j) = V(r_e, j); U'_{\text{эфф.}}(r_e, j) = V'(r_e, j) = 0, \\ U''_{\text{эфф.}}(r_e, j) = V''(r_e, j); U'''_{\text{эфф.}}(r_e, j) = V'''(r_e, j), \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где $r_e = r_e(j)$ — равновесное межъядерное расстояние при $j=0$. Уравнения (4) позволяют определить параметры потенциала (3)

$$\left. \begin{aligned} r_e(j) = \frac{(x + ar_e)}{\alpha}, \quad A(j) = D_e(1 - e^x)^2 + \frac{\alpha^2 j(j+1)}{(x + ar_e)^2}, \\ D_e(j) = \frac{9C_1^3(j)}{C_2^3(j)}, \quad \alpha(j) = \frac{C_2(j)}{3C_1(j)}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Здесь

$$\left. \begin{aligned} C_1(j) &= \alpha^2 D_e (2e^{-2x} - e^{-x}) + \frac{3\alpha^4 j(j+1)}{(x + \alpha r_e)^4}, \\ C_2(j) &= \alpha^3 D_e (4e^{-2x} - e^{-x}) + \frac{12\alpha^5 j(j+1)}{(x + \alpha r_e)^5}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

а x является корнем уравнения

$$D_e (x + \alpha r_e)^3 (e^{-x} - e^{-2x}) - \alpha^2 j(j+1) = 0. \quad (7)$$

С новым потенциалом уравнение (1) запишется в виде

$$\frac{d^2 \psi_{vj}}{dr^2} + [E_{vj} - V(r, j)] \psi_{vj} = 0. \quad (8)$$

Решение уравнения (8) будем находить с помощью обобщенного ВКБ метода, выбрав в качестве базиса приближения точные решения волнового уравнения для гармонического осциллятора

$$\frac{d^2 \varphi_v}{ds^2} + (\lambda_v - s^2) \varphi_v = 0, \quad (9)$$

имеющие вид

$$\left. \begin{aligned} \lambda_v &= 2v + 1; \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots, \\ \varphi_v &= N_v^* \exp(-0.5s^2) H_v(s); \quad N_v^* = \sqrt{2^v v! \sqrt{\pi}}, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где $H_v(s)$ — полиномы Эрмита.

Решения уравнения (8), соответствующие нулевому приближению обобщенного ВКБ метода, запишутся так:

$$\psi_{vj}(r) = N_v (s')^{-1/2} \exp(-0.5s^2) H_v(s), \quad (11)$$

где N_v — нормировочная постоянная, определяемая соотношением

$$N_v^2 \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{\sqrt{E_{vj} - V(r, j)}} = (N_v^*)^2 \int_{s_1}^{s_2} \frac{ds}{\sqrt{2v + 1 - s^2}}. \quad (12)$$

Здесь $r_{1,2}$ и $s_{1,2}$ — корни подынтегральных функций, соответствующие поворотным точкам

$$\left. \begin{aligned} r_{1,2} &= r_e(j) \pm \frac{\ln(1 \pm \sqrt{E_{vj} - A(j)})}{\alpha(j)}, \\ s_{1,2} &= \mp \sqrt{2v + 1}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Функция преобразования $s'(r)$ определяется уравнением

$$s'(r) = \sqrt{\frac{E_{vj} - V(r, j)}{2v + 1 - s^2}} \quad (14)$$

и граничными условиями $s(r_i) = s_i$ ($i = 1, 2$), откуда

$$\int_{r_i}^r \sqrt{E_{vj} - V(r, j)} dr = \int_{s_i}^s \sqrt{2v + 1 - s^2} ds. \quad (15)$$

Колебательно-вращательные уровни энергии E_{vj} находятся из условия квантования

$$\int_{r_1}^{r_2} \sqrt{E_{vj} - V(r, j)} dr = \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{2v + 1 - s^2} ds, \quad (16)$$

откуда

$$E_{vj} = 2\alpha(j) \sqrt{D_e(j)} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \alpha(j)^2 \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + A(j). \quad (17)$$

Явный вид функции $s(r)$ найдем, выполнив в (15) интегрирование по s и r ,

а) для $r_1 \leq r \leq r_2$ и $s_1 \leq s \leq s_2$

$$s \sqrt{2v+1-s^2} + (2v+1) \arcsin \left(\frac{s}{\sqrt{2v+1}} \right) = 2 \sqrt{D_e(j)} \times \\ \times \left[\arcsin \left(\frac{(1-y)}{\sqrt{\varepsilon_{vj}}} \right) + \sqrt{1-\varepsilon_{vj}} \arcsin \left(\frac{(y-1+\varepsilon_{vj})}{y \sqrt{\varepsilon_{vj}}} \right) - \sqrt{\varepsilon_{vj}-(1-y)^2} \right] / \alpha(j), \quad (18)$$

где $y = \exp\{\alpha(j)[r(j)-r]\}$, $\varepsilon_{vj} = \frac{[E_{vj}-A(j)]}{D_e(j)}$;

б) для $0 < r < r_1$, $s < s_1$ и $r_2 < r$, $s_2 < s$

$$s \sqrt{s^2-2v-1} - (2v+1) \{ \ln |s + \sqrt{s^2-2v-1}| + \ln \sqrt{2v+1} \} = 2 \sqrt{D_e(j)} \times \\ \times \left\{ \ln | \sqrt{(1-y)^2 - \varepsilon_{vj}} + y - 1 | - \sqrt{(1-y)^2 - \varepsilon_{vj}} + \sqrt{1-\varepsilon_{vj}} \times \right. \\ \left. \times \ln \left| \frac{(\sqrt{(1-\varepsilon_{vj})[(1-y)^2 - \varepsilon_{vj}] + 1 - \varepsilon_{vj} - y})}{y} \right| - (1 + \sqrt{1-\varepsilon_{vj}}) \ln \sqrt{\varepsilon_{vj}} \right\} / \alpha(j), \quad (19)$$

Нормировочная постоянная N_e , определяемая соотношением (12), оказывается равной

$$N_e = \left\{ \frac{\alpha(j) [D_e(j) (1 - \varepsilon_{vj})^{1/2}]^{1/2}}{(2^v v!) \sqrt{\pi}} \right\}. \quad (20)$$

Для вычисления вероятностей излучения и r -центроид можно воспользоваться формулами (8)–(11) работы [5].

В нашей работе выполнены расчеты вероятностей излучения и r -центроид с учетом колебательно-вращательного взаимодействия для некоторых вращательных линий (0, 0), (0, 1), (0, 2), (0, 3) полосы $A^2\Sigma - X^2\Sigma$ молекулы AlO и (0, 0), (0, 1), (0, 2), (0, 3), (0, 5), (0, 6), (6, 0), (5, 0) полосы $B^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ молекулы H_2 .

Таблица 1
Относительные интенсивности полосы $A^2\Sigma - X^2\Sigma$ молекулы AlO

j	(r, v)							
	(0, 0)		(0, 1)		(0, 2)		(0, 3)	
	P	R	P	R	P	R	P	R
0	—	0.72974	—	0.22444	—	0.040275	—	0.0050383
1	0.72985	0.72967	0.22441	0.22452	0.040243	0.040295	0.0050315	0.0050425
2	0.72990	0.72960	0.22437	0.22457	0.040229	0.040316	0.0050288	0.0050472
3	0.72995	0.72952	0.22434	0.22462	0.040218	0.040339	0.0050267	0.0050524
4	0.72998	0.72944	0.22432	0.22467	0.040208	0.040364	0.0050251	0.0050581
5	0.73002	0.72935	0.22429	0.22472	0.040200	0.040391	0.0050239	0.0050643
6	0.73004	—	0.22427	—	0.040195	—	0.0050233	—
9	—	0.72894	—	0.22497	—	0.040519	—	0.0050944
10	0.73010	—	0.22422	—	0.040191	—	0.0050260	—
19	—	0.72753	—	0.22579	—	0.040974	—	0.0052062
20	0.72986	—	0.22428	—	0.040316	—	0.0050678	—
29	—	0.72560	—	0.22688	—	0.041620	—	0.0053706
30	0.72909	—	0.22463	—	0.040626	—	0.0051595	—
39	—	0.72314	—	0.22823	—	0.042450	—	0.0055921
40	0.72784	—	0.22523	—	0.041113	—	0.0053004	—
49	—	0.72026	—	0.22978	—	0.043453	—	0.0058637
50	0.72615	—	0.22604	—	0.041763	—	0.0054931	—

Таблица 2
 r -Центроиды полосы $A^2\Sigma-X^2\Sigma$ молекулы AlO

j	(v'', v')							
	(0, 0)		(0, 1)		(0, 2)		(0, 3)	
	P	R	P	R	P	R	P	R
0	—	1.64616	—	1.57354	—	1.50503	—	1.42891
1	1.64616	1.64617	1.57352	1.57356	1.50500	1.50506	1.42884	1.42896
2	1.64617	1.64619	1.57352	1.57359	1.50499	1.50510	1.42883	1.42902
3	1.64619	1.64621	1.57353	1.57362	1.50499	1.50515	1.42882	1.42909
4	1.64621	1.64624	1.57354	1.57366	1.50500	1.50520	1.42882	1.42918
5	1.64623	1.64627	1.57356	1.57370	1.50501	1.50526	1.42884	1.42927
6	1.64627	—	1.57359	—	1.50504	—	1.42887	—
9	—	1.64646	—	1.57395	—	1.50559	—	1.42976
10	1.64646	—	1.57376	—	1.50521	—	1.42909	—
19	—	1.64738	—	1.57500	—	1.50695	—	1.43174
20	1.64738	—	1.57462	—	1.50620	—	1.43040	—
29	—	1.64891	—	1.57671	—	1.50907	—	1.43477
30	1.64890	—	1.57614	—	1.50796	—	1.43280	—
39	—	1.65105	—	1.57904	—	1.51195	—	1.43884
40	1.65105	—	1.57829	—	1.51048	—	1.43624	—
49	—	1.65382	—	1.58202	—	1.51556	—	1.44382
50	1.65382	—	1.58107	—	1.51376	—	1.44070	—

Таблица 3

Относительные интенсивности (верхняя строка) и r -центроиды (нижняя строка) полосы $B^1\Sigma_u^+-X^1\Sigma_g^+$ молекулы N_2

j	(v'', v')							
	(0, 0)		(0, 1)		(0, 2)		(0, 3)	
	P	R	P	R	P	R	P	R
0	$q \cdot 10^{-3}$		$q \cdot 10^{-2}$		$q \cdot 10^{-2}$			
0	—	6.4063	—	2.8424	—	6.6499	—	0.10903
		0.93364		0.90397		0.87487		0.84612
1	6.8405	6.0314	3.0077	2.6927	6.9702	6.3445	0.11312	0.10491
	0.93366	0.93630	0.90376	0.90678	0.87440	0.87787	0.84536	0.84936
2	6.8724	5.5825	3.0136	2.5099	6.9694	5.9649	0.11294	0.099664
	0.93634	0.94069	0.90635	0.91134	0.87694	0.88265	0.84786	0.85445
3	6.7796	5.0873	2.9687	2.3048	6.8629	5.5313	0.11131	0.13459
	0.94077	0.94677	0.91072	0.91758	0.88129	0.88914	0.85225	0.80022
4	6.5745	4.5739	2.8780	2.0892	6.6619	5.0650	0.10837	0.086678
	0.94690	0.95447	0.91682	0.92545	0.88741	0.89727	0.85846	0.86975
5	6.2764	4.0644	2.7495	1.8727	6.3813	4.5881	0.14530	0.079558
	0.95468	0.96372	0.92457	0.93486	0.89522	0.90693	0.80939	0.87977
6	5.9095	—	2.5929	—	6.0414	—	0.099383	—
	0.96403	—	0.93390	—	0.90462	—	0.87599	—
9	—	2.3627	—	1.1239	—	2.8713	—	0.12064
	—	1.01470	—	0.98622	—	0.95909	—	0.85168
10	4.2193	—	1.8709	—	4.4527	—	0.13100	—
	1.0156	—	0.98528	—	0.95628	—	0.85689	—
19	—	0.75540	—	0.36324	—	0.95834	—	0.067212
	—	1.22150	—	1.19041	—	1.16196	—	1.05370
20	1.9342	—	1.84093	—	2.0180	—	0.094927	—
	1.2254	—	1.16195	—	1.15978	—	1.04491	—

Таблица 4

Относительные интенсивности (верхняя строка) и r -центроиды (нижняя строка) полосы $V^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ молекулы H_2

j	(v'', v')							
	(0, 5)		(0, 6)		(5, 0)		(6, 0)	
	P	R	P	R	P	R	P	R
0	—	0.013162 0.77002	—	0.11719 0.75823	—	0.22276 1.38385	—	0.14504 1.48917
1	0.13297 0.77004	0.12956 0.77244	0.11439 0.75868	0.13038 0.75813	0.22108 1.38639	0.22484 1.38584	0.14012 1.49138	0.14767 1.49128
2	0.13279 0.77242	0.12517 0.77668	0.11459 0.76099	0.12987 0.76213	0.22099 1.39053	0.22799 1.39021	0.13858 1.49628	0.14991 1.49516
3	0.13209 0.77635	0.12426 0.78161	0.11582 0.76467	0.11843 0.76958	0.22160 1.39668	0.23122 1.39624	0.13824 1.50414	0.15315 1.50190
4	0.13072 0.78181	0.13693 0.78664	0.11685 0.76992	0.11710 0.77626	0.22221 1.40435	0.23492 1.40424	0.13742 1.51362	0.15658 1.51091
5	0.12829 0.78880	0.13819 0.79363	0.12940 0.77443	0.11408 0.78424	0.22467 1.41481	0.23854 1.41384	0.13680 1.52531	1.6090 1.52271
6	0.12323 0.79753	—	0.12855 0.78275	—	0.22628 1.42619	—	0.13533 1.53838	—
9	—	0.13647 0.83720	—	0.11245 0.82651	—	0.25855 1.47237	—	0.17144 1.58697
10	0.12586 0.83900	—	0.10588 0.82971	—	0.23868 1.49137	—	0.13343 1.61558	—
19	—	0.071507 1.03713	—	0.083108 1.02731	—	0.30780 1.74653	—	0.13879 1.91752
20	0.098798 1.02246	—	0.093694 1.01191	—	0.24301 1.78947	—	0.056269 1.99522	—

Результаты расчетов представлены в табл. 1—4. При расчетах использованы молекулярные константы из работ [6, 7].

Проанализировав полученные результаты, легко заметить, что q -факторы и r -центроиды для молекулы AlO существенно изменяются лишь при больших значениях вращательного квантового числа. При одном и том же j q -факторы и r -центроиды для молекулы H_2 изменяются значительно, чем для более тяжелой — AlO . Следовательно, 1) учет колебательно-вращательного взаимодействия наиболее существен для самых легких двухатомных молекул (H_2), а в случае сравнительно тяжелых молекул (типа AlO) — только при больших значениях j ; 2) сильная зависимость r -центроид от вращательного квантового числа для легких молекул указывает на существенную зависимость момента перехода $M_{v', j', v'', j''}$ от колебательно-вращательного взаимодействия.

К сожалению, экспериментально измеренных вероятностей излучения с учетом колебательно-вращательного взаимодействия для выбранных полос не имеется. Но результаты счета по нашей программе при $j' = j'' = 0$ полностью совпадают с экспериментальными значениями работы [8]. Это позволяет надеяться, что достаточно точными будут и результаты для молекулы H_2 . Последняя выбрана нами для проверки нашего метода как объект, наименее благоприятный для счета, и, кроме того, представляющий интерес для теоретических исследований.

Литература

- [1] M. Halmann, J. Laulicht. JQSRT, 8, 3, 1968.
- [2] D. Yallarejo, R. Stockbauer, M. Inghram. Chem. Phys. Letters, 2, 1, 1968.
- [3] М. И. Петрашень. Уч. зап. ЛГУ, физ., 7, 59, 1949; В. А. Фок. ДАН СССР, 1, 241, 1934.
- [4] И. Е. Сазонов, Н. И. Жирнов. Опт. и спектр., 33, 63, 1972.
- [5] О. П. Шадрин, Н. И. Жирнов. Опт. и спектр., 34, 590, 1973.
- [6] D. V. A. Rao, K. P. R. Nair, D. K. Rai. Current Sci. India, 36, 14, 1967.
- [7] T. Namioka. J. Chem. Phys., 43, 7, 1965.
- [8] G. R. Hebert, D. C. Tye. Proc. Phys. Soc., 83, 4, 1964.

Поступило в Редакцию 24 ноября 1973 г.

ДЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорини