

## РАСЧЕТ РАДИАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ LiFr

Смирнов А. Д., к.х.н., доцент, Шаповал В. Н.,  
к.х.н., доцент, Федоров В. В. ст. преп.

Научно-учебный комплекс «Фундаментальные науки» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана национальный исследовательский университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

В статье проведен расчет радиационных параметров (коэффициентов Эйнштейна для спонтанного излучения, сил осциллятора для поглощения, факторов Франка - Кондона, волновых чисел электронно - колебательных переходов в электронной системе полос  $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  молекулы LiFr ( $0 \leq v' \leq 35$ ,  $0 \leq v'' \leq 52$ ) и радиационных времен жизни возбужденного электронного состояния. Расчеты проведены на основе полуэмпирических потенциальных кривых Гульберта-Гиршфельдера, построенных в данной работе. Радиационные параметры и времена жизни молекулы LiFr получены впервые.

**Ключевые слова:** Коэффициент Эйнштейна, сила осциллятора, фактор Франка - Кондона, радиационное время жизни возбужденного электронного состояния.

Знание радиационных свойств димеров щелочных металлов необходимы как для создания мощных лазерных источников непрерывного излучения [1], так и квантовых компьютеров [2],

Радиационные параметры (коэффициенты Эйнштейна, силы осциллятора, времена жизни электронных состояний) для димеров и смешанных димеров щелочных металлов были нами рассчитаны в работах [3-6]. Расчеты проводились квантово-химическим методом на основе полуэмпирических потенциальных кривых. Сравнение результатов расчета радиационных параметров и времен жизни электронных энергетических уровней с экспериментальными данными показало эффективность метода расчета. Аналогичная методика использована в данной работе для расчета радиационных параметров и временах жизни электронного перехода  $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  молекулы LiFr. Молекула LiFr является одной из тяжелых смешанных димеров щелочных металлов. Спектральные исследования тяжелых молекул связаны с использованием лазерных методик и техники высокого разрешения. К настоящему времени экспериментальные исследования молекулы LiFr не проводились. Теоретическое изучение LiFr с использованием квантово-химического метода проведено в работе [7]. Были получены колебательные и вращательные молекулярные постоянные для основного и возбужденного электронных состояний  $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  перехода LiFr.

**Построение потенциальных кривых.** Для аппроксимации потенциальных кривых основного и возбужденного электронных состояний молекулы LiFr использовалась полуэмпирическая пяти параметрическая потенциальная функция Гульберта-Гиршфельдера [8]:

$$U(R) = D_e [(1 - \exp(-\rho q))^2 + B \rho^3 q^3 \exp(-2\rho q(1 + C \rho q))] , (1)$$

где  $\rho = \omega_e / 2 r_e (B_e D_e)^{1/2}$ ;  $D_e$  - энергия диссоциации молекулы;  $\omega_e$  - частота колебания молекулы;  $B_e$  - вращательная постоянная молекулы;  $q = R - R_e$ ,  $R_e$  - равновесное межъядерное расстояние;  $B, C$  - параметры потенциальной функции Гульберта - Гиршфельдера. На рис.1 приведены построенные потенциальные кривые для основного и возбужденного электронных состояний молекулы LiFr.

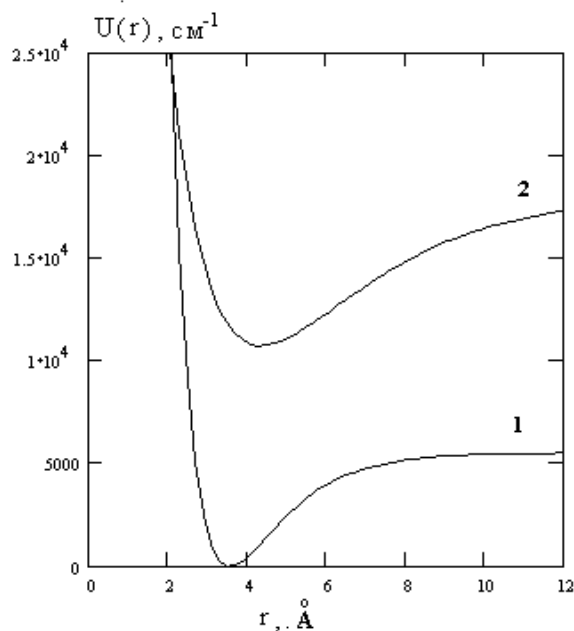


Рис.1. Потенциальные кривые для основного (1) и возбужденного (2) электронных состояний молекулы LiFr.

Для построения потенциальных кривых основного и возбужденного электронных состояний молекулы LiFr использовались колебательные и вращательные молекулярные постоянные работы [8]. Для проверки надежности построенных потенциальных кривых на их основе были рассчитаны колебательные энергии, а также вращательные и центробежные постоянные и проведено сравнение с литературными данными. Колебательные энергии найдены в результате численного решения радиального волнового уравнения Шредингера. Расчет вращательных и центробежных постоянных проведен по теории возмущений для модели вращающегося осциллятора двухатомной молекулы [9] по соотношениям:

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

$$D_v = \beta^2 \sum_{u \neq v} \frac{\langle u | R^{-2} | v \rangle^2}{(E_u - E_v)}, \quad (3)$$

$$H_v = \beta^3 \sum_{l \neq v} \sum_{u \neq v} \frac{\langle v | R^{-2} | u \rangle \langle u | R^{-2} | l \rangle \langle l | R^{-2} | v \rangle}{(E_u - E_v)(E_l - E_v)} - \beta^2 B_v \sum_{u \neq v} \frac{\langle u | R^{-2} | v \rangle^2}{(E_u - E_v)^2}, \quad (4)$$

где матричный элемент

$$\langle u | R^{-2} | v \rangle = \int_0^{\infty} \psi_u(R) R^{-2} \psi_v(R) dR.$$

Рассчитанные на основе построенных потенциальных кривых значения колебательных энергий, вращательных и центробежных постоянных для основного и возбужденного электронных состояний молекулы LiFr были аппроксимированы степенными функциями, параметры которых являются спектроскопическими постоянными

$$E_v = \omega_e (v + 0.5) - \omega_e x_e (v + 0.5)^2 + \dots, \quad (5)$$

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + 0.5) + \gamma_e (v + 0.5)^2 + \dots, \quad (6)$$

$$D_v = D_e - \beta_e (v + 0.5) + \delta_e (v + 0.5)^2 + \dots, \quad (7)$$

$$H_v = H_e - \xi_e (v + 0.5) + \varepsilon_e (v + 0.5)^2 + \dots \quad (8)$$

Полученные из оптимальных аппроксимирующих функций спектроскопические постоянные для основного и возбужденного электронных состояний LiFr приведены в табл.1 и сравниваются с литературными данными. Рассчитанные колебательные ( $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ) и вращательные постоянные ( $B_e$ ) для основных и возбужденных электронных состояний хорошо согласуются с литературными данными. Рассчитанные в данной работе вращательные молекулярные постоянные  $\alpha_e$  и центробежные молекулярные постоянные  $D_e, H_e$ , значения которых для LiFr отсутствуют в литературе, сопоставлены с величинами, рассчитанными с использованием литературных данных [7] по эмпирическим соотношениям Пекериса [10]:

$$\alpha_e = \frac{6B_e^2 [(\omega_e x_e / B_e)^{1/2} - 1]}{\omega_e}, \quad (9)$$

Кратцера [11]:

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}, \quad (10)$$

и Кэмбла и др. [12]:

$$H_e = \frac{2D_e(12B_e^2 - \alpha_e \omega_e)}{3\omega_e^2}. \quad (11)$$

Таблица 1.

**Результаты расчета колебательных, вращательных и центробежных спектроскопических постоянных ( $\text{см}^{-1}$ ) и сравнение с литературными данными для основного и возбужденного электронных состояний молекулы LiFr.**

Спектроск. постоянные	$A^1\Sigma^+$	$X^1\Sigma^+$
$\omega_e$	103.880	181.110
	103.889	181.113
$\omega_e x_e$	0.35	1.5
	0.35	1.5
$B_e$	0.129	0.1959
	0.129	0.1959
$\alpha_e$	6.220(-4)*	2.247(-3)*
	6.211(-4)	2.247(-3)
$D_e$	7.957(-7)**	9.168(-7)**
	7.961(-7)	9.182(-7)
$H_e$	6.640(-12)***	9.992(-13)***
	6.631(-12)	10.169(-13)

Примечание. Первая строка - литературные данные; вторая строка - результаты расчета;

\*- расчет по соотношению Пекериса с использованием литературных данных (7); \*\* и \*\*\*- расчет по соотношениям Кратцера и Кэмбла с использованием литературных данных (7); Цифры в скобках - десятичные порядки.

**Расчет радиационных параметров.** К радиационным параметрам относятся коэффициенты Эйнштейна для спонтанного излучения  $A_{v',v''}$ , силы осциллятора  $f_{v',v''}$ , факторы Франка - Кондона (ФФК)  $q_{v',v''}$ , волновые числа электронно-колебательных полос  $\nu_{v',v''}$ , времена жизни колебательных уровней возбужденного электронного состояния  $\tau_{v'}$ , функция зависимости дипольного момента электронного перехода от межъядерного расстояния  $R_e(r)$ . Коэффициент Эйнштейна ( $\text{с}^{-1}$ ) и сила осциллятора для поглощения (безразмерная величина) связаны с функцией  $R_e(r)$  (в ат. ед.) соотношениями [13]:

$$A_{v',v''} = 2.026 \times 10^{-6} \frac{\nu_{v',v''}^3 (2 - \delta_{0,\Lambda+\Lambda'})}{(2 - \delta_{0,\Lambda'})} \times \left[ \langle \psi_{v'}(r) | R_e(r) | \psi_{v''}(r) \rangle \right]^2, \quad (12)$$



	11235.2	11057.1	10881.9	10709.8	10540.7	10374.6	10211.5	10051.4	9894.3
--	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	--------

Примечание. Первая строка -  $q_{v',v''}$ ; вторая строка -  $A_{v',v''}$  (в  $\text{с}^{-1}$ ); третья строка -  $f_{v',v''}^{\text{пол}}$  (безразмерная величина); четвертая строка -  $\nu_{v',v''}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ).

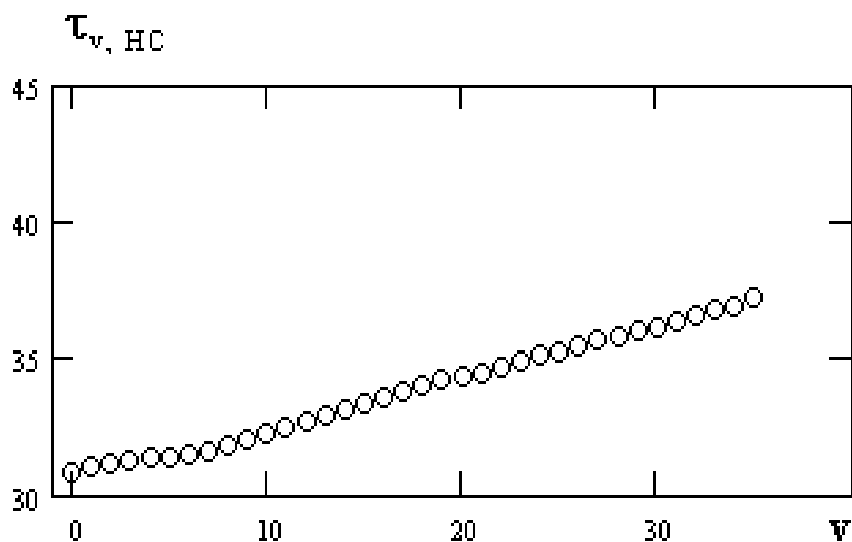


Рис.2. Времена жизни для колебательных уровней энергии возбужденного электронного состояния  $A^1\Sigma^+$  молекулы LiFr.

**Результаты и выводы.** Впервые полученные в настоящей работе радиационные параметры для электронного перехода  $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  молекулы LiFr, содержащие данные об интенсивностях и волновых числах электронно-колебательных полос могут быть полезными при экспериментальном изучении спектра молекулы LiF.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson D.T., Eden I. G. Continue in the visible absorption spectrum of  $K_2$ . // J, Opt. Soc. Am. 1985. Vol. 2. № 5. P. 721 -728.
2. DeMille D. Quantum computation with trapped polar molecules. // Physical Review Letters, 2002, V.88, № 6. P. 067901-067904.
3. Смирнов А. Д. Расчет спектроскопических постоянных и радиационных параметров для электронных переходов  $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  и  $B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$  димера лития. // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 113, № 4. С. 387 - 394.
4. Смирнов А. Д. Расчет радиационных параметров  $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  перехода димера цезия. // Журнал прикладной спектроскопии. 2010. Т. 77. №5 . С. 661 – 667.
5. Смирнов А. Д. Расчет спектроскопических постоянных и радиационных параметров для электронного перехода  $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$  молекул NaK, NaRb, NaCs. // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117, № 3. С. 373 – 380.
6. Смирнов А. Д. Расчет спектроскопических постоянных и радиационных параметров для электронных переходов  $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  молекул CsLi и CsRb. // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121, № 6. С. 839 – 847.
7. Bellayouni S, Jendoubi I, Mabrouk N, Berriche H. // Advances in quantum chemistry. 2014. V.68. P. 203-238.
8. Hulbert H. M, Hirschfelder J. O. Potential energy functions for diatomic molecules. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 61 - 69.
9. Цюлике Л. Квантовая химия. Т 1. Основы и общие методы. Пер. с нем. М.: Мир. 1976. 512 с.
10. Pekeris C. L. The rotation-vibration coupling in diatomic molecules. // Phys. Rev. V.45, P. 98-103.
11. Kratzer A. Die ultraroten rotationsspektren der halogenwasserstoffe. // Z. Phys. 1920. Vol.3. P. 289 – 296.

12. Kemble E. C., Birge R.T., Colby W. F. et al. Molecular Spectra in Gases. National Research Council. Washington, D. C., 1930, P. 57.

13. Laher R. R., Khakoo M. A., Antic - Jovanovic A. Radiative transition parameters for the  $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  band system of  $^{107,109}\text{Ag}_2$ . // J. Mol. Spectr. 2008. V. 248. P. 111–121.