

УДК 539.194

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.

E-mail: adsmir@mail.ru

Поступила в редакцию 2019 г.

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]:

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

где $\rho = \omega_e/2 r_e (B_e D_e)^{1/2}$; D_e - энергия диссоциации молекулы; ω_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.

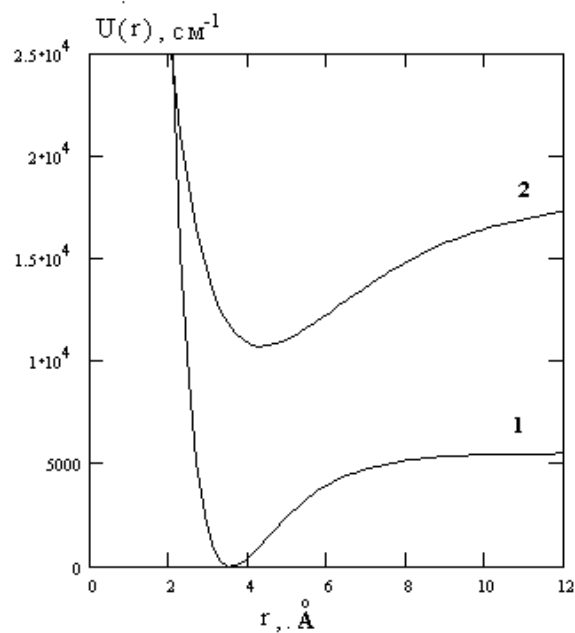


Рис.1. Потенциальные кривые для основного (1) и возбужденного (2) электронных состояний молекулы LiFr.

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

найденны 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:

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

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

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

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 (ω_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 α_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 (см^{-1}) и сравнение с литературными данными для основного и возбужденного электронных состояний молекулы LiFr.

Спектроск. постоянные	$A \ ^1\Sigma^+$	$X \ ^1\Sigma^+$
ω_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
α_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 Кембла 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



, 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 (s^{-1}) и сила осциллятора для поглощения (безразмерная величина) связаны с функцией $R_e(r)$ (в ат. ед.) соотношениями [13]:

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

$$f_{v',v''} = 3.0376 \times 10^{-6}$$

$$\frac{\nu_{v',v''} (2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{(2 - \delta_{0,\Lambda''})} \times \left[\langle \psi_{v'}(r) | R_e(r) | \psi_{v''}(r) \rangle \right]^2, \quad (13)$$

где Λ – проекция орбитального момента количества движения электронов на межъядерную ось ($\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ для состояний $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$); $\delta_{0,\Lambda}$ – символ Кронекера, равный 1, если $\Lambda = 0$ и нулю для других значений Λ ; $\nu_{v',v''}$ – волновое число электронно-колебательного перехода (cm^{-1}); $\psi_{v'}(r), \psi_{v''}(r)$ – колебательные волновые функции возбужденного и основного электронных состояний.

Радиационное время жизни возбужденного электронно-колебательного уровня $\tau_{v'}$ (с) связано с коэффициентами Эйнштейна соотношением:

$$\tau_{v'} = \left(\sum_{v''} A_{v',v''} \right)^{-1}. \quad (14)$$

ФФК характеризуют относительное распределение интенсивностей электронно-колебательных полос и представляют собой квадраты интеграла перекрытия колебательных волновых функций комбинирующих электронных состояний



$$(15)$$

Для расчета волновых чисел колебательных полос $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ электронного перехода использовалось выражение

$$\nu_{v',v''} = T_e' + E'(v') - E''(v''), \quad (14)$$

где T_e' – электронная энергия возбужденного состояния; $E'(v, j), E''(v, j)$ – колебательные энергии молекулы для возбужденного и основного электронных состояний.

В таблице 2 приведена часть из рассчитанных радиационных параметров ($0 \leq v' \leq 35, 0 \leq v'' \leq 52$). На рисунке 2 приведены рассчитанные времена жизни для возбужденного электронного состояния молекулы LiFr.

Таблица. 2. Результаты расчета радиационных параметров $A \ ^1\Sigma^+ - X \ ^1\Sigma^+$ электронного перехода молекулы LiFr.

v'	$v''=0$	$v''=1$	$v''=2$	$v''=3$	$v''=4$	$v''=5$	$v''=6$	$v''=7$	$v''=8$
0	0.00022	0.00230	0.01161	0.03726	0.08473	0.14444	0.19046	0.19781	0.16327
	1.14(+4)	1.13(+5)	5.37(+5)	1.62(+6)	3.45(+6)	5.51(+6)	6.772(+6)	6.53(+6)	4.98(+6)
	1.48(-4)	1.52(-3)	7.49(-3))	5.15(-2)	8.50(-2))	1.08(-1)	8.49(-2)
	10718.5	10540.8	10365.6	2.34(-2)	10024.4	9858.3	1.08(-1)	9535.1	9377.9
			10193.5				9695.2		
1	0.0164	0.0312	0.00478	0.10204	0.13536	0.10495	0.03301	0.00049	0.04983
	8.82(+4)	6.67(+5)	0	4.62(+6)	5.76(+6)	4.20(+6)	1.24(+6)	1.49(+4)	1.58(+6)
	1.13(-3)	8.83(-3)	2.29(+6))	8.42(-2)	6.34(-2)	1.94(-2)	2.40(-4)	2.63 (-2)
	10824.1	10645.9	3.14(-2)	6.53(-2)	10129.6	9963.5	9800.4	9640.3	9483.2
		10470.9	10298.8						
2	0.00637	0.37681	0.09377	0.11768	0.06397	0.00271	0.02893	0.08932	0.06992
	3.53(+5)	1.98(+6)	1.67(+6)	5.53(+6)	2.84(+6)	1.17(+5)	1.11(+6)	3.24(+6)	2.38(+6)
	4.43(-3)	2.57(-2)	6.26(-2))	4.06(-2)	1.73(-3)	1.70(-2)	5.12(-2)	3.88(-2)
	10927.9	10749.8	10574.7	7.67(-2)	10233.5	10067.4	9904.2	9744.1	9587.0
			10402.6						
3	0.01694	0.71673	0.11167	0.06203	0.00089	0.03846	0.07651	0.02357	0.00716
	9.67(+5)	3.90(+6)	5.76(+6)	3.03(+6)	4.26(+4)	1.65(+6)	3.11(+6)	9.14(+5)	2.42(+5)
	1.19(-2)	4.97(-2)	7.58(-2))	5.98(-4)	2.39(-2)	4.69(-2)	1.41(-2)	3.87(-3)
	11031.0	10852.9	10677.8	4.11(-2)	10336.6	10170.4	10007.4	9847.3	9690.2
			10505.7						
4	0.03475	0.10011	0.08325	0.00632	0.02895	0.06819	0.01392	0.01685	0.66822
	2.04(+6)	5.63(+6)	4.46(+6)	3.22(+5)	1.37(+6)	3.06(+6)	5.94(+5)	6.55(+5)	2.47(+6)
	2.47(-2)	7.03(-2)	5.75(-2))	1.89(-2)	4.34(-2)	8.72(-3)	9.92(-3)	3.86(-2)
	11133.5	10955.4	10780.2	4.29(-3)	10439.0	10272.9	10109.8	9949.7	9792.6
			10608.1						
5	0.05851	0.10695	0.03281	0.00919	0.06405	0.02037	0.01274	0.05851	0.01162
	3.52(+6)	6.21(+6)	1.82(+6)	4.77(+5)	3.17(+6)	9.52(+5)	5.55(+5)	2.41(+6)	4.63(+5)
	4.18(-2)	7.61(-2)	2.31(-2))	4.27(-2)	1.33(-2)	7.98(-3)	3.57(2)	7.08(-3)
	11235.2	11057.1	10881.9	6.23(-3)	10540.7	10374.6	10211.5	10051.4	9894.3
			10709.8						

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

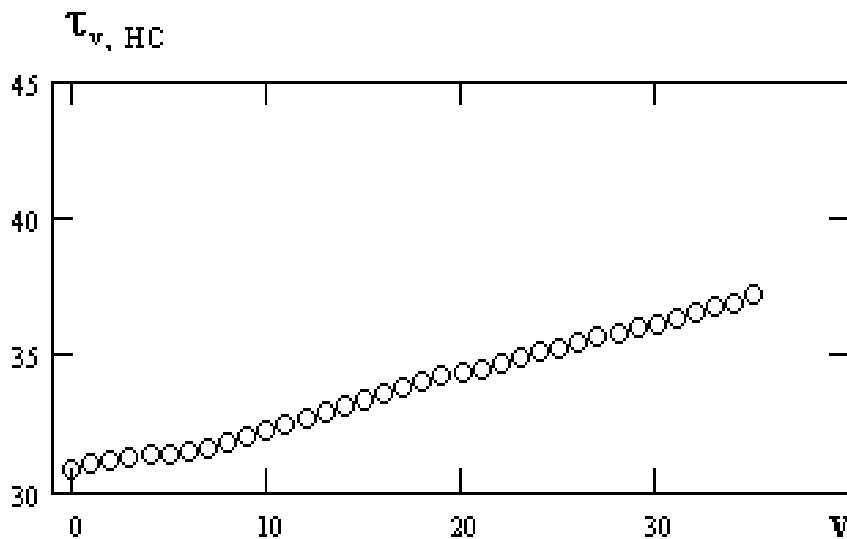


Рис.2. Времена жизни для колебательных уровней энергии возбужденного электронного состояния $A^1\Sigma^+$ молекулы LiFr.

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.