

АНОМАЛЬНО СЛАБЫЕ ЛИНИИ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ  
НА НИЖНИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЯХ МОЛЕКУЛ СО

И. И. Тугов, В. П. Чернявский

УДК 535.42

Получены простые формулы для матричных элементов вращательных переходов двухатомных молекул в модельном приближении осциллятора Морзе, дающие хорошее согласие с результатами точных расчетов. Показано существование областей аномально слабых линий вращательных переходов молекул  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и ее изотопов.

Известно, что в основном электронном состоянии функция дипольного момента  $M(r)$  некоторых двухатомных молекул (например, СО), отрицательная при равновесном расстоянии между ядрами  $r_e$   $/L, 2/$ , с ростом  $r$  становится положительной. Такое изменение полярности приводит к появлению областей аномально слабых линий вращательных переходов на нижних колебательных уровнях.

Интенсивности линий колебательно-вращательных переходов  $(vJ) \rightarrow (v'J')$  ( $v$  и  $J$  - колебательное и вращательное квантовые числа) определяются матричными элементами (МЭ)  $R_{v'J'}^{vJ} = \int_0^\infty \chi_{v'J'}(r) \times$   
 $\times M(r) \chi_{vJ}(r) dr$ , где  $\chi_{vJ}(r)$  - собственная функция радиального уравнения Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_J(r)\right) \chi_{vJ}(r) = E_{vJ} \chi_{vJ}(r).$$

Эффективный потенциал  $V_J(r) = V(r) + B_e r_e^2 J(J+1)/r^2$  ( $B_e$  - вращательная постоянная,  $\mu$  - приведенная масса молекулы) будем аппроксимировать потенциалом Морзе

$$V_J(r) = D_J(y_J^2 - 2y_J), \quad y_J = \exp(-\alpha_J(r - r_J)). \quad (1)$$

Если потребовать равенства первых производных потенциала (1) при  $J=0$  и потенциала Данкэма  $V(r) = a_0 x^2(1 + a_1 x + \dots)$ ,  $x = (r - r_e)/r_e$  в точке  $r = r_e$ , получим:  $r_0 = r_e$ ,  $\alpha_0 = -a_1/r_e$ ,  $D_0 = a_0/a_1^2$ .

Представив функцию  $(r_e/r)^2 = (1 + a_1^{-1} \ln y_0)^{-2}$  в виде суммы первых трех слагаемых ряда по степеням  $(1 - y_0)/3$  и перегруппировав члены, преобразуем центробежную энергию к виду

$$B_e r_e^2 J(J+1)/r^2 = b_0 + 2b_1 y_0 + b_2 y_0^2, \quad (2)$$

где  $b_0 = B_e J(J+1)(3/a_1^2 + 3/a_1 + 1)$ ,  $b_1 = -B_e J(J+1)(3/a_1^2 + 2/a_1)$ ,  $b_2 = B_e J(J+1)(3/a_1^2 + 1/a_1)$ . Потенциал  $V_0(r) + B_e r_e^2 J(J+1)/r^2$  с центробежной энергией (2) эквивалентен потенциалу Морзе (1) с параметрами

$$\alpha_J = \alpha_0, \quad r_J = r_0 \left(1 + \frac{1}{a_1} \ln \frac{D_0 - b_1}{D_0 + b_2}\right), \quad D_J = \frac{(D_0 - b_1)^2}{D_0 + b_2}. \quad (3)$$

Для функции дипольного момента  $M(r)$  будем использовать экспоненциальное представление /4/

$$M(r) = \sum_{i \geq 0} M_i y_0^{-i} \quad (4)$$

Коэффициенты этого представления

$$M_1 = \frac{1}{i!(2\beta_0)^i \sqrt{\beta_0 - 1/2}} \sum_{v>1} (-1)^v (v!(\beta_0 - v - \frac{1}{2})(2\beta_0 - v)_v)^{1/2} \times \\ \times \frac{(v+1-2\beta_0)_v}{(v-1)!} R_{00}^{v0} \quad (5)$$

$$((a)_i = a(a+1)\dots(a+i-1), (a)_0 = 1; \beta_0 = (\alpha_0 \hbar)^{-1} (2\mu D_0)^{1/2} = \\ = a_1^{-2} (\alpha_0 B_e^{-1})^{1/2})$$

выражаются /5/ через МЭ  $R_{00}^{v0}$ , которые предполагаются определенными из экспериментальных интенсивностей переходов для ряда значений  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Отметим, что разложение (4) может быть записано не только в виде ряда по степеням  $y_0^{-1}$ , но и по  $y_0^x$ , где  $x$  — произвольный параметр. При  $x > 0$  функция  $M(r)$  имеет правильную асимптотику, т.е.  $M(r)$ , также как и  $y_0(r)$  стремится к нулю при  $r \rightarrow \infty$ . При учете конечного числа слагаемых (в соответствии с ограниченным числом МЭ  $R_{00}^{v0}$ , вычисленных из экспериментальных интенсивностей) представление (4) не обладает верной асимптотикой. Тем не менее оно является адекватным представлением  $M(r)$  при рассмотрении переходов вплоть до  $v \sim 15$  /5/ и дает возможность получить более простые формулы.

Записав функцию  $M(r)$  в терминах переменной  $y_J(r)$ , соответствующей потенциалу  $V_J(r)$ , для МЭ, вычисляемых с модельными собственными функциями, получим <sup>ж)</sup>

$$\langle vJ | M | vJ \rangle = \sum_{i \geq 0} \exp(\alpha_0 (r_J - r_0) i) M_i \langle vJ | y_J^{-i} | vJ \rangle, \quad (6)$$

где /5,6/

$$\langle vJ | y_J^{-i} | vJ \rangle = \frac{(-1)^{i+1}}{v!} (2\beta_J - 2v - 1)(2\beta_J)^i \sum_{n=0}^v \frac{(-v)_n (i - n + 1)_v}{n! (2v + n + 1 - 2\beta_J)_i} \quad (7)$$

<sup>ж)</sup> Последовательное рассмотрение с использованием стационарной теории возмущений показывает, что за исключением нескольких значений  $J$ , расположенных вблизи точек, в которых происходит изменение знака МЭ, значения МЭ  $\langle vJ | M | vJ \rangle$   $P_-$  и  $R_-$  ветвей отличаются от  $\langle vJ | M | vJ \rangle$  примерно на 1-5% вплоть до  $v = 5$ ,  $J \sim 100$ .

причем  $\beta_J = (\alpha_0 \hbar)^{-1} (2\mu D_J)^{1/2}$ . Выражение для МЭ значительно упрощается, если разложить (6) в двойной ряд по малым параметрам  $V_e J(J+1)/D_0 (v+0,5)/\beta_0$  и удержать по ним члены второго и первого порядков малости соответственно (полагаем  $v \ll \beta_0$ ;  $\beta_0$  - параметр, характеризующий число колебательных уровней потенциала  $V_0(x)$ ). Ограничившись в (4) четырьмя членами, получим

$$\langle vJ | M | vJ \rangle = M_0 + M_1 + M_2 + M_3 + (2M_1 + 5M_2 + 9M_3)(v + 1/2)/\beta_0 + \\ + (M_1 + 2M_2 + 3M_3)\gamma + \left[ \left( \frac{3}{a_1} + 2 \right) M_1 + \left( \frac{6}{a_1} + 5 \right) M_2 + 9 \left( \frac{1}{a_1} + 1 \right) \right] \gamma^2, \quad (8)$$

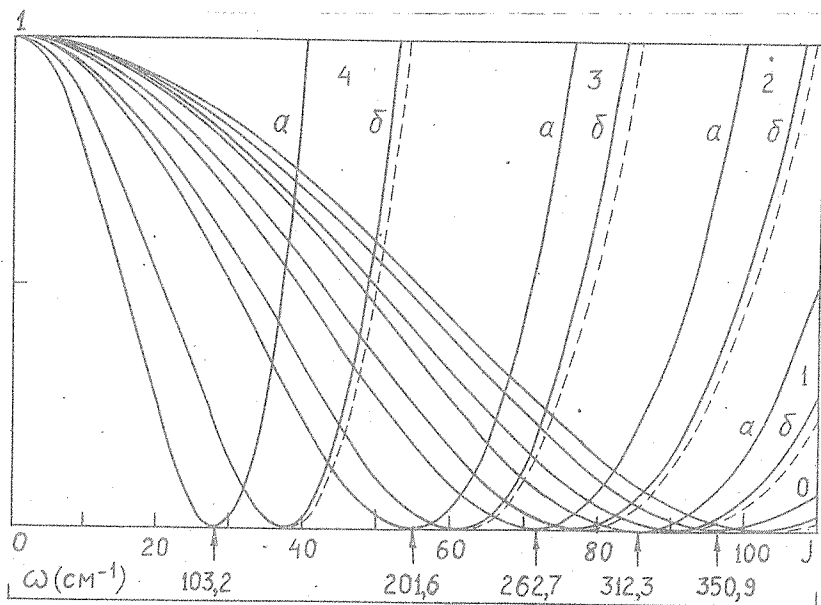
где  $\gamma = -a_1 a_0^{-1} V_e J(J+1) > 0$ ,  $\beta_0 = a_1^{-2} (a_0 V_e^{-1})^{1/2}$ .

Формула (8) применима ко всему классу изотопных модификаций какой-либо данной молекулы. При вычислении МЭ для изотопной молекулы массы  $\mu^1$  вместо  $\gamma$  и  $\beta_0$  ( $V_e = \hbar^2 / (2\mu r_e^2)$ ) в (8) нужно подставить ж)  $\gamma^1 = \gamma(\mu/\mu^1)$ ,  $\beta_0^1 = \beta_0(\mu^1/\mu)^{1/2}$ .

В качестве примера рассмотрим основное состояние  $X^1\Sigma^+$  молекулы  $^{12}C^{16}O$  ( $\mu = 6,8543$  ат.ед.м.) и  $^{13}C^{18}O$  ( $\mu^1 = 7,5475$  ат.ед. м.).

Используя значения параметров  $a_0 = 609452 \text{ см}^{-1}$ ,  $-a_1 = 2,69717$ ,  $V_e = 1,93128 \text{ см}^{-1} / 7$ , находим:  $\beta_0 = 77,2201$ ,  $\gamma = 0,854701 \cdot 10^{-5} J \times (J+1)$ . Подставляя в (5) МЭ  $/8/R_{00}^{00} = -0,10980$ ,  $R_{00}^{10} = 0,1055$ ,  $R_{00}^{20} = 0,653 \cdot 10^{-2}$ ,  $R_{00}^{30} = 0,424 \cdot 10^{-3}$ , получим:  $M_0 = -2,4244 \text{ Д}$ ,  $M_1 = 3,5815 \text{ Д}$ ,  $M_2 = -1,5687 \text{ Д}$ ,  $M_3 = 0,28931 \text{ Д}$ . При  $J = 0$  МЭ (8) для пяти нижних колебательных уровней  $v = 0 - 4$  отрицательны ( $M_0 + M_1 + M_2 + M_3 < 0$ ), а с ростом  $J$  возрастают и становятся положительными, т.к.  $M_1 + 2M_2 + 3M_3 > 0$  (вычислив функцию  $M(x)$  и ее первую производную в точке  $x = r_e$ , легко убедиться, что оба приведенных неравенства являются следствием изменения полярности молекулы вблизи  $r_e$ ), Значение  $J_c(v)$  ( $v = 0, 1, \dots, 4$ ), при ко-

ж) В адиабатическом приближении как межъядерный потенциал  $V(x)$ , так и дипольный момент  $M(x)$  инварианты при изотопном замещении ядер, поэтому параметры  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  остаются неизменными.



Р и с. 1. Области аномально слабых вращательных переходов на нижних колебательных уровнях молекул  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  (а) и  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  (б). По оси ординат отложены факторы колебательно-вращательного взаимодействия  $\left(\frac{\langle v, J - 1 | M | v, J \rangle}{\langle v, 0 | M | v, 0 \rangle}\right)^2$ . Цифрами у кривых отмечены значения колебательного квантового числа  $v$ . Для  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  указаны энергии переходов, интенсивности которых минимальны. ————— точные вычисления /5/, - - - - - расчет по формуле (8) для  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$

тором происходит смена знака  $M_J$ , соответствует середине провала в интенсивностях линий вращательных переходов (см. рис. 1). Сравнение со значениями  $M_J$ , вычисленными с истинными колебательно-вращательными волновыми функциями /5/, показывает, что формула (8) позволяет точно определить  $J_c(v)$  для изотопов молекулы CO на всех указанных уровнях за исключением  $v = 4$ , где ошибка в нахождении  $J_c$  составляет 1. Такое согласие доказывает практическую применимость модели осциллятора Морзе к реальным молекулам даже при рассмотрении довольно тонких эффектов.

В заключение авторы выражают благодарность Ф. В. Бункину за полезные обсуждения.

Поступила в редакцию  
24 февраля 1983 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. В. Rosenblum, A. H. Nethercott, C. H. Towns, *Phys. Rev.*, 109, 400 (1958).
2. J. S. Muentzer, *J. Mol. Spectrosc.*, 52, 490 (1975).
3. C. Z. Pekeris, *Phys. Rev.*, 45, 98 (1934).
4. F. V. Bunkin, I. I. Tugov, *Phys. Lett.*, A32, 49 (1970).
5. И. И. Тугов, В. П. Чернявский, Препринт ФИАН № I75, М., 1980 г.
6. И. И. Тугов, В. П. Чернявский, *Оптика и спектр.*, 53, 435 (1982).
7. J. F. Ogilvie, *J. Mol. Spectrosc.*, 69, 169 (1978).
8. S. M. Kirschner et al., *J. Mol. Spectrosc.*, 65, 306 (1977).