

CO 电子基态 P 线系跃迁谱线的理论研究*樊群超¹⁾ 孙卫国^{1)2)†} 李会东²⁾ 冯 灏¹⁾

1) (西华大学物理与化学学院, 先进计算研究中心, 成都 610039)

2) (四川大学原子和分子物理研究所, 成都 610065)

(2010年3月19日收到; 2011年9月18日收到修改稿)

基于微分的思想, 结合经典的双原子分子跃迁谱线表达式, 提出了预言双原子分子 P 线系高激发振-转跃迁谱线的新解析物理公式. 对于某分子电子体系的某一 P 支跃迁带, 利用实验上获得的一组 (15 条) 精确的跃迁谱线和该跃迁带对应的上下振动态的转动常数 (B_v', B_v'') 的精确数据, 该公式不仅可以精确地重复已知的实验跃迁谱线, 而且还能预测出实验上难以获得的更高激发态的跃迁谱线数据. 利用该公式, 研究了 CO 分子电子基态的 (2, 0) 振-转跃迁带的 P 支跃迁谱, 预言了包含转动量子数 $J = 80$ 在内的很多未知的高激发振-转态发射谱线的正确数据.

关键词: 双原子分子, 发射光谱, P 线系, CO

PACS: 33. 15. Mt, 34. 50. Ez, 33. 20. Sn, 33. 20. Wr

1. 引言

双原子分子跃迁谱线的研究是原子分子物理和激光光谱学的一个重要前沿研究领域, 跃迁谱线尤其是精确的高振转激发态的数据更是获得分子内部正确信息的最主要途径^[1-7]. 另外, 它也是许多相关研究学科的重要数据基础. 例如, 精确的跃迁谱线数据对于天体物理、等离子体物理、激光分析化学等学科领域就有着重要的影响^[8]. 近年来, 一些高分辨能力的光谱技术不断问世, 如常用的傅里叶变换分光计测量光谱技术 (Fourier transform spectrometer)^[9,10], 激光诱导的荧光光谱技术 (laser induced fluorescence)^[11], 光外差磁旋转速度调制光谱技术 (optical heterodyne and magnetic rotation enhanced velocity modulation spectroscopy)^[12] 等, 为研究双原子分子体系振-转激发态的精确光谱数据提供了重要的物理实验方法. 尽管人们使用上述现代光谱实验方法研究了一些分子电子态的跃迁谱线, 但由于很多电子激发态不稳定, 且其高振转激发态也很不稳定, 致使得到其中部分高振转激发谱线的概率太小, 以至于测量难度太大. 所以, 已发表的很多分子电子态的跃迁谱线数据大多是其大量

跃迁谱线中能量相对较低的能级子集合, 而缺乏更高振转激发态的跃迁谱线数据. 理论上, 也很少有精确预言分子高振转激发谱线的物理工作出现, 基本上都是基于某些近似下的对计算要求比较高的从头计算方法^[13,14], 也很难给出精确的高激发振转态的数据. 这种现象不利于化学反应的理论研究和很多涉及高振转激发跃迁能级的深入研究.

本文基于微分的思想, 从使用分子常数来计算双原子分子跃迁谱线的经典表达式出发, 在理论上建立了精确计算双原子分子电子态 P 支跃迁谱线的新解析表达式. 利用新公式, 使用实验上获得的有限的精确跃迁谱线数据, 我们研究了近年来备受关注的星际分子 CO^[15,16] 电子基态中 (2, 0) 振-转跃迁带的 P 支发射光谱, 在理论上获得了与已知实验数据符合很好的低转动态光谱数据, 同时也预言了包含转动量子数 $J = 80$ 在内的高振转激发态的精确发射光谱.

2. 理论与方法

对于某双原子分子电子体系, 用波数单位来表示分子的总能量, 可写为以下形式^[8]:

$$T = T_e + G + F, \quad (1)$$

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074204)、西华大学科研计划重点项目 (批准号: Z0913304) 和原子与分子物理重点学科和高性能科学计算四川省高校重点实验室基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: weiguosun@x263.net

其中 T_e 是电子态的能量, G 是振动谱项, F 是转动能量谱项. 对分子电子态的振动和转动, 可以采用振动转子模型, 并使用经典表达式^[8]

$$F = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots, \quad (2)$$

其中 B_v, D_v, H_v 为一定电子态的某个振动态下的转动常数, ν 和 J 分别是振动和转动量子数.

分子的电子在不同的能级状态之间发生跃迁时, 若对较高和较低能级状态的相关项分别用上标(')和(″)标注, 那么态-态跃迁能量差(即跃迁谱线)可表示为

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_e + \nu_v + \nu_r \\ &= (T'_e - T''_e) + (G' - G'') \\ &\quad + (F' - F''). \end{aligned} \quad (3)$$

对于特定的振动跃迁, $\nu_0 = \nu_e + \nu_v = [(T'_e - T''_e) + (G' - G'')]$ 这个量是恒定的, 此时由(2)式得

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 + F'(J') - F''(J'') \\ &= \nu_0 + B_v J'(J'+1) - D_v J'^2(J'+1)^2 \\ &\quad + H_v J'^3(J'+1)^3 + \dots \\ &\quad - [B_v J''(J''+1) - D_v J''^2(J''+1)^2 \\ &\quad + H_v J''^3(J''+1)^3 + \dots]. \end{aligned} \quad (4)$$

较高态和较低态的电子角动量可能不同, 如果两个态中至少有一个态的电子轨道角动量在核间轴的投影 $\Lambda \neq 0$, 则转动态 J 的跃迁选择定则是^[8]

$$\begin{aligned} \Delta J &= J' - J'' \\ &= J' - J \\ &= 0, \pm 1. \end{aligned} \quad (5)$$

$\Delta J = 0, +1, -1$ 的跃迁分别对应为 Q, R, P 支. 本文主要研究的是 P 支的跃迁机理, 即跃迁选择满足 $\Delta J = -1$, 其谱线表达式为

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 + B_v J(J-1) - D_v J^2(J-1)^2 \\ &\quad + H_v J^3(J-1)^3 + \dots \\ &\quad - [B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \\ &\quad + H_v J^3(J+1)^3 + \dots]. \end{aligned}$$

整理后得

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 + J[B_v(J-1) - B_v(J+1)] \\ &\quad - J^2[D_v(J-1)^2 - D_v(J+1)^2] \\ &\quad + J^3[H_v(J-1)^3 - H_v(J+1)^3] + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

对于大多数双原子分子电子体系, 无论是实验还是理论上给出的转动光谱常数都存在如下事实: B_v 的常用波数单位来描述其数量级为 1—10 左右, 而常

数 D_v 却常常已经小到 10^{-5} 数量级, 常数 H_v 往往小至 10^{-10} 数量级. 因此, 可忽略掉 H_v 及更高次项的微弱贡献, 那么(6)式可写为

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 + J[B_v(J-1) - B_v(J+1)] \\ &\quad - J^2[D_v(J-1)^2 - D_v(J+1)^2]. \end{aligned} \quad (7)$$

利用(7)式和多次取差值(即微分)的思想, 可以计算出某 P 支跃迁带中任意两个转动态 J_1 和 J_2 的跃迁谱线差(即二次能级差)

$$\begin{aligned} \nu_{J_2} - \nu_{J_1} &= J_2(J_2-1)B_v - J_2(J_2+1)B_v \\ &\quad - J_2^2(J_2-1)^2D_v + J_2^2(J_2+1)^2D_v \\ &\quad - [J_1(J_1-1)B_v - J_1(J_1+1)B_v \\ &\quad - J_1^2(J_1-1)^2D_v + J_1^2(J_1+1)^2D_v]. \end{aligned} \quad (8)$$

同理, (8)式也满足任意转动态 J_3 和 J_4 , 即

$$\begin{aligned} \nu_{J_4} - \nu_{J_3} &= J_4(J_4-1)B_v \\ &\quad - J_4(J_4+1)B_v - J_4^2(J_4-1)^2D_v \\ &\quad + J_4^2(J_4+1)^2D_v - [J_3(J_3-1)B_v \\ &\quad - J_3(J_3+1)B_v - J_3^2(J_3-1)^2D_v \\ &\quad + J_3^2(J_3+1)^2D_v]. \end{aligned} \quad (9)$$

利用(8)和(9)式, 进一步计算二次跃迁谱线差(即三次能级差)

$$\begin{aligned} &\nu_{J_4} - \nu_{J_3} - (\nu_{J_2} - \nu_{J_1}) \\ &= B_v P_1(J_1, J_2, J_3, J_4) \\ &\quad - B_v P_2(J_1, J_2, J_3, J_4) \\ &\quad - D_v P_3(J_1, J_2, J_3, J_4) \\ &\quad + D_v P_4(J_1, J_2, J_3, J_4), \end{aligned} \quad (10)$$

其中

$$\begin{aligned} &P_1(J_1, J_2, J_3, J_4) \\ &= J_4(J_4-1) - J_3(J_3-1) \\ &\quad - J_2(J_2-1) + J_1(J_1-1), \\ &P_2(J_1, J_2, J_3, J_4) \\ &= J_4(J_4+1) - J_3(J_3+1) \\ &\quad - J_2(J_2+1) + J_1(J_1+1), \\ &P_3(J_1, J_2, J_3, J_4) \\ &= J_4^2(J_4-1)^2 - J_3^2(J_3-1)^2 \\ &\quad - J_2^2(J_2-1)^2 + J_1^2(J_1-1)^2, \\ &P_4(J_1, J_2, J_3, J_4) \\ &= J_4^2(J_4+1)^2 - J_3^2(J_3+1)^2 \\ &\quad - J_2^2(J_2+1)^2 + J_1^2(J_1+1)^2. \end{aligned} \quad (11)$$

由(10)式, 常数 D_v 可表示为

$$D_{v'} = \frac{(\nu_{J_4} - \nu_{J_3} - \nu_{J_2} + \nu_{J_1})}{P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)} - B_{v'} \frac{P_1(J_5, J_6, J_7, J_8)}{P_4(J_5, J_6, J_7, J_8)} - B_{v'} \frac{P_1(J_1, J_2, J_3, J_4)}{P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)} + B_{v'} \frac{P_2(J_5, J_6, J_7, J_8)}{P_4(J_5, J_6, J_7, J_8)} + B_{v'} \frac{P_2(J_1, J_2, J_3, J_4)}{P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)} + D_{v'} \frac{P_3(J_5, J_6, J_7, J_8)}{P_4(J_5, J_6, J_7, J_8)} + D_{v'} \frac{P_3(J_1, J_2, J_3, J_4)}{P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)}. \quad (12)$$

对于任意转动态 J_5-J_8 , (12) 式也成立, 即

$$D_{v'} = \frac{(\nu_{J_8} - \nu_{J_7} - \nu_{J_6} + \nu_{J_5})}{P_4(J_5, J_6, J_7, J_8)}$$

(12) 与 (13) 式应相等, 可得常数 $D_{v'}$ 的表达式

$$D_{v'} = (\nu_{J_8} - \nu_{J_7} - \nu_{J_6} + \nu_{J_5})S_1 - (\nu_{J_4} - \nu_{J_3} - \nu_{J_2} + \nu_{J_1})S_2 + B_{v'}S_3 - B_{v'}S_4, \quad (14)$$

其中

$$S_1 = \frac{P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)}{P_3(J_1, J_2, J_3, J_4)P_4(J_5, J_6, J_7, J_8) - P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)P_3(J_5, J_6, J_7, J_8)},$$

$$S_2 = \frac{P_4(J_5, J_6, J_7, J_8)}{P_3(J_1, J_2, J_3, J_4)P_4(J_5, J_6, J_7, J_8) - P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)P_3(J_5, J_6, J_7, J_8)},$$

$$S_3 = \frac{P_1(J_1, J_2, J_3, J_4)P_4(J_5, J_6, J_7, J_8) - P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)P_1(J_5, J_6, J_7, J_8)}{P_3(J_1, J_2, J_3, J_4)P_4(J_5, J_6, J_7, J_8) - P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)P_3(J_5, J_6, J_7, J_8)},$$

$$S_4 = \frac{P_2(J_1, J_2, J_3, J_4)P_4(J_5, J_6, J_7, J_8) - P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)P_2(J_5, J_6, J_7, J_8)}{P_3(J_1, J_2, J_3, J_4)P_4(J_5, J_6, J_7, J_8) - P_4(J_1, J_2, J_3, J_4)P_3(J_5, J_6, J_7, J_8)}.$$

(14) 式对于任意转动态 J_9-J_{16} 同样也成立, 即

$$D_{v'} = (\nu_{J_{16}} - \nu_{J_{15}} - \nu_{J_{14}} + \nu_{J_{13}})S_5 - (\nu_{J_{12}} - \nu_{J_{11}} - \nu_{J_{10}} + \nu_{J_9})S_6 + B_{v'}S_7 - B_{v'}S_8, \quad (15)$$

其中

$$S_5 = \frac{P_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})}{P_3(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})P_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}) - P_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})P_3(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})},$$

$$S_6 = \frac{P_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})}{P_3(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})P_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}) - P_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})P_3(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})},$$

$$S_7 = \frac{P_1(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})P_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}) - P_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})P_1(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})}{P_3(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})P_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}) - P_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})P_3(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})},$$

$$S_8 = \frac{P_2(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})P_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}) - P_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})P_2(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})}{P_3(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})P_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}) - P_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})P_3(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})}.$$

同样, (14) 式与 (15) 式也相等, 即

$$(\nu_{J_8} - \nu_{J_7} - \nu_{J_6} + \nu_{J_5})S_1 - (\nu_{J_4} - \nu_{J_3} - \nu_{J_2} + \nu_{J_1})S_2 + B_{v'}S_3 - B_{v'}S_4 = (\nu_{J_{16}} - \nu_{J_{15}} - \nu_{J_{14}} + \nu_{J_{13}})S_5 - (\nu_{J_{12}} - \nu_{J_{11}} - \nu_{J_{10}} + \nu_{J_9})S_6 + B_{v'}S_7 - B_{v'}S_8.$$

整理后, 表示为以下形式:

$$\nu_{J_{16}} = (\nu_{J_{15}} + \nu_{J_{14}} - \nu_{J_{13}}) + (\nu_{J_8} - \nu_{J_7} - \nu_{J_6} + \nu_{J_5}) \frac{S_1}{S_5} - (\nu_{J_4} - \nu_{J_3} - \nu_{J_2} + \nu_{J_1}) \frac{S_2}{S_5} + (\nu_{J_{12}} - \nu_{J_{11}} - \nu_{J_{10}} + \nu_{J_9}) \frac{S_6}{S_5} + B_{v'} \left(\frac{S_3}{S_5} - \frac{S_7}{S_5} \right) - B_{v'} \left(\frac{S_4}{S_5} - \frac{S_8}{S_5} \right). \quad (16)$$

此即为我们建立的计算电子跃迁的 P 支跃迁谱线的物理公式. (6) 式表明, 对于某分子电子态的 P 支

跃迁带, 只要已知 15 条精确的跃迁谱线以及较高态和较低态对应的分子常数 $B_{v'}$ 和 $B_{v''}$ 的正确数据, 由

(16)式就可以计算出精确的未知跃迁谱线 $\nu_{J_{16}}$. $\nu_{J_{16}}$ 的计算结果只随转动量子数 J_{16} 的取值不同而不同. 式中函数 S_1-S_8 只与转动量子数 (J_1, J_2, \dots, J_{16}) 有关. 由 S_i 函数和 P_k 函数的定义可知, 在确保 $P_k \neq 0$ 的前提下, 定义 P_k 的转动量子态 J 可以重复出现, 且不受其他限制.

由于现代实验技术和量子理论往往难以获得双原子分子高振转激发态的跃迁谱线, 而总可以获得绝大多数电子态的部分精确的较低能级跃迁谱线子集合 $[\nu_j]$, 同时也可以获得这些体系各振动态的分子常数 B_v 的精确数据. 因此, 对于某一给定的电子态, 若已知 m 条精确的跃迁谱线子集合 $[\nu_j]$, 便可从 m 条已知谱线中遴选出 15 条跃迁谱线, 一共有 $N = C_m^{15}$ 种选法. 然后求解方程(16) N 次, 便可得到体系的对应转动量子态 J_{16} 的跃迁谱线 $\nu_{J_{16}}$ 的 N 个值 $(\nu_{J_{16}})_N$. 不同的 J_i , 可得不同的 $(\nu_{J_i})_N$. 若有 K 个未知转动态 J' , 则有 K 个 $(\nu_{J'})_N$, 它们构成 N 组新的跃迁谱线 $\{\nu_{J'}\}$, 每组有 K 条新谱线. 为了从 N 组谱线中挑选出一组物理性质最好的谱线, 可令 J_{16} 是 m 条已知跃迁谱线 $[\nu_{J_a}]$ 中某条谱线 ν_{J_a} 的转动量子数 J_a , 将 N 组中某一组 K 条新谱线作为已知值, 代入(16)式求得与已知 $\nu_{J_a, \text{expt}}$ 对应的理论值 $\nu_{J_a, \text{cal}}$. 如此可得一组含 m 条谱线的理论子集合 $[\nu_{J_a, \text{cal}}]$. 一共可得 N 组这样的子集合 $[\nu_{J, \text{cal}}]$, 其中总有一组跃迁谱线子集合能最好地满足以下物理判据:

$$|\nu_{J, \text{expt}} - \nu_{J, \text{cal}}| \rightarrow 0, \quad (17)$$

$$|\Delta_{J, \text{expt}} - \Delta_{J, \text{cal}}| \rightarrow 0 \quad (\Delta_J = \nu_{J-1} - \nu_J), \quad (18)$$

$$|\Delta_{J, \text{expt}}/\nu_{J-1, \text{expt}} - |\Delta_{J, \text{cal}}/\nu_{J-1, \text{cal}}| \rightarrow 0. \quad (19)$$

那么这组还原的跃迁谱线所对应的那组新的跃迁谱线 $\{\nu_{J'}\}$ 就是该分子体系真实跃迁谱线集合的最佳物理表象之一. (18)和(19)式中的 Δ_J 表示谱线的一次逐差. 以上即为我们建立求解双原子分子电子态的 P 支跃迁谱线的新解析表达式(16)以及求解方法的全过程. 在求解(16)式的过程中, 没有使用任何数学模型和新的物理近似. 对于给定的电子态, 若已知 m 条精确的 P 支跃迁谱线, 则可以通过求解(16)式寻找满足物理判据条件(17)—(19)式的跃迁谱线的最佳子集合 $[\nu_j]$, 从而获得代表分子电子态的高振转激发跃迁信息的谱线集合. 必须强调的是, 由此产生的谱线集合的精确度几乎唯一地由所用 15 条实验谱线的精确度所决定, 即实验谱线的误差越小, 所产生的新谱线的误差就越小.

3. 应用与讨论

本文应用新解析式(16)计算了 CO 分子电子基态的(2,0)振-转跃迁带的 P 支发射光谱. 表 1 列出了实验上获得的各振动能带的转动常数 B_v 的值, 同时也分别列出了能很好地表征各跃迁带振-转谱线集合的真实物理信息的 15 条发射谱线所对应的转动量子数 (J_1, J_2, \dots, J_{15}). 从表 1 可以看到, 在对(16)式的应用中, 对转动量子数即发射光谱线的选取并没有任何规律性, 选取的转动量子数 $\{J\}$ 只要满足(16)式中函数 S_1-S_8 有意义, 即满足 $P_i \neq 0$ 便可, 从而使得最终的理论计算结果能最好地满足(17)—(19)式的物理判据.

表 1 CO 电子基态(2,0)跃迁带的转动常数 B_v 以及代入(16)式计算的 15 个 P 支实验谱线对应的转动量子数

物理量	数值
B_v	1. 8875244 ($v=2$) 1. 9225293 ($v=0$)
J_1	2
J_2	3
J_3	5
J_4	10
J_5	15
J_6	18
J_7	23
J_8	25
J_9	26
J_{10}	28
J_{11}	45
J_{12}	30
J_{13}	32
J_{14}	36
J_{15}	42

注: 光谱常数 B_v 的值取自文献[17].

表 2 列出了上述跃迁带部分已知的精确 P 支实验发射光谱线, 由(16)式计算得到的包含高激发转动态 $J=80$ 在内的发射光谱线、实验与理论谱线的绝对误差 $(\nu_{J, \text{expt}} - \nu_{J, \text{cal}})$ 以及两者各相关项的数据比较, 如谱线的一次逐差 ($\Delta_J = \nu_{J-1} - \nu_J$)、逐差与谱线之比 ($R_J = \Delta_J/\nu_{J-1}$) 等. 在该跃迁带中, 新公式所使用的 15 条已知实验谱线已用黑体标出, 它们分别对应于表 1 中列出的 15 个转动量子数, 除 R_J 外的所有数据均以波数为单位.

表2 CO 电子基态(2,0)跃迁带的 P 支跃迁谱线的实验与理论数据比较

J	$\nu_{J,\text{expt}}^{[17]}$	$\nu_{J,\text{cal}}$	$\nu_{J,\text{expt}} - \nu_{J,\text{cal}}$	$\Delta_{J,\text{expt}}$	$\Delta_{J,\text{cal}}$	$R_{J,\text{expt}}$	$R_{J,\text{cal}}$
0		4.26006430×10^3					
1	4.25621900×10^3	4.25621926×10^3	-2.6057×10^{-4}				
2	4.25230190 $\times 10^3$	4.25230436×10^3	-2.4577×10^{-3}	3.9171	3.9149	9.203×10^{-4}	9.198×10^{-4}
3	4.24831770 $\times 10^3$	4.24831973×10^3	-2.0292×10^{-3}	3.9842	3.9846	9.370×10^{-4}	9.371×10^{-4}
4	4.24426350×10^3	4.24426552×10^3	-2.0181×10^{-3}	4.0542	4.0542	9.543×10^{-4}	9.543×10^{-4}
5	4.24014080 $\times 10^3$	4.24014187×10^3	-1.0676×10^{-3}	4.1227	4.1237	9.714×10^{-4}	9.716×10^{-4}
6	4.23595490×10^3	4.23594892×10^3	5.9782×10^{-3}	4.1859	4.1929	9.872×10^{-4}	9.889×10^{-4}
7	4.23168520×10^3	4.23168683×10^3	-1.6252×10^{-3}	4.2697	4.2621	1.008×10^{-3}	1.006×10^{-3}
8	4.22735380×10^3	4.22735572×10^3	-1.9227×10^{-3}	4.3314	4.3311	1.024×10^{-3}	1.023×10^{-3}
9	4.22295550×10^3	4.22295576×10^3	-2.5992×10^{-4}	4.3983	4.4000	1.040×10^{-3}	1.041×10^{-3}
10	4.21848560 $\times 10^3$	4.21848708×10^3	-1.4830×10^{-3}	4.4699	4.4687	1.058×10^{-3}	1.058×10^{-3}
11	4.21395070×10^3	4.21394984×10^3	8.6143×10^{-4}	4.5349	4.5372	1.075×10^{-3}	1.076×10^{-3}
12	4.20934360×10^3	4.20934417×10^3	-5.7379×10^{-4}	4.6071	4.6057	1.093×10^{-3}	1.093×10^{-3}
13	4.20466990×10^3	4.20467024×10^3	-3.3639×10^{-4}	4.6737	4.6739	1.110×10^{-3}	1.110×10^{-3}
14	4.19992820×10^3	4.19992817×10^3	2.5383×10^{-5}	4.7417	4.7421	1.128×10^{-3}	1.128×10^{-3}
15	4.19511790 $\times 10^3$	4.19511814×10^3	-2.3727×10^{-4}	4.8103	4.8100	1.145×10^{-3}	1.145×10^{-3}
16	4.19024400×10^3	4.19024027×10^3	3.7263×10^{-3}	4.8739	4.8779	1.162×10^{-3}	1.163×10^{-3}
17	4.18530000×10^3	4.18529473×10^3	5.2663×10^{-3}	4.9440	4.9455	1.180×10^{-3}	1.180×10^{-3}
18	4.18028190 $\times 10^3$	4.18028167×10^3	2.3224×10^{-4}	5.0181	5.0131	1.199×10^{-3}	1.198×10^{-3}
19	4.17520030×10^3	4.17520123×10^3	-9.2679×10^{-4}	5.0816	5.0804	1.216×10^{-3}	1.215×10^{-3}
20	4.17005520×10^3	4.17005356×10^3	1.6377×10^{-3}	5.1451	5.1477	1.232×10^{-3}	1.233×10^{-3}
21	4.16484230×10^3	4.16483883×10^3	3.4737×10^{-3}	5.2129	5.2147	1.250×10^{-3}	1.251×10^{-3}
22	4.15956160×10^3	4.15955717×10^3	4.4287×10^{-3}	5.2807	5.2817	1.268×10^{-3}	1.268×10^{-3}
23	4.15421310 $\times 10^3$	4.15420875×10^3	4.3495×10^{-3}	5.3485	5.3484	1.286×10^{-3}	1.286×10^{-3}
24	4.14879350×10^3	4.14879372×10^3	-2.1745×10^{-4}	5.4196	5.4150	1.305×10^{-3}	1.304×10^{-3}
25	4.14331260 $\times 10^3$	4.14331223×10^3	3.7363×10^{-4}	5.4809	5.4815	1.321×10^{-3}	1.321×10^{-3}
26	4.13776130 $\times 10^3$	4.13776443×10^3	-3.1320×10^{-3}	5.5513	5.5478	1.340×10^{-3}	1.339×10^{-3}
27	4.13216040×10^3	4.13215049×10^3	9.9105×10^{-3}	5.6009	5.6139	1.354×10^{-3}	1.357×10^{-3}
28	4.12649120 $\times 10^3$	4.12647055×10^3	2.0645×10^{-2}	5.6692	5.6799	1.372×10^{-3}	1.375×10^{-3}
29	4.12073570×10^3	4.12072478×10^3	1.0916×10^{-2}	5.7555	5.7458	1.395×10^{-3}	1.392×10^{-3}
30	4.11490200 $\times 10^3$	4.11491333×10^3	-1.1334×10^{-2}	5.8337	5.8114	1.416×10^{-3}	1.410×10^{-3}
31	4.10905200×10^3	4.10903636×10^3	1.5637×10^{-2}	5.8500	5.8770	1.422×10^{-3}	1.428×10^{-3}
32	4.10309330 $\times 10^3$	4.10309403×10^3	-7.2734×10^{-4}	5.9587	5.9423	1.450×10^{-3}	1.446×10^{-3}
33	4.09708940×10^3	4.09708649×10^3	2.9132×10^{-3}	6.0039	6.0075	1.463×10^{-3}	1.464×10^{-3}
34	4.09103280×10^3	4.09101390×10^3	1.8900×10^{-2}	6.0566	6.0726	1.478×10^{-3}	1.482×10^{-3}
35	4.08487390×10^3	4.08487643×10^3	-2.5266×10^{-3}	6.1589	6.1375	1.505×10^{-3}	1.500×10^{-3}
36	4.07867850 $\times 10^3$	4.07867423×10^3	4.2735×10^{-3}	6.1954	6.2022	1.517×10^{-3}	1.518×10^{-3}
37	4.07241520×10^3	4.07240746×10^3	7.7395×10^{-3}	6.2633	6.2668	1.536×10^{-3}	1.536×10^{-3}
38	4.06607560×10^3	4.06607629×10^3	-6.8968×10^{-4}	6.3396	6.3312	1.557×10^{-3}	1.555×10^{-3}
39	4.05973270×10^3	4.05968088×10^3	5.1824×10^{-2}	6.3429	6.3954	1.560×10^{-3}	1.573×10^{-3}

续表 2

J	$\nu_{J,\text{expt}}^{[17]}$	$\nu_{J,\text{cal}}$	$\nu_{J,\text{expt}} - \nu_{J,\text{cal}}$	$\Delta_{J,\text{expt}}$	$\Delta_{J,\text{cal}}$	$R_{J,\text{expt}}$	$R_{J,\text{cal}}$
40	4.05321650×10^3	4.05322138×10^3	-4.8811×10^{-3}	6.5162	6.4595	1.605×10^{-3}	1.591×10^{-3}
41	4.04668220×10^3	4.04669797×10^3	-1.5768×10^{-2}	6.5343	6.5234	1.612×10^{-3}	1.609×10^{-3}
42	4.04010580×10^3	4.04011080×10^3	-5.0008×10^{-3}	6.5764	6.5872	1.625×10^{-3}	1.628×10^{-3}
43	4.03344260×10^3	4.03346004×10^3	-1.7442×10^{-2}	6.6632	6.6508	1.649×10^{-3}	1.646×10^{-3}
44	4.02673450×10^3	4.02674586×10^3	-1.1358×10^{-2}	6.7081	6.7142	1.663×10^{-3}	1.665×10^{-3}
45	4.01993330×10^3	4.01996841×10^3	-3.5111×10^{-2}	6.8012	6.7774	1.689×10^{-3}	1.683×10^{-3}
46	4.01311050×10^3	4.01312787×10^3	-1.7369×10^{-2}	6.8228	6.8405	1.697×10^{-3}	1.702×10^{-3}
47	4.00620420×10^3	4.00622440×10^3	-2.0197×10^{-2}	6.9063	6.9035	1.721×10^{-3}	1.720×10^{-3}
48	3.99922360×10^3	3.99925816×10^3	-3.4561×10^{-2}	6.9806	6.9662	1.742×10^{-3}	1.739×10^{-3}
49		3.99222933×10^3			7.0288		1.758×10^{-3}
50		3.98513807×10^3			7.0913		1.776×10^{-3}
51		3.97798455×10^3			7.1535		1.795×10^{-3}
52		3.97076893×10^3			7.2156		1.814×10^{-3}
53		3.96349140×10^3			7.2775		1.833×10^{-3}
54		3.95615211×10^3			7.3393		1.852×10^{-3}
55		3.94875124×10^3			7.4009		1.871×10^{-3}
56		3.94128895×10^3			7.4623		1.890×10^{-3}
57		3.93376543×10^3			7.5235		1.909×10^{-3}
58		3.92618084×10^3			7.5846		1.928×10^{-3}
59		3.91853535×10^3			7.6455		1.947×10^{-3}
60		3.91082914×10^3			7.7062		1.967×10^{-3}
61		3.90306238×10^3			7.7668		1.986×10^{-3}
62		3.89523525×10^3			7.8271		2.005×10^{-3}
63		3.88734791×10^3			7.8873		2.025×10^{-3}
64		3.87940055×10^3			7.9474		2.044×10^{-3}
65		3.87139334×10^3			8.0072		2.064×10^{-3}
66		3.86332645×10^3			8.0669		2.084×10^{-3}
67		3.85520007×10^3			8.1264		2.103×10^{-3}
68		3.84701437×10^3			8.1857		2.123×10^{-3}
69		3.83876953×10^3			8.2448		2.143×10^{-3}
70		3.83046573×10^3			8.3038		2.163×10^{-3}
71		3.82210314×10^3			8.3626		2.183×10^{-3}
72		3.81368194×10^3			8.4212		2.203×10^{-3}
73		3.80520233×10^3			8.4796		2.223×10^{-3}
74		3.79666446×10^3			8.5379		2.244×10^{-3}
75		3.78806854×10^3			8.5959		2.264×10^{-3}
76		3.77941473×10^3			8.6538		2.284×10^{-3}
77		3.77070322×10^3			8.7115		2.305×10^{-3}
78		3.76193420×10^3			8.7690		2.326×10^{-3}
79		3.75310784×10^3			8.8264		2.346×10^{-3}
80		3.74422434×10^3			8.8835		2.367×10^{-3}

从表 2 可以看出,对该跃迁带而言,用(16)式 计算得到的发射光谱不仅能够精确地重复已知实

验光谱,而且还得到了实验上难以得到的正确的高激发态谱线数据. 所有理论发射光谱都满足判据条件(17)–(19)式. 因此,用(16)式计算获得的 P 支发射谱线是体系正确的谱线数据. 对于该跃迁带, Mishra 等^[17]观测到了该谱带系的48条 P 支发射光谱线,我们以这组谱线($m=48$)作为输入能级,每次挑选15条出来并求解(16)式,最终挑选出能很好地表征该 P 支谱线集物理信息的15条谱线(已用黑体标出),并由它们得到了包含高激发转动态 $J=80$ 在内的所有跃迁谱线. 将它们和已知的实验谱线相比较,绝对误差均不超过 0.06 cm^{-1} . 在不久的将来,若实验上能获得该转动态精确的谱线数据,则它与我们的理论数据比较的误差应不会超过 0.1 cm^{-1} ,除非计算该谱线所用的15条实验谱线有不可忽略的误差. 因为在应用(16)式时,使用的是已知的实验谱线,也没有作任何数学拟合和物理近似,尤其是使用了正确的物理判据. 这些判据实质上是对实验谱线包含的微小误差进行有效的辨识,从而把实验数据所包含的误差最小的正确物理信息遴选出来,于是可在理论上预言正确的跃迁谱线.

为了进一步认识(16)式的正确性,我们在表2中同时也列出了实验与理论发射光谱的一次逐差 $\Delta_j = \nu_{j-1} - \nu_j$ 和逐差比 $R_j = \Delta_j/\nu_{j-1}$. 表2中的这些详细数据显示,用(16)式计算获得的理论谱线逐差 $\Delta_{j,\text{cal}}$ 与实验的 $\Delta_{j,\text{exp}}$ 很好地符合. 图1直观地描述了(2,0)跃迁带的谱线逐差. 图中的圆圈表示该跃

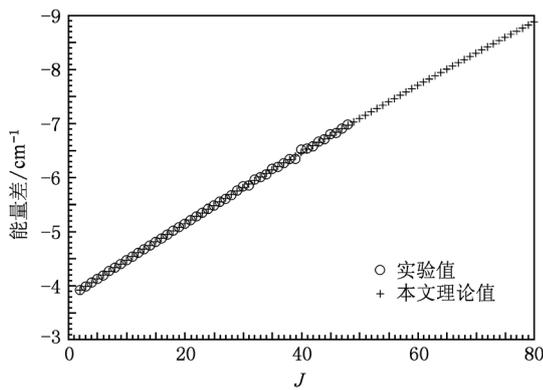


图1 CO电子基态(2,0)跃迁带 P 支的实验跃迁谱线差与理论数据的比较

迁带的已知实验谱线逐差,加号表示由(16)式计算获得的理论谱线的逐差. 该图清晰地说明了两种谱线逐差符合得非常好,且理论逐差继续了实验逐差的发展趋势. 上述这些数据和图1比较充分地说明了用(16)式和物理判据条件(17)–(19)式获得的高激发振-转态的发射谱线是正确的.

4. 结 论

有关双原子分子电子态的跃迁谱线研究,已经有了不少的结果,但其高激发态的谱线数据还很缺乏,并且由于处于高激发振-转量子态的分子往往不稳定,不仅从实验上获得这部分谱线的精确数据很困难,而且用现代量子理论来得到这些重要信息也非常困难. 本文基于微分的思想,从经典的跃迁谱线表达式出发,获得了计算跃迁谱线的新解析表达式,解决了上述实验和理论上面临的研究难题. 对于某电子体系的跃迁带,由于各个实验数据所含的物理信息有差异,其所包含的误差也不同,所以在应用(16)式计算未知的跃迁谱线时,很有必要使用一组判断数据正确性的物理判据((17)–(19)式),从某一振动跃迁带中已知的 m 条实验谱线组成的子集合 $[\nu_j]$ 中挑选出实验测量误差最小(或最精确)的15条谱线(它们可很好地满足物理判据). 这些谱线集合能够反映此跃迁带的正确跃迁信息. 结合上、下振动态的正确的分子转动常数($B_{v'}$, $B_{v''}$), (16)式不但可以很好地再现已知的实验谱线,更重要的是能够正确地得到难以测量的高转动激发态的正确谱线数据,从而可以为那些需要分子高激发态跃迁谱线的研究工作提供必要的正确数据.

(16)式的建立为研究双原子分子电子态的高转动激发态的 P 支跃迁谱线提供了有效且简单经济的方法,在理论上为实验技术难以精确测量的双原子分子体系提供了一种获得精确的高激发态谱线数据的物理新方法. 同时该解析表达式也是检验所使用的实验谱线子集合是否精确以及任何(实验或理论)跃迁谱线质量好坏的有效物理工具.

[1] Li H, Focsa C, Pinchemel B, Le Roy R J, Bernath P F 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 3026

[2] Huang Y, Qi J, Pechkis H K, Wang D, Eyley E E, Gould P L, Stwalley W C 2006 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** S857

- [3] Jr Ekey R C, Marks A, McCormack E F 2006 *Phys. Rev. A* **73** 023412
- [4] Lang F, Winkler K, Strauss C, Grimm R, Denschlag J H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 133005
- [5] Chen Y Q, Wu L, Yang X H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2724
- [6] Jiang B, Liu J, Liu S L, Wang H, Wang F Y, Yang X M 2008 *Chin. Phys. B* **17** 796
- [7] Zheng R, Li S, Hou S Y, Huang G M, Duan C X 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4485
- [8] Herzberg G 1953 *Molecular Spectra, and Molecular Structure (I): Spectra of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold)
- [9] Ram R S, Bernath P F, Davis S P, Merer A J 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **211** 279
- [10] Imajo T, Kobayashi Y, Nakashima Y, Tanaka K, Tanaka T 2005 *J. Mol. Spectrosc.* **230** 139
- [11] Staunum P, Pashov A, Knöckel H, Tiemann E 2007 *Phys. Rev. A* **75** 042513
- [12] Zheng L, Yang X, Wu L, Kaniki K, Guo Y, Liu Y, Chen Y 2004 *J. Mol. Spectrosc.* **226** 81
- [13] Xu C Y, Yang X H, Guo Y C, Wu L 2005 *Chin. Phys. B* **14** 1954
- [14] Chen J, Meng D Q, Du J G, Jiang G, Gao T, Zhu Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1658 (in Chinese) [陈军、蒙大桥、杜际广、蒋刚、高涛、朱正和 2010 物理学报 **59** 1658]
- [15] Chen H J, Chen X L, Tang H Y, Wang Q W, Su X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4556 (in Chinese) [陈恒杰、程新路、唐海燕、王全武、苏欣纺 2010 物理学报 **59** 4556]
- [16] Chakraborty S, Ahmed M, Jackson T L, Thieme M H 2008 *Science* **321** 1328
- [17] Mishra A P, Shetty B J, Kshirsagar R J 2005 *J. Mol. Spectrosc.* **232** 296

P-branch spectral lines of rovibrational transitions of CO molecule in ground state *

Fan Qun-Chao ¹⁾ Sun Wei-Guo ^{1)2)†} Li Hui-Dong ²⁾ Feng Hao ¹⁾

1) (School of Physics and Chemistry, Research Center for Advanced Computation, Xihua University, Chengdu 610039, China)

2) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 19 March 2010; revised manuscript received 18 September 2010)

Abstract

An analytical formula is derived from elementary expression of molecular total energy for calculating the accurate *P*-branch spectral lines of rovibrational transitions for diatomic molecules. Using the constants ($B_{v'}$, $B_{v''}$) and a group of fifteen known *P*-branch experimental transition lines for a transition band, the formula not only reproduces the known experimental transition lines, but also generates the spectral lines that may not be available experimentally. The *P*-branch emission spectra of the (2,0) band of the CO molecule are studied in this work, and correct values of the unknown spectral lines up to $J = 80$ for this band are predicted by using the formula.

Keywords: diatomic molecule, emission spectrum, *P*-branch, CO

PACS: 33.15.Mt, 34.50.Ez, 33.20.Sn, 33.20.Wr

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074204), the Key Program of Scientific Research of Xihua University, China (Grant No. Z0913304) and the Research Fund of Key Discipline of Atomic and Molecular Physics, and the Fund of Key Laboratory of Advanced Scientific Computation of Xihua University of the Higher Education Institutions of Sichuan Province, China.

† Corresponding author. E-mail: weiguosun@x263.net