

差分收敛法对双原子分子高 J 值转动谱线的预言

江永红 孙卫国 张焱 付佳 樊群超

R -branch and Q -branch high rotational spectral lines of diatomic molecules using improved difference converging method

Jiang Yong-Hong Sun Wei-Guo Zhang Yi Fu Jia Fan Qun-Chao

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 070202 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.070202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.070202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[CO₂ 及其碳同位素比值高精度检测研究](#)

[High-precision CO₂ and \$\delta^{13}\text{CO}_2\$ analysis](#)

物理学报.2013, 62(18): 180203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.180203>

[静态计算光谱成像仪图谱反演的关键数据处理技术](#)

[Critical data processing technology for spectral image inversion in a static computational spectral imager](#)

物理学报.2013, 62(6): 060203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.060203>

[基于傅里叶变换红外光谱法 CO₂ 气体碳同位素比检测研究](#)

[Carbon isotope ratio analysis in CO₂ based on Fourier transform infrared spectroscopy](#)

物理学报.2013, 62(3): 030202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.030202>

差分收敛法对双原子分子高 J 值转动谱线的预言*江永红¹⁾²⁾ 孙卫国^{2)3)†} 张焱⁴⁾ 付佳³⁾ 樊群超³⁾

1) (国防科学技术大学理学院, 长沙 410073)

2) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

3) (西华大学物理与化学学院, 先进计算研究中心, 成都 610039)

4) (国防科学技术大学光电科学与工程学院, 长沙 410073)

(2015年10月19日收到; 2016年1月17日收到修改稿)

为了更精确地预言转动量子数 $J \geq 100$ 时双原子分子 R 支和 Q 支的振转跃迁谱线, 本文在考虑了转动能级展开式中高阶小项 H_v 的前提下重新推导出能更好地预言 R 支和 Q 支跃迁谱线的物理解析公式. 另一方面, 通过对差分收敛法计算过程的细致分析, 从物理误差的角度提出了一个在没有实验数据作为参照时仍然能有效收敛的重要物理判据. 应用这些新公式和新判据对 TiF 和 CO 分子 R 支振转跃迁谱线和 TiF 分子 Q 支振转跃迁谱线进行了研究. 结果表明: 包含高阶小项 H_v 的新公式的预言结果精度比原有不含 H_v 的公式的结果提高了一个数量级; 新判据的使用能更有效地减小预言谱线的可能误差, 提高预言结果精度. 最后通过与最小二乘法计算结果的对比, 进一步说明新公式和新判据在预言 R 支和 Q 支振转跃迁谱线数据方面的有效性和准确性.

关键词: 双原子分子, 跃迁谱线, 差分法, 误差分析

PACS: 02.70.Hm, 32.70.Fw, 33.20.Sn, 33.20.Wr

DOI: 10.7498/aps.65.070202

1 引言

双原子分子振转跃迁谱线, 尤其是高阶振转跃迁谱线, 对于理解和研究双原子分子结构相关的性质与能级分布的特征等都具有重要意义^[1-5]. 目前在实验上有许多方法^[6-14]能够获得许多双原子分子较低振转跃迁激发态的谱线数据, 理论上^[15-21]也提出了许多方法, 并计算得到了很多较轻的双原子分子的类似谱线数据. 但是由于实验仪器与条件的限制, 理论计算中的若干主要近似与物理模型的影响, 以及各种相互作用对振转跃迁能级的影响, 实验和理论都很难获得高振转激发态跃迁谱线的精确数据. 因此孙卫国课题组将激光光谱实验的精确性与严格理论推导的优点相结合, 不用任何数学近似和物理模型, 从双原子分子振转能级的基本表

达式出发, 建立了保留到常数项 D_v 的预言双原子分子体系的振转跃迁谱线的几个差分公式, 并使用这些公式和已知的部分实验光谱数据预言了不少双原子分子体系^[22-26]高振转激发态的未知跃迁谱线, 都得到了很好的结果.

由于双核体系转动能级展开式中的转动常数项 D_v 通常约为 10^{-6} 数量级, 而更高阶转动常数项 H_v 约为 10^{-12} 数量级, 当转动量子数 $J = 100$ 时, $J^3(J+1)^3$ 将会达到 10^{12} 左右, 转动能级展开式中的微小项 $H_v J^3(J+1)^3$ 也会对跃迁能级产生一定影响, 所以对于较高转动激发态跃迁谱线的预言, 转动常数 H_v 项的贡献是不可忽略的. 因此, 对于转动量子态 $J \geq 100$ 的跃迁谱线, 前述仅保留到转动项 D_v 的预言公式所计算的结果可能会产生不可忽略的理论误差. 而更高阶转动常数项 L_v 的数量级一般在 10^{-18} 左右, 当 $J = 100$ 时, $L_v J^4(J+1)^4$

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074204, 11174236, 11204244) 和教育部基金 (批准号: 20100181110085) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wgsun@scu.edu.cn

约为 $0.01\text{--}0.1\text{ cm}^{-1}$; 当 $J = 150$ 时, 此项的影响也小于一个波数单位. 因此, 本文将在前期工作的基础上重新推导能够预言 $J \leq 150$ 的跃迁谱线的理论公式, 并对具体实例进行研究. 但这里将仅保留到 H_v 的贡献.

另一方面, 原有预言双原子分子体系振转跃迁谱线的差分方法没有考虑所用实验数据自身的误差对理论预言结果的影响, 且其选用的物理判据只对有实验数据的那部分谱线有效, 而对于预言那些没有实验数据比较的部分就缺乏约束. 因此本文通过对实验数据的物理误差分析提出了一个在没有实验数据时仍然有效的物理判据, 使得差分方法的预言结果更加合理.

基于上述理由, 我们最近研究了双核体系的 P 支振转跃迁谱线新公式^[27,28], 其应用获得了很好的结果. 本文对双核体系的 R 支和 Q 支振转跃迁谱线进行类似的研究. 第二部分简单介绍以新公式和新物理判据为主要内容的差分收敛法; 第三部分应用新公式和新判据计算了TiF^[29]和CO^[30]分子 R 支振转跃迁谱线和TiF^[29]分子 Q 支振转跃迁谱线, 并与原有公式以及最小二乘法的结果进行了比较; 第四部分对本文的工作进行了总结.

2 理论公式与差分收敛方法

预言 R 支和 Q 支高振转激发态跃迁谱线的公式推导过程与文献^[27, 28]中推导 P 支振转跃迁谱线公式类似. 其中 R 支高振转激发态跃迁谱线的公式为

$$\begin{aligned}
 v_{J_{16},R} = & (v_{J_{15}} + v_{J_{14}} - v_{J_{13}}) \\
 & + (v_{J_{12}} - v_{J_{11}} - v_{J_{10}} + v_{J_9}) \frac{S_{R7}}{S_{R8}} \\
 & + (v_{J_8} - v_{J_7} - v_{J_6} + v_{J_5}) \frac{S_{R2}}{S_{R8}} \\
 & - (v_{J_4} - v_{J_3} - v_{J_2} + v_{J_1}) \frac{S_{R1}}{S_{R8}} \\
 & + D_{v'} \left(\frac{S_{R3}}{S_{R8}} - \frac{S_{R9}}{S_{R8}} \right) \\
 & - D_{v''} \left(\frac{S_{R4}}{S_{R8}} - \frac{S_{R10}}{S_{R8}} \right) \\
 & - H_{v'} \left(\frac{S_{R5}}{S_{R8}} - \frac{S_{R11}}{S_{R8}} \right) \\
 & + H_{v''} \left(\frac{S_{R6}}{S_{R8}} - \frac{S_{R12}}{S_{R8}} \right), \quad (1)
 \end{aligned}$$

Q 支高振转激发态跃迁谱线的公式为

$$\begin{aligned}
 v_{J_{16},Q} = & (v_{J_{15}} + v_{J_{14}} - v_{J_{13}}) \\
 & + (v_{J_{12}} - v_{J_{11}} - v_{J_{10}} + v_{J_9}) \frac{S_{Q4}}{S_{Q5}} \\
 & + (v_{J_8} - v_{J_7} - v_{J_6} + v_{J_5}) \frac{S_{Q2}}{S_{Q5}} \\
 & - (v_{J_4} - v_{J_3} - v_{J_2} + v_{J_1}) \frac{S_{Q1}}{S_{Q5}} \\
 & - (H_{v'} - H_{v''}) \left(\frac{S_{Q3}}{S_{Q5}} - \frac{S_{Q6}}{S_{Q5}} \right). \quad (2)
 \end{aligned}$$

这与我们以往工作^[22-26]中不包含高阶小项 H_v 的计算公式有所不同:

$$\begin{aligned}
 v_{J_{16},R} = & (v_{J_{15}} + v_{J_{14}} - v_{J_{13}}) \\
 & + (v_{J_{12}} - v_{J_{11}} - v_{J_{10}} + v_{J_9}) \frac{R_5}{R_6} \\
 & + (v_{J_8} - v_{J_7} - v_{J_6} + v_{J_5}) \frac{R_2}{R_6} \\
 & - (v_{J_4} - v_{J_3} - v_{J_2} + v_{J_1}) \frac{R_1}{R_6} \\
 & + D_{v'} \left(\frac{R_7}{R_6} - \frac{R_3}{R_6} \right) \\
 & - D_{v''} \left(\frac{R_8}{R_6} - \frac{R_4}{R_6} \right), \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 v_{J_{16},Q} = & (v_{J_{15}} + v_{J_{14}} - v_{J_{13}}) \\
 & + (v_{J_{12}} - v_{J_{11}} - v_{J_{10}} + v_{J_9}) \frac{Q_3}{Q_4} \\
 & + (v_{J_8} - v_{J_7} - v_{J_6} + v_{J_5}) \frac{Q_2}{Q_4} \\
 & - (v_{J_4} - v_{J_3} - v_{J_2} + v_{J_1}) \frac{Q_1}{Q_4}. \quad (4)
 \end{aligned}$$

上述公式中 $(v_{J_1}, v_{J_2}, \dots, v_{J_{15}})$ 表示15条实验振转跃迁谱线, $v_{J_{16}}$ 表示需要预言的跃迁谱线. (1)式中的展开系数 S_{Rn} 与(3)式中的展开系数 R_n 都是转动量子数 $(J_1, J_2, \dots, J_{15}, J_{16})$ 的函数, 但其具体表达式有些许差异. 同理, (2)式中展开系数 S_{Qn} 也和(4)式中展开系数 Q_n 的表达式不同. 如果 $(S_{R1}, S_{R1}, \dots, S_{R12})$ 和 $(S_{Q1}, S_{Q2}, \dots, S_{Q6})$ 不为零, 那就可以将15条跃迁能谱 $(v_{J_1}, v_{J_2}, \dots, v_{J_{15}})$ 和该跃迁体系对应的转动常数 $(D_{v'}, D_{v''}, H_{v'}, H_{v''})$ 代入(1)和(2)式计算需要的跃迁谱线 $v_{J_{16}}$. 除了计算所需的15条实验跃迁谱线所包含的实验误差, (1)式和(2)式的推导过程以及计算过程没有使用任何数学近似和物理模型.

显然, (1) 和 (2) 式可以改写为^[31]

$$\begin{aligned} v_{J_{16}} = & (v_{J_{15}} + v_{J_{14}} - v_{J_{13}}) \\ & + (v_{J_{12}} - v_{J_{11}} - v_{J_{10}} + v_{J_9}) F_1 \\ & + (v_{J_8} - v_{J_7} - v_{J_6} + v_{J_5}) F_2 \\ & - (v_{J_4} - v_{J_3} - v_{J_2} + v_{J_1}) F_3 \\ & + 1 \cdot F_4, \end{aligned} \quad (5)$$

其中, 展开系数

$$\begin{aligned} & \left\{ F_{R1} = \frac{S_{R7}}{S_{R8}}, F_{R2} = \frac{S_{R2}}{S_{R8}}, \dots, \right. \\ & F_{R4} = D_{v'} \left(\frac{S_{R3}}{S_{R8}} - \frac{S_{R9}}{S_{R8}} \right) \\ & \quad - D_{v''} \left(\frac{S_{R4}}{S_{R8}} - \frac{S_{R10}}{S_{R8}} \right) \\ & \quad - H_{v'} \left(\frac{S_{R5}}{S_{R8}} - \frac{S_{R11}}{S_{R8}} \right) \\ & \quad \left. + H_{v''} \left(\frac{S_{R6}}{S_{R8}} - \frac{S_{R12}}{S_{R8}} \right) \right\}, \\ & \left\{ F_{Q1} = \frac{S_{Q4}}{S_{Q5}}, \dots, \right. \\ & F_{Q4} = - (H_{v'} - H_{v''}) \left(\frac{S_{Q3}}{S_{Q5}} - \frac{S_{Q6}}{S_{Q5}} \right) \left. \right\} \end{aligned}$$

都是转动量子数 ($J_1, J_2, \dots, J_{15}, J_{16}$) 的函数, 所以跃迁谱线 $v_{J_{16}}$ 就可以看作是组合谱线 ($v_{J_{15}} + v_{J_{14}} - v_{J_{13}}$), ($v_{J_{12}} - v_{J_{11}} - v_{J_{10}} + v_{J_9}$), ($v_{J_8} - v_{J_7} - v_{J_6} + v_{J_5}$), ($v_{J_4} - v_{J_3} - v_{J_2} + v_{J_1}$) 的线性叠加. 因此预言的理论跃迁谱线 $v_{J_{16}}$ 的可能误差 $\delta v_{J_{16}}$ 也可以看作实验跃迁谱线 ($v_{J_1}, v_{J_2}, \dots, v_{J_{15}}$) 误差的线性组合,

$$\begin{aligned} \delta v_{J_{16}} = & (\delta v_{J_{15}} + \delta v_{J_{14}} - \delta v_{J_{13}}) \\ & + (\delta v_{J_{12}} - \delta v_{J_{11}} - \delta v_{J_{10}} + \delta v_{J_9}) F_1 \\ & + (\delta v_{J_8} - \delta v_{J_7} - \delta v_{J_6} + \delta v_{J_5}) F_2 \\ & - (\delta v_{J_4} - \delta v_{J_3} - \delta v_{J_2} + \delta v_{J_1}) F_3, \end{aligned} \quad (6)$$

这里展开系数 (F_1, F_2, F_3) 也可以看作是误差组合 ($\delta v_{J_{12}} - \delta v_{J_{11}} - \delta v_{J_{10}} + \delta v_{J_9}$), ($\delta v_{J_8} - \delta v_{J_7} - \delta v_{J_6} + \delta v_{J_5}$) 和 ($\delta v_{J_4} - \delta v_{J_3} - \delta v_{J_2} + \delta v_{J_1}$) 的组合系数. 由于实验误差 ($\delta v_{J_1}, \delta v_{J_2}, \delta v_{J_3}, \dots, \delta v_{J_{15}}$) 主要是因为实验的具体条件和环境等因素造成的客观事实, 通常不易确定, 因此理论上减小预言跃迁谱线可能误差的有效方法是尽可能地减小他们的线性组合系数 (F_1, F_2, F_3).

对于双核体系的某一个振转跃迁态 (v', v''), 一般情况下可以使用激光光谱实验获得一组较低

转动量子态的跃迁谱线的精确实验数据以及该振转跃迁态对应的转动常数 $D_{v'}$, $D_{v''}$, $H_{v'}$ 和 $H_{v''}$. 因此在理论上可以基于由差分方法获得的 (1)–(4) 式, 采用如下收敛方法来计算实验上未获得的跃迁谱线.

1) 从实验给出的 n 条跃迁谱线数据 [v_J] 中选取 15 条跃迁谱线, 只要确保所选择的谱线对应的转动量子数 J 使得展开系数 S_{Rn} 和 S_{Qn} 的值都有意义即可. 计算中有些转动量子数可以重复选择, 因此至少有 $N \geq C_n^{15}$ 种可能的数据选法.

2) 将这 N 组数据分别代入 (1) 和 (2) 式, 计算出 N 组理论跃迁谱线 [$v_{J_1}, v_{J_2}, \dots, v_{J_n}$]_{cal}. 可以使用如下物理判据从 N 组谱带中挑选出具有最佳物理性能的理论谱带,

$$\begin{aligned} & |v_{J,\text{expt}} - v_{J,\text{cal}}| \rightarrow 0, \\ & |\Delta_{J,\text{expt}} - \Delta_{J,\text{cal}}| \rightarrow 0, \quad \Delta_J = v_J - v_{J-1}, \\ & |\Delta_{J,\text{expt}}/v_{J,\text{expt}}| - |\Delta_{J,\text{cal}}/v_{J,\text{cal}}| \rightarrow 0, \\ & \text{Max} \{F_1, F_2, F_3\} \rightarrow \text{足够小的数值}, \end{aligned} \quad (7)$$

式中“expt”代表实验谱线, “cal”代表理论谱线, Δ_J 表示一次谱线差值. $\text{Max} \{F_1, F_2, F_3\}$ 表示展开系数 (F_1, F_2, F_3) 中的最大值, 因此判据 ($\text{Max} \{F_1, F_2, F_3\} \rightarrow \text{足够小的数值}$) 表示选择最合适的 15 条实验谱线数据使得其所对应的转动量子数要确保展开系数 (F_1, F_2, F_3) 中的最大值必须足够小. 能最好地满足 (7) 式所给出判据的实验数据组合就是最佳的物理组合, 由其产生的理论谱带就是该振转跃迁体系真实跃迁谱带的最佳物理表象.

3) 将所选出的最佳表象对应的 15 个实验光谱数据代入 (1) 和 (2) 式, 计算出包含 k 个高转动量子态的 $n + k$ 条跃迁谱线 $\{v_{hJ_1}, \dots, v_{hJ_n}, v_{hJ_{n+1}}, \dots, v_{hJ_{n+k}}\}$. 这 k 条谱线数据就是预言的该振转跃迁体系的最佳振转跃迁谱线.

上述即为使用部分已知实验跃迁谱线来预言未知谱线的差分收敛方法. 为了对比包含转动常数 H_v 项贡献的新公式与原有不含 H_v 项的公式在预言振转跃迁谱线上的优劣, 将第 2 步中选择的 15 个实验数据代入 (3) 式, 计算出 $n + k$ 条不包含转动常数 H_v 贡献的跃迁谱线 $\{v_{dJ_1} \dots, v_{dJ_n}, v_{dJ_{n+1}}, \dots, v_{dJ_{n+k}}\}$. 分别将 (1) 式的计算结果 $\{v_{hJ_1}, \dots, v_{hJ_n}, v_{hJ_{n+1}}, \dots, v_{hJ_{n+k}}\}$ 和 (3) 式的计算结果 $\{v_{dJ_1}, \dots, v_{dJ_n}, v_{dJ_{n+1}}, \dots,$

$v_{dJ_{n+k}}$ }与已知实验谱线数据进行对比, 并分析这两组 R 支数据的误差. 同理, Q 支跃迁谱线也能通过以上方式分别代入 (2) 和 (4) 式进行计算和误差对比.

(7) 式中新加的物理判据要求选择最合适的 15 个实验数据, 它们对应的转动量子数使得组合系数 F_1-F_3 的值足够小, 从而可以进一步减小所预测的高激发振转跃迁谱线 $v_{J_{16}}$ 的可能误差. 这个物理判据在没有实验数据作为参照时尤为重要. 因为它可以相对独立地通过尽量减小误差的线性组合系数 (F_1, F_2, F_3) 来确保理论振转跃迁谱线 $v_{J_{16}}$ 的误差最小, 从而确保预言结果的准确性.

3 新公式和差分收敛法的应用

分别使用包含转动常数 H_v 贡献的新公式 (1), (2) 和不含 H_v 项的原有公式 (3), (4) 研究 TiF 分子 [29] 和 CO [30] 分子的几个 R 支振转跃迁态的跃

迁谱线数据和 TiF 分子的几个 Q 支振转跃迁态的跃迁谱线数据, 并预言了它们的未知跃迁谱线数据.

表 1 和表 2 分别列出了所有的振转跃迁体系的转动常数值和预言跃迁谱线的 15 条实验跃迁谱线对应的转动量子数. 鉴于篇幅考虑, 这里不列出具体的跃迁谱线数据, 仅将采用差分收敛法和 (1) 式预言的 CO 分子 (11—9) 振动跃迁带的 R 支振转跃迁谱线 v_h 与实验谱线 v_{expt} [30] 进行对比, 详见图 1. 另以 TiF 分子 $F^4\Delta_{7/2}-X^4\Phi_{9/2}$ 跃迁体系 (0—0) 振动跃迁带的 Q_{fe} 支跃迁谱线为例, 将实验谱线 v_{expt} 与包含 H_v 项的预测谱线 v_h 之间的差值 ($v_{\text{expt}} - v_h$) (o) 和与忽略 H_v 项的预测谱线 v_d 之间的差值 ($v_{\text{expt}} - v_d$) (+) 做了对比, 见图 2; 为了说明新收敛判据的重要性, 另外又以 $F^4\Delta_{5/2}-X^4\Phi_{7/2}$ 跃迁体系 (0—0) 振动跃迁带的 R_{ff} 支跃迁谱线为例, 随机选择了 15 条跃迁谱线数据代入 (1) 式, 并将计算的结果 v_{ran} 与 v_{expt} 和 v_h 进行对比.

表 1 TiF 分子和 CO 分子 R 支转动常数值 (单位为 cm^{-1}) 和选择的 15 条实验跃迁谱线的转动量子数 J_k

Table 1. Rotational constants and rotational quantum numbers of the 15 selected experimental spectral frequencies of TiF and CO molecules (rotational constants are in cm^{-1}).

v	TiF ^[29]		CO ^[30]						
	$F^4\Delta_{5/2}$	$X^4\Phi_{7/2}$	6	8	9	11	12	14	16
$D_v/10^{-6}$	0.418676	0.4846811	6.11984	6.11111	6.10916	6.06755	6.04256	5.99943	5.90406
$H_v/10^{-12}$	-16.3416	0	4.472	2.077	1.380	-12.489	-18.404	-39.337	-103.404
Band	$R_{\text{ff}}(0-0)$	$R_{\text{ff}}(0-0)_{\text{ran}}$	(8—6)		(11—9)		(14—12)		(16—14)
J_1	13.5	29.5	29		42		1		22
J_2	31.5	28.5	35		45		21		14
J_3	31.5	37.5	32		40		4		23
J_4	44.5	43.5	56		20		25		15
J_5	14.5	44.5	23		23		30		28
J_6	16.5	35.5	49		20		9		23
J_7	35.5	45.5	20		47		34		16
J_8	24.5	29.5	3		44		10		4
J_9	22.5	20.5	4		48		2		16
J_{10}	35.5	31.5	21		6		0		28
J_{11}	37.5	36.5	21		26		34		13
J_{12}	38.5	44.5	20		48		15		15
J_{13}	27.5	18.5	30		4		36		14
J_{14}	47.5	41.5	49		7		1		25
J_{15}	49.5	35.5	4		48		3		4

表2 TiF分子Q支的转动常数(单位为 cm^{-1})和选择的15条实验跃迁谱线的转动量子数 J_k

Table 2. Rotational constants and rotational quantum numbers of the 15 selected experimental spectral frequencies of TiF molecule (rotational constants are in cm^{-1}).

ν	TiF ^[29]		
	$F^4\Delta_{7/2}$	$X^4\Phi_{9/2}$	
	0	0	1
$H_\nu/10^{-11}$	4.90109	0	0
Band	$Q_{\text{ef}}(0-0)$	$Q_{\text{fe}}(0-0)$	$Q_{\text{fe}}(0-1)$
J_1	40.5	7.5	55.5
J_2	22.5	38.5	27.5
J_3	40.5	6.5	52.5
J_4	29.5	58.5	39.5
J_5	42.5	7.5	22.5
J_6	26.5	54.5	41.5
J_7	16.5	5.5	10.5
J_8	11.5	39.5	17.5
J_9	10.5	52.5	52.5
J_{10}	30.5	54.5	59.5
J_{11}	52.5	30.5	12.5
J_{12}	40.5	7.5	59.5
J_{13}	18.5	6.5	41.5
J_{14}	35.5	43.5	47.5
J_{15}	10.5	7.5	37.5

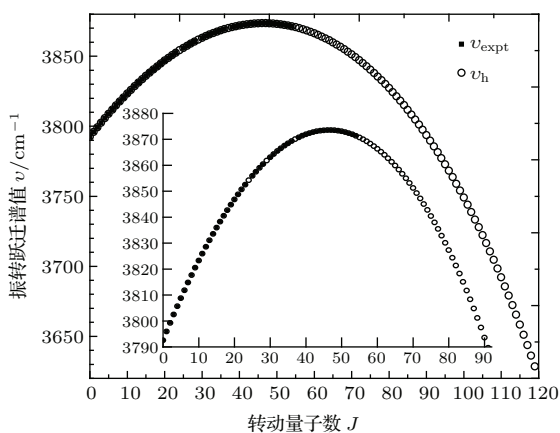


图1 CO分子(11—9)振动跃迁带的R支振转跃迁谱线的实验谱线 ν_{expt} (■)和包含 H_ν 项的预测谱线 ν_h (○)的对比图

Fig. 1. Comparisons of the spectral differences between R branch experimental ν_{expt} (■) and theoretical spectral line frequencies calculated using Eq. (1) ν_h (○) for the (11—9) vibrational band of the CO molecule.

将两种公式计算出的结果分别与实验数据做差. 其中 ν_{expt} 代表实验谱线, ν_h 代表用差分收敛法和(1)式预测出的振转跃迁谱线值, ν_d 代

表不含 H_ν 项的原有(3)式预测出的振转跃迁谱线值, ν_{ran} 代表不用差分收敛法, 但使用(1)式和随机选择的15个实验数据计算的振转跃迁谱线值. $(\nu_{\text{expt}} - \nu_h)$ 表示实验跃迁谱线值 ν_{expt} 与 ν_h 的差值, $(\nu_{\text{expt}} - \nu_d)$ 表示 ν_{expt} 与 ν_d 的差值, $(\nu_{\text{expt}} - \nu_{\text{ran}})$ 表示 ν_{expt} 与 ν_{ran} 的差值. 图2显示了TiF分子 $F^4\Delta_{7/2}-X^4\Phi_{9/2}$ 跃迁体系(0—0)振动跃迁带的 Q_{fe} 支的 $(\nu_{\text{expt}} - \nu_h)$ 振转跃迁谱线差与 $(\nu_{\text{expt}} - \nu_d)$ 差值的比较. 此外, 为了方便从数值上比较, 计算显示TiF分子 $F^4\Delta_{5/2}-X^4\Phi_{7/2}$ 跃迁体系(0—0)振动跃迁带的 R_{ff} 支跃迁谱线 $(\nu_{\text{expt}} - \nu_h)$ 的最大值是 0.018940 cm^{-1} ($J = 51.5$); $(\nu_{\text{expt}} - \nu_d)$ 的最大值是 0.221506 cm^{-1} ($J = 13.5$), 是 $(\nu_{\text{expt}} - \nu_h)$ 的11.7倍; $(\nu_{\text{expt}} - \nu_{\text{ran}})$ 的最大值是 1.850598 cm^{-1} ($J = 52.5$), 是 $(\nu_{\text{expt}} - \nu_h)$ 的97.7倍. 实验数据 ν_{expt} 与计算数据 ν_h 之间的均方差值为 $9.578672 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$; ν_{expt} 与计算数据 ν_d 之间的均方差值为 $1.606891 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 约为前者的16.78倍. 同样, CO分子的(8—6), (11—9), (14—12)和(16—14)振动跃迁带的R支谱线 $(\nu_{\text{expt}} - \nu_h)$ 的最大值分别是 0.044889 cm^{-1} ($J = 60$), 0.015460 cm^{-1} ($J = 2$), -0.01732 cm^{-1} ($J = 24$), -0.00760 cm^{-1} ($J = 22$); $(\nu_{\text{expt}} - \nu_d)$ 的最大值分别是 $-0.128409 \text{ cm}^{-1}$ ($J = 11$), 0.218177 cm^{-1} ($J = 0$), 0.25065 cm^{-1} ($J = 28$), -0.02369 cm^{-1} ($J = 14$). $(\nu_{\text{expt}} - \nu_d)$ 约为 $(\nu_{\text{expt}} - \nu_h)$ 的2.86—14.47倍不等. 实验数据 ν_{expt} 与计算数据 ν_d 之间的均方差值约为实验数据 ν_{expt} 与计算数据 ν_h 之间的均方差值的2.98 ($8.515358 \times 10^{-2}/2.858911 \times 10^{-2}$)—18.95($0.1975867/1.042644 \times 10^{-2}$)倍不等.

我们用上述方法同样也计算了TiF分子 $F^4\Delta_{7/2}-X^4\Phi_{9/2}$ 跃迁体系(0—0)跃迁带的 Q_{ef} 支、 Q_{fe} 支跃迁体系和(0—1)振动跃迁带的 Q_{fe} 支的跃迁谱线. 它们的Q支谱线 $(\nu_{\text{expt}} - \nu_h)$ 的最大值分别是 0.029767 cm^{-1} ($J = 58.5$), 0.024935 cm^{-1} ($J = 35.5$), $-0.014383 \text{ cm}^{-1}$ ($J = 12.5$); $(\nu_{\text{expt}} - \nu_d)$ 的最大值分别是 $-0.348404 \text{ cm}^{-1}$ ($J = 58.5$), 1.540541 cm^{-1} ($J = 58.5$), 0.292476 cm^{-1} ($J = 59.5$). (4)式计算结果 $(\nu_{\text{expt}} - \nu_d)$ 的最大误差约为(2)式计算结果 $(\nu_{\text{expt}} - \nu_h)$ 的最大误差的11.7—61.78倍不等. 实验数据 ν_{expt} 与计算数据 ν_d 之间的均方差值

约为实验数据 v_{expt} 与计算数据 v_h 之间的均方差值的 6.337 ($0.121543/1.918119 \times 10^{-2}$)—31.197 ($0.532971/1.708399 \times 10^{-2}$) 倍不等。

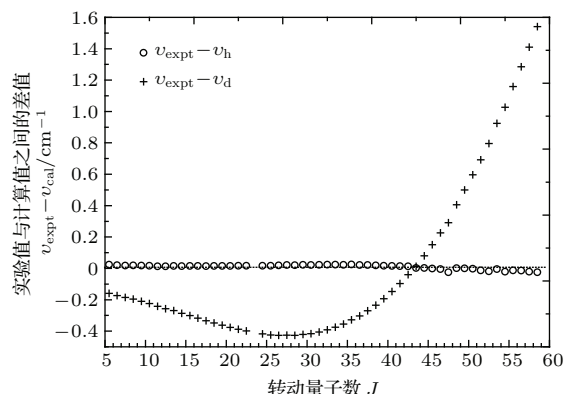


图2 TiF 分子 $F^4\Delta_{7/2}-X^4\Phi_{9/2}$ 跃迁体系 (0—0) 振动跃迁带的 Q_{fe} 支振转跃迁谱线的实验值 v_{expt} 与包含 H_v 项的预测谱线 v_h 之间的差值 ($v_{\text{expt}} - v_h$)(o) 和与忽略 H_v 项的预测谱线 v_d 之间的差值 ($v_{\text{expt}} - v_d$)(+) 的对比图

Fig. 2. Comparisons of the Q_{fe} branch spectral differences between experimental v_{expt} and theoretical spectral line frequencies calculated using Eq. (1) v_h (o) and Eq. (3) v_d (+) for the (0—0) vibrational band of the $F^4\Delta_{7/2}-X^4\Phi_{9/2}$ transition of the TiF molecule.

以上数据、图 1 和图 2 充分说明, 包含转动常数 H_v 贡献的新公式 (1), (2) 的结果精确度要远高于不含 H_v 项的原有公式 (3), (4) 结果的精确度, 即在预言高激发振转跃迁谱线时高阶小项 H_v 的贡献是不容忽略的。

图 3 给出了 (5) 和 (6) 式中的线性组合系数 F_1 的数值大小. 其中 $F_1(h)$ 代表使用差分收敛法和 (1) 式预测出跃迁谱线 v_h 所对应的展开系数 F_1 , $F_1(r)$ 代表不用差分收敛法, 但使用 (1) 式和随机选择的 15 个实验数据预测出跃迁谱线 v_{ran} 所对应的展开系数 F_1 .

从图 3 可以看出, 随着转动量子数的增大, $F_1(h)$ 与 $F_1(r)$ 的绝对值都呈现先减小后增大的趋势, 但是 $F_1(r)$ 的涨幅更大, 坡度更陡. $[F_2, F_3]$ 的变化趋势与 F_1 相似, 但是变化幅度比 F_1 更大. $[F_2(h), F_3(h)]$ 的绝对值最大不超过 17, $[F_2(r), F_3(r)]$ 的绝对值最大的超过了 200. 总体来说, $[F_1(h), F_2(h), F_3(h)]$ 的绝对值都比 $[F_1(r), F_2(r), F_3(r)]$ 的绝对值小, 有的甚至小很多. 这就是 ($v_{\text{expt}} - v_h$) 的最大差值远远小于 ($v_{\text{expt}} - v_{\text{ran}}$) 的最大差值的原因. 这些事实有力

地说明这个新的物理判据 ($\text{Max}\{F_1, F_2, F_3\} \rightarrow$ 足够小的数值) 对于减小预言谱线的可能误差并提高谱线的精度是很有意义的。

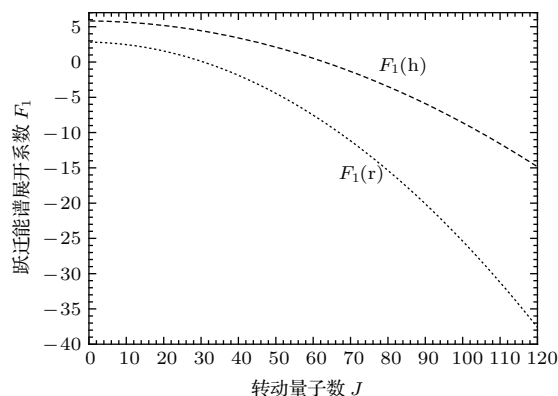


图3 TiF 分子 $F^4\Delta_{5/2}-X^4\Phi_{7/2}$ 跃迁体系 (0—0) 振动跃迁带的 R_{ff} 支振转跃迁谱线 v_h 和 v_{ran} 的展开系数 F_1 随转动量子数 J 的变化

Fig. 3. The variations of the expansion coefficients F_1 of the v_h and the v_{ran} with the rotational quantum states J for the R_{ff} -branch (0—0) vibrational band of the $F^4\Delta_{5/2}-X^4\Phi_{7/2}$ transition of the TiF molecule. $F_1(h)$ is the coefficient of v_h as in Eq. (5) and $F_1(r)$ is that of v_{ran} .

众所周知, 最小二乘法 (least-squares fitting, LS) 也是一种常用的通过外推来预言未知物理量的数学方法. 这里仍然以 TiF 分子为例, 使用 LS 法和展开到 H_v 的跃迁能谱公式, 对该分子 $F^4\Delta_{5/2}-X^4\Phi_{7/2}$ 体系的 (0—0) 振动跃迁带的光谱实验数据进行了拟合与预言, 并将此结果与 (1) 式的结果进行比较. 由于文献中只给出了 $13.5 \leq J \leq 52.5$ 的实验数据, 当 $J > 52.5$ 时无法判断哪一种方法预言的结果更为精确. 因此这里我们都只采用 $13.5 \leq J \leq 35.5$ 的实验数据进行预测, 用 $36.5 \leq J \leq 52.5$ 的实验数据与两种方法的预言结果进行对比验证.

从图 4 可以看出, 从 $J = 38.5$ 起, LS 法的计算结果 v_{LS} 与实验数据 v_{expt} 的差值 ($v_{\text{expt}} - v_{\text{LS}}$) 开始增大, 且随着转动量子数 J 的增加而显著增大. 当 $J = 52.5$ 时, 这个差值增大到 9 cm^{-1} 左右. 而使用差分收敛法和 (1) 式的计算结果 v_h 与实验数据的差值 ($v_{\text{expt}} - v_h$) 远远小于 ($v_{\text{expt}} - v_{\text{LS}}$), 其最大差值也不超过 0.05 cm^{-1} . 因此可知用差分收敛法和 (1) 式预言的振转跃迁谱线 v_h 的精确度要远远高于由 LS 法获得的谱线 v_{LS} 的精确度。

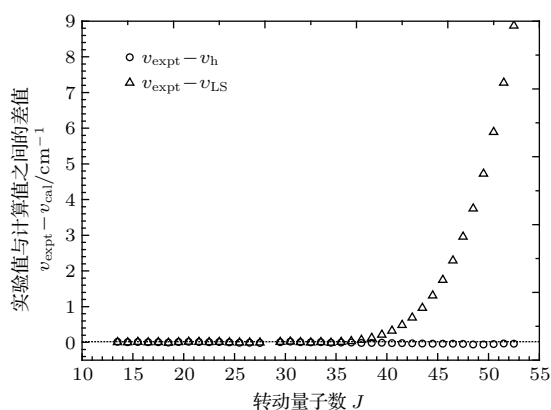


图4 TiF分子 $F^4\Delta_{5/2}-X^4\Phi_{7/2}$ 跃迁体系(0—0)振动跃迁带的 R_{ff} 支振转跃迁谱线的差值随转动量子数的变化,其中,(o),实验数据 v_{expt} 与使用差分收敛法和(1)式计算的跃迁谱线数据 v_h 的差值($v_{\text{expt}} - v_h$);(Δ), v_{expt} 与LS法计算的跃迁谱线数据 v_{LS} 的差值($v_{\text{expt}} - v_{\text{LS}}$) (计算值均只采用了(13.5 $\leq J \leq 35.5$)的实验谱线数据)

Fig. 4. Spectral differences ($v_{\text{expt}} - v_{\text{cal}}$) between experimental spectral lines v_{expt} and theoretical ones v_{cal} of the R_{ff} branch of the (0—0) vibrational band for the $F^4\Delta_{5/2}-X^4\Phi_{7/2}$ transition of the TiF molecule: (o), $v_{\text{cal}} \equiv v_h$, the difference converging method data; (Δ), $v_{\text{cal}} \equiv v_{\text{LS}}$, LS fitted data. Both (o) and (Δ) are obtained by using the experimental data between (13.5 $\leq J \leq 35.5$).

4 小 结

本文分析了双核体系转动能量高阶小项 H_v 对转动量子数 $J \geq 100$ 时的 R 支和 Q 支振转跃迁谱线的影响,推导出包含高阶小项 H_v 的预言 R 支和 Q 支未知振转跃迁谱线的新公式.并在实施该新公式的差分收敛法中,提出了一个没有实验数据对比时仍然可以减小理论预言误差、提高计算精度的物理判据.应用改进后的差分收敛法和新公式分别预言了实验未获得的TiF分子和CO分子 R 支振转跃迁谱线以及TiF分子 Q 支振转跃迁谱线 v_h ,并将预言结果 v_h 与原有不含高阶小项 H_v 的公式预言的谱线 v_d 和LS法预言的结果 v_{LS} 进行了对比.对比结果说明,新方法的结果 v_h 的精确度要远远高于 v_d 和 v_{LS} 的精确度.在使用包含高阶小项 H_v 的新公式(1)和(2)的基础上,对用差分收敛法预言的谱线 v_h 和用随机选取的一组实验谱线数据预言的结果 v_{ran} 进行比较表明,增加新收敛判据后的差分收敛法可以尽可能地减小预言结果的理论误差,提高预言谱线的精确度.

参考文献

- [1] Herzberg G (translated by Wang D C) 1983 *Molecular Spectra and Molecular Structure (I): Spectra of Diatomic Molecules* (Beijing: Science Press) pp15–38 (in Chinese) [赫兹伯格 G 著(王鼎昌 译) 1983 分子光谱与分子结构(第一卷)(北京: 科学出版社) 第15—38页]
- [2] Xu K Z 2011 *Higher Atomic and Molecular Physics* (Beijing: Science Press) pp35–87 (in Chinese) [徐克尊 2011 高等原子分子物理学(第二版)(北京: 科学出版社) 第35—87页]
- [3] Zhu Z H, Yu H G 1997 *The Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) pp54–66 (in Chinese) [朱正和, 俞华根 1997 分子结构与分子势能函数(北京: 科学出版社) 第54—66页]
- [4] Li S Y, Guo F M, Wang J, Yang Y J, Jing M X 2015 *Chin. Phys. B* **24** 104205
- [5] Zhu L F, Tian H C, Liu Y W, Kang X, Liu G X 2015 *Chin. Phys. B* **24** 043101
- [6] Douglass K O, Keske J C, Rees F S, Welch K, Yoo H S, Pate B H, Lemov I, Suenram R D 2003 *Chem. Phys. Lett.* **376** 548
- [7] Zhang S H, Zhen J F, Zhang Q, Chen Y 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **252** 77
- [8] Staunum P, Pashov A, Knockel H, Tiemann E 2007 *Phys. Rev. A* **75** 04251
- [9] Yang X H, Ben J W, Li L, Chen Y Q 2008 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **109** 468
- [10] Saksena M D, Deo M N, Sunanda K, Behere S H, Londhe C T 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **247** 47
- [11] O' Brien L C, Borchert B A, Farquhar A, Shaji S, O' Brien J J, Field R W 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **252** 136
- [12] Le Ru E C, Etchegoin P G 2008 *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* (Holland: Elsevier) pp102–121
- [13] Larkin P J 2011 *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation* (Holland: Elsevier) pp149–172
- [14] Li A M, Wei J Z 2003 *Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry* (Beijing: Science Press) pp49–56 [李安模, 魏继中 2003 原子吸收及原子荧光光谱分析(北京: 科学出版社) 第49—56页]
- [15] Levine I 2011 *Quantum Chemistry* (Shanghai: Xing Jie Book Publishing Corporation) pp91–115 [Iran. Levine 2011 量子化学(第六版)(上海: 兴界图书出版公司) 第91—115页]
- [16] Xu G X, Li L M, Wang D M 2001 *The Principle of Quantum Mechanics and ab initio Method (Volume 2)* (Beijing: Science Press) pp173–198 [徐光宪, 黎乐民, 王德民 2001 量子化学基本原理和从头计算法(中册)(北京: 科学出版社) 第173—198页]
- [17] Wu Z K, Tang A Q 1999 *The Monograph on Molecular Spectroscopy* (Jinan: Shandong Science and Technology Press) pp138–142 [吴征铠, 唐敖庆 1999 分子光谱学专论(济南: 山东科学技术出版社) 第138—142页]
- [18] Hokenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [19] Humphreys J E 1972 *Introduction to Lie Algebras and Representation Theory* (German: Springer) pp41–45

- [20] Wang Y Q, Chen D Y, Xia Y Q, Fan R W, Lu F M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 023203
- [21] Ortakaya S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 070303
- [22] Sun W G, Fan Q C, Li H D, Feng H 2011 *Spectrochi. Acta Part A* **79** 35
- [23] Li H D, Sun W G, Fan Q C, Feng H 2011 *Spectrochi. Acta Part A* **83** 136
- [24] Li H D, Sun W G, Fan Q C, Feng H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 093301 (in Chinese) [李会东, 孙卫国, 樊群超, 冯灏 2012 物理学报 **61** 093301]
- [25] Fu J, Sun W G, Li H D, Fan Q C, Zhang Y, Feng H 2012 *Spectrochi. Acta Part A* **91** 244
- [26] Wang Q, Sun W G, Fan Q C 2013 *Spectrochi. Acta Part A* **114** 51
- [27] Jiang Y H, Sun W G, Fan Q C, Zhang Y, Fu J, Li H D, Feng H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 213301 (in Chinese) [江永红, 孙卫国, 樊群超, 张焱, 付佳, 李会东, 冯灏 2013 物理学报 **62** 213301]
- [28] Jiang Y H, Sun W G, Zhang Y, Fu J, Fan Q C, Li H D, Feng H 2016 *Spectrochi. Acta Part A* **153** 87
- [29] Imajo T, Kobayashi Y, Nakashima Y, Tanaka K, Tanaka T 2005 *J. Mol. Spectrosc.* **230** 139
- [30] Mishra A P, Shetty B J, Kshirsagar R J 2005 *J. Mol. Spectrosc.* **232** 296
- [31] Fu J, Fan Q C, Sun W G, Hu S, Jiang Y H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 233301 (in Chinese) [付佳, 樊群超, 孙卫国, 胡石, 江永红 2013 物理学报 **62** 233301]

R-branch and *Q*-branch high rotational spectral lines of diatomic molecules using improved difference converging method*

Jiang Yong-Hong¹⁾²⁾ Sun Wei-Guo^{2)3)†} Zhang Yi⁴⁾ Fu Jia³⁾ Fan Qun-Chao³⁾

1) (*College of Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

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

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

4) (*College of OptoElectronic Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

(Received 19 October 2015; revised manuscript received 17 January 2016)

Abstract

The accuracies of the predicted *R*-branch and *Q*-branch transitional lines of rovibrational diatomic systems for rotational states of $J \geq 100$ are improved by using new analytical formulae and an improved difference converging method (DCM) in this study. The new formulae include the contributions from a higher-order energy term H_v . The improved DCM method includes a new physical converging criterion that is particularly useful in predicting unknown transitional lines. These improvements are used to study the transitional lines of the *R*-branch of the TiF and CO molecules and the *Q*-branch of the TiF molecule. The results show that the accuracies of the *R*-branch and *Q*-branch rotational lines are about one order of magnitude better than the results obtained using previous formulae; the new physical converging criterion can efficiently reduce the possible errors in the spectrum computations; the theoretical rotational lines obtained using the improved DCM method are much better than those obtained using the least-squares method.

Keywords: diatomic molecule, transitional lines, difference method, error analysis

PACS: 02.70.Hm, 32.70.Fw, 33.20.Sn, 33.20.Wr

DOI: 10.7498/aps.65.070202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074204, 11174236, 11204244) and the Foundation of Ministry of Education of China (Grant No. 20100181110085).

† Corresponding author. E-mail: wgsun@scu.edu.cn