

BF 分子 $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ 带系与 $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ 带系的 Franck-Condon 因子计算^{*}

张中明 熊 烨

(云南大学物理系, 昆明 650091)

(1997 年 2 月 3 日收到)

在双原子分子核运动的波动方程中, 计入分子的振转相互作用项, 得出的波函数除与振动量子数有关外, 还与转动量子数有关. 用该波函数编程计算了 BF 分子 $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ 带系和 $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ 带系的 Franck-Condon 因子. 计算中转动量子数的取值由 $J=0$ 取至 $J=200$, 结果适用于低温、高温和强激波条件.

PACC: 3310; 3450E; 3520P

1 引 言

近年来, 随着国防和宇航事业的发展, 对飞行器头部防热材料性能的要求越来越高. BN 具有耐化学腐蚀、电性能好等特性, 是人们找寻的高性能防热材料^[1]. 然而, 该防热材料在气动加热下被烧蚀, 形成 BO, NO, BF, BS 等烧蚀产物^[2]. 这些分子在高温空气中都会发生光辐射. 对分子光辐射特性的研究是对防热材料性能研究的一个重要内容. 光谱跃迁概率、辐射强度等物理量的理论计算公式中都包含 Franck-Condon 因子(以下简称 F-C 因子)^[3]. 因而 F-C 因子的理论计算在天体物理、再入飞行、大气传输、等离子体辐射诊断和定量光谱学中均具有重要意义.

以往为了简便, 在讨论和计算 F-C 因子时^[3-5], 在波动方程中都忽略了势能中的振转相互作用项, 这相当于不考虑温度对分子转动的影响. 但在高温情况下, 分子的转动受到激发, 温度越高, 所出现的高转动激发态越多. 此时相应的 F-C 因子的计算应计入分子的转动. 为此, 我们在核运动的波动方程中计入分子的振转相互作用项, 在 Morse 势近似下^[6], 导出双原子分子的波函数. 该函数既与振动量子数有关, 又与转动量子数有关. 根据所得波函数, 本文用自编的通用软件, 在计算机上算出了适用于低温、高温和马赫数大于 24 的强激波条件的 BF 分子 $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ 带系和 $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ 带系的 F-C 因子. 计算中转动量子数的取值均达 200 以上.

^{*} 云南省科学技术委员会应用基础研究基金资助的课题.

2 计算方法

分子电子光带的跃迁矩为^[3]

$$R = \overline{R_e} \int \psi'_{v'J'} \psi''_{v''J''} d\mathbf{r}, \quad (1)$$

式中 $\overline{R_e}$ 为取平均核间距 $\bar{r}$ 时的电子跃迁矩. 覆盖积分 $\int \psi'_{v'J'} \psi''_{v''J''} d\mathbf{r}$ 的平方称为 F-C 因子 q .

振转波函数 $\psi_{vj}(r) = rR(r)$ 由分子的核振动方程求出^[6]

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left[E - U(r) - \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 \mu r^2} \right] R = 0, \quad (2)$$

式中 $U(r)$ 为分子的电子态能量, 在核运动方程中相当于核运动的势能.

以往在用 (2) 式求解波函数的过程中, 取 $J=0$, 即忽略了振转相互作用项 $\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 \mu r^2}$, 得出的波函数 $\psi_v(r)$ 只与振动量子数有关, 与转动量子数无关. 计算结果仅适用于低温情况.

计入振转相互作用项, 并取双原子分子的势能 $U(r)$ 为 Morse 势形式^[6]

$$U(r) = D_e(1-y)^2, \quad y = e^{-\beta(r-r_e)}, \quad (3)$$

式中 r_e 为分子处于平衡态时的核间距, D_e 为分子离解能, β 为一参数. 作变量 r 到 y , R 到 $\psi_{vj}(r) = rR(r)$ 的变换, 得波函数 $\psi_{vj}(r)$ 所满足的波动方程为

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi_{vj}}{dy} \right) + \frac{8\pi^2 \mu}{\beta^2 h^2} \left[\frac{E - D_e}{y^2} + \frac{2D_e}{y} - D_e - A \left(\frac{r_e}{r} \right)^2 \frac{1}{y^2} \right] \psi_{vj} = 0, \quad (4)$$

式中

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r_e^2} J(J+1) = B_e J(J+1),$$

将 (4) 式中的 $(r_e/r)^2$ 展为级数形式, 并考虑到波函数的边界条件, 可求得

$$\psi_{vj}(r) = N_{vj} e^{-z/2} z^{b/2} F(-v; b+1; z), \quad (5)$$

式中

$$z = 2D \exp[-\beta(r-r_0)],$$

$$r_0 = r_e(1+\alpha),$$

$$\alpha = 4AB_e/\omega_e^2,$$

$$A = B_e J(J+1),$$

$$N_{vj}^2 = \beta \left(\frac{v+b}{v} \right) / \Gamma(b),$$

$$D^2 = \frac{D \exp(-2\alpha\beta r_e) + c_2}{\omega_e \chi_e},$$

$$D = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e \chi_e},$$

$$b = \frac{2 \text{Dexp}(-\alpha \beta r_e) - c_1}{d \omega_e \chi_e} - 2v - 1,$$

$$c_1 = \frac{A}{\beta r_0 (1 + \alpha)^2} \left(4 - \frac{6}{\beta r_0} \right),$$

$$c_2 = \frac{A}{\beta r_0 (1 + \alpha)^2} \left(\frac{3}{\beta r_0} - 1 \right),$$

$$\beta = \sqrt{\left(\frac{8\pi^2 \mu c \omega_e \chi_e}{h N_A} \right)} = 2.43559 \sqrt{(\mu \omega_e \chi_e)} \text{ (nm}^{-1}\text{)},$$

$$r_e = \sqrt{\left(\frac{h N_A}{8\pi^2 \mu c B_e} \right)} = [0.0243559 \sqrt{(\mu B_e)}]^{-1} \text{ (nm)},$$

ω_e , $\omega_e \chi_e$ 和 B_e 为通常的光谱常数, 单位为 cm^{-1} , 其数据均来自文献[7]; μ 为分子的约化质量, 用原子单位表示; $F(-v; b+1; z)$ 为合流超几何函数

$$F(-v; b+1; z) = 1 - \frac{v}{b+1} \frac{z}{1} + \frac{v(v-1)}{(b+1)(b+2)} \frac{z^2}{2!} - \frac{v(v-1)(v-2)}{(b+1)(b+2)(b+3)} \frac{z^3}{3!} + \dots + (-1)^v \frac{z^v}{(b+1)(b+2)\cdots(b+v)}, \quad (6)$$

于是可编程序计算双原子分子辐射带系的 F-C 因子。

3 计算结果与讨论

按照上述方法, 计算了 BF 分子 $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ 光谱带系的 (0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1), (2, 0), (0, 2), (1, 2) 各光带以及 $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ 光谱带系的 (0, 0), (0, 1), (1, 0), (2, 0), (0, 2) 各光带的 F-C 因子。因 $\Delta J = \pm 1$ 的结果与 $\Delta J = 0$ (Q 支) 的差别不大, 故计算中取 $J' = J'' = J$ 。Reddy 等人^[8]曾报道过 N_2 分子 $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ 带系 (0, 0) 光带 $J=0$ 时的 F-C 因子, 为 $q=0.339$ 。用本程序的计算结果为 $q=0.341$, 与上面的结果很一致, 关于 BF 分子的 F-C 因子, 以往未见报道。现将有关 BF 分子的计算结果列于表 1 和表 2 中。

从表中可以看出, 各光带中 $J=0$ 的 F-C 因子和 $J>0$ 的 F-C 因子有差别, 并且随着 J 取值的增大, 这种差别越来越大。这充分说明高温情况下, F-C 因子的计算必须计入分子的振转相互作用项。

表 1 BF 分子 $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ 带系的 F-C 因子 (带系的 $\nu_{00} = 51088.66 \text{ cm}^{-1}$)

光带 (v' , v'')	J	q	光带 (v' , v'')	J	q
(0, 0)	0	8.227×10^{-1}	(0, 1)	0	1.650×10^{-1}
195.74 nm	20	8.209×10^{-1}	201.10 nm	20	1.666×10^{-1}
	40	8.154×10^{-1}		40	1.712×10^{-1}
	60	8.056×10^{-1}		60	1.793×10^{-1}

续表 1

光带 (v', v'')	J	q	光带 (v', v'')	J	q
(1,0) 191.10 nm	80	7.902×10^{-1}	(1,1) 196.27 nm	80	1.919×10^{-1}
	100	7.669×10^{-1}		100	2.103×10^{-1}
	120	7.315×10^{-1}		120	2.371×10^{-1}
	140	6.761×10^{-1}		140	2.757×10^{-1}
	160	5.853×10^{-1}		160	3.296×10^{-1}
	180	4.287×10^{-1}		180	3.884×10^{-1}
	200	1.744×10^{-1}		200	3.399×10^{-1}
	0	1.544×10^{-1}		0	5.265×10^{-1}
	20	1.558×10^{-1}		20	5.226×10^{-1}
	40	1.599×10^{-1}		40	5.099×10^{-1}
	60	1.670×10^{-1}		60	4.879×10^{-1}
	80	1.781×10^{-1}		80	4.544×10^{-1}
(2,0) 186.78 nm	100	1.941×10^{-1}	(0,2) 206.74 nm	100	4.056×10^{-1}
	120	2.168×10^{-1}		120	3.366×10^{-1}
	140	2.484×10^{-1}		140	2.411×10^{-1}
	160	2.891×10^{-1}		160	1.178×10^{-1}
	180	3.217×10^{-1}		180	7.414×10^{-3}
	200	2.395×10^{-1}		200	9.741×10^{-2}
	0	2.027×10^{-2}		0	1.198×10^{-2}
	20	2.054×10^{-2}		20	1.226×10^{-2}
	40	2.172×10^{-2}		40	1.289×10^{-2}
	60	2.388×10^{-2}		60	1.451×10^{-2}
	80	2.764×10^{-2}		80	1.745×10^{-2}
	100	3.336×10^{-2}		100	2.128×10^{-2}
(1,2) 201.58 nm	120	4.295×10^{-2}	(1,2) 201.58 nm	120	2.946×10^{-2}
	140	6.024×10^{-2}		140	4.450×10^{-2}
	160	9.233×10^{-2}		160	7.595×10^{-2}
	180	1.536×10^{-1}		180	1.481×10^{-1}
	200	2.047×10^{-1}		200	2.912×10^{-1}
	0	2.878×10^{-1}		120	3.575×10^{-1}
	20	2.884×10^{-1}		140	3.823×10^{-1}
	40	2.907×10^{-1}		160	3.831×10^{-1}
	60	3.016×10^{-1}		180	2.833×10^{-1}
	80	3.198×10^{-1}		200	1.640×10^{-2}
	100	3.280×10^{-1}			

表 2 BF 分子 $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ 带系的 F-C 因子(带系的 $\nu_{00}=32040.42\text{ cm}^{-1}$)

光带(v', v'')	J	q	光带(v', v'')	J	q
(0,0) 311.84 nm	0	2.875×10^{-1}	(1,0) 297.48 nm	0	4.152×10^{-1}
	20	2.863×10^{-1}		20	4.159×10^{-1}
	40	2.836×10^{-1}		40	4.180×10^{-1}
	60	2.813×10^{-1}		60	4.221×10^{-1}
	80	2.832×10^{-1}		80	4.293×10^{-1}
	100	2.956×10^{-1}		100	4.410×10^{-1}
	120	3.310×10^{-1}		120	4.568×10^{-1}
	140	4.175×10^{-1}		140	4.605×10^{-1}
	160	6.218×10^{-1}		160	3.604×10^{-1}
	180	9.589×10^{-1}		180	1.016×10^{-2}
	200	1.016×10^{-1}		200	1.354×10^{-1}
(0,1) 325.48 nm	0	3.224×10^{-1}	(2,0) 284.45 nm	0	2.313×10^{-1}
	20	3.216×10^{-1}		20	2.312×10^{-1}
	40	3.190×10^{-1}		40	2.332×10^{-1}
	60	3.152×10^{-1}		60	2.337×10^{-1}
	80	3.111×10^{-1}		80	2.329×10^{-1}
	100	3.077×10^{-1}		100	2.211×10^{-1}
	120	3.048×10^{-1}		120	1.897×10^{-1}
	140	2.934×10^{-1}		140	1.191×10^{-1}
	160	2.231×10^{-1}		160	1.438×10^{-2}
	180	8.529×10^{-3}		180	2.719×10^{-2}
	200	1.535×10^{-1}		200	1.061×10^{-1}
(0,2) 339.69 nm	0	2.123×10^{-1}	(0,2) 339.69 nm	120	1.987×10^{-1}
	20	2.154×10^{-1}		140	1.595×10^{-1}
	40	2.145×10^{-1}		160	9.438×10^{-2}
	60	2.078×10^{-1}		180	2.825×10^{-2}
	80	2.132×10^{-1}		200	1.794×10^{-1}
	100	2.042×10^{-1}			

[1] 熊 焱、张中明等,云南大学学报(自然科学版),**15**(4)(1993),285.
[2] 曾学军,云南大学硕士学位论文(昆明,1987).
[3] G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure——Diatomic Molecules(D. Van Nostrand Co. , Princeton, New York, 1950).
[4] D.R.Churchill, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans., **4**(1964), 283.
[5] 崔季平、陈力超,第五届全国物理力学学术会议论文集(1993),第 45 页.
[6] 吴大猷,理论物理(第六分册)(科学出版社,北京,1984).

- [7] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure—Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1979).
- [8] R. R. Reddy, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.*, **27**(1982), 103.

CALCULATION OF FRANCK-CONDON FACTORS FOR THE TWO BAND-SYSTEMS $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ AND $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ OF BF

ZHANG ZHONG-MING XIONG YE

(*Department of Physics, Yunnan University, Kunming 650091*)

(Received 3 February 1997)

ABSTRACT

From the nuclear Schrödinger equation of a diatomic molecule with the vibration-rotational interaction term, we derive a wave function which is related not only with vibrational quantum number, but also with rotational one. The Franck-Condon factors of the two band-systems $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ and $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ of BF are calculated by use of the derived wave function with the rotational quantum number ranging from $J=0$ to $J=200$. The results obtained can be used in the cases under low-or high-temperature condition, and also that under the condition of strong shock wave.

PACC: 3310; 3450E; 3520P