

用预言振转跃迁谱线的新公式研究 AuO 分子电子跃迁 P 支的高激发态发射谱线*

江永红¹⁾ 孙卫国^{1)2)†} 张焱³⁾ 付佳³⁾ 樊群超²⁾ 李会东¹⁾ 冯灏²⁾

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (西华大学物理与化学学院, 先进计算研究中心, 成都 610039)

3) (四川大学物理学院, 成都 610065)

(2013 年 5 月 14 日收到; 2013 年 8 月 13 日收到修改稿)

本文在孙卫国等建立的预测双原子分子高转动激发态的振转跃迁能谱的解析物理公式的基础上, 增加了该公式推导时被省略的高阶转动项 H_0 对能级的贡献, 获得了包含此高阶小项的预测双核体系高转动激发态的振转跃迁谱线的新表达式. 使用该新公式对 AuO 分子 P 支发射跃迁光谱的研究表明: 加入高阶转动常数 H_0 后的新公式所预言的振转跃迁谱线的精度比不包含 H_0 的公式给出的结果提高了约一个数量级. 因此, 更加有力地表明了使用多重差分法建立的这类物理公式在预言实验未给出的物理数据方面的正确性和有效性.

关键词: AuO, 转动常数 H_0 , P 支谱线, 多重差分法

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

DOI: 10.7498/aps.62.213301

1 引言

由于现代光谱技术和量子力学计算方法都难以获得双原子核体系的高转动激发态的振转跃迁光谱数据^[1-18], 最近孙卫国等将精确的实验测量优势与严格理论推导的长处相结合, 找到了振转发射谱线之间的内在物理关系, 并由此建立了使用 15 条已知实验跃迁谱线来预言高转动激发态 J 的未知跃迁谱线的解析公式^[1,9]. 在他们的推导过程中, 忽略了转动能级展开式中数量级为 10^{-10} 的高阶转动常数 H_0 等小量对能级的贡献, 仅保留了数量级不小于 10^{-6} 的 D_0 等较大的转动常数. 本文将研究在已有的解析公式^[1]中增加高阶小量 H_0 的贡献后对所预言的高转动激发态跃迁谱线的影响. 在文献 [1] 导出的双原子分子振 - 转能量表达式的基础上, 推导了增加转动常数 H_0 后的预言高转动激发态跃迁谱线的新计算公式. 将这个新公式应用于 AuO 分子的 P 线发射跃迁光谱的研究, 不

仅得到了与实验精确相符的计算结果, 并且还对实验未能测得的较高转动态的跃迁谱做出了预言. 并且通过与以往忽略 H_0 项的公式得到的谱线结果比较, 发现新公式的结果比原公式的结果提高了约一个数量级.

2 理论与方法

在 Born-Oppenheimer 近似情况下, 分子的总能量 E 是分子电子能量、振动能量、转动能量三部分能量之和^[10]

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

式中 T_e 表示电子态的能量, G 表示振动谱项, F 表示转动能量谱项. 对某个分子电子态的振动和转动, 我们可以采用振动转子模型^[10]

$$F = B_0 J(J+1) - D_0 J^2(J+1)^2 + H_0 J^3(J+1)^3 + \cdots \quad (2)$$

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

† 通讯作者. E-mail: swg@mail.xhu.edu.cn

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, v 、 J 分别是振动、转动量子数.

较高态与较低态的电子角动量可能不同, 则 J 的跃迁选择定则是

$$\Delta J = J' - J'' = J' - J = 0, \pm 1. \quad (3)$$

当 $\Delta J = -1$ 时的跃迁谱线为 P 线系, 它的跃迁谱线(即一次能级差)公式为

$$\begin{aligned} v = & v_0 + J[B_{v'}(J-1) - B_{v''}(J+1)] \\ & - J^2[D_{v'}(J-1)^2 - D_{v''}(J+1)^2] \\ & + J^3[H_{v'}(J-1)^3 - H_{v''}(J+1)^3] + \cdots, \end{aligned} \quad (4)$$

式中转动常数 D_v 项为 10^{-6} 数量级, 而转动常数 H_v 项为 10^{-10} 数量级, 因此在此前建立预测双核体系高转动激发态振转跃迁谱线的解析物理公式^[1]时忽略了转动常数 H_v 项以及比 H_v 项更小的转动常数项. 但由 (4) 式可以看出, 当取 $J = 100$ 等较大量子态时, J^4 和 J^6 也能达到 10^8 和 10^{12} 数量级, 此时它们与转动常数 D_v 和 H_v 的乘积值也会对相应的能谱值产生不小的影响. 因此本文在 (4) 式中保留了文献 [1] 中忽略了的转动常数 H_v 项, 只忽略比转动常数 H_v 项更小的项, 即

$$\begin{aligned} v = & v_0 + J[B_{v'}(J-1) - B_{v''}(J+1)] \\ & - J^2[D_{v'}(J-1)^2 - D_{v''}(J+1)^2] \\ & + J^3[H_{v'}(J-1)^3 - H_{v''}(J+1)^3]. \end{aligned} \quad (5)$$

由 (5) 式出发, 我们使用 n 阶差分法^[1] 推得预测 P 支未知谱线的公式为

$$\begin{aligned} v_{J16} = & (v_{J15} + v_{J14} - v_{J13}) + (v_{J12} - v_{J11} - v_{J10} + v_{J9}) \\ & \times \frac{S_{P7}}{S_{P8}} + (v_{J8} - v_{J7} - v_{J6} + v_{J5}) \frac{S_{P2}}{S_{P8}} \\ & - (v_{J4} - v_{J3} - v_{J2} + v_{J1}) \frac{S_{P1}}{S_{P8}} \\ & + D_{v'} \left(\frac{S_{P3}}{S_{P8}} - \frac{S_{P9}}{S_{P8}} \right) - D_{v''} \left(\frac{S_{P4}}{S_{P8}} - \frac{S_{P10}}{S_{P8}} \right) \\ & - H_{v'} \left(\frac{S_{P5}}{S_{P8}} - \frac{S_{P11}}{S_{P8}} \right) \\ & + H_{v''} \left(\frac{S_{P6}}{S_{P8}} - \frac{S_{P12}}{S_{P8}} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

即附录中 (A17) 式. (6) 式中, 展开系数 $S_{P1}—S_{P12}$ 的表达式由附录中 (A16) 式给出, 它们都只与转动量子数 J 相关. $v_1—v_{15}$ 都是现代光谱实验所给出的较低转动量子态的能级差, v_{16} 是我们所要预测的转动跃迁谱线. 对于某一个特定跃迁体系, 如果我

们知道了其中 15 条跃迁谱线的精确数值和转动常数 $D_{v'}$ 、 $D_{v''}$ 、 $H_{v'}$ 和 $H_{v''}$ 的值, 只要所选取的转动量子数能确保展开系数 $S_{P1}—S_{P12}$ 的值都有意义(即不出现分母为零的情况), 便可以用 (6) 式预测出其他它高转动激发态的未知跃迁谱线.

此前我们推出的忽略了 H_v 项贡献的预测 P 支未知谱线的公式为^[1]

$$\begin{aligned} v_{J16} = & (v_{J15} + v_{J14} - v_{J13}) + (v_{J12} - v_{J11} - v_{J10} + v_{J9}) \\ & \times \frac{S_{P5}}{S_{P6}} + (v_{J8} - v_{J7} - v_{J6} + v_{J5}) \frac{S_{P2}}{S_{P6}} \\ & - (v_{J4} - v_{J3} - v_{J2} + v_{J1}) \frac{S_{P1}}{S_{P6}} \\ & + D_{v'} \left(\frac{S_{P3}}{S_{P6}} - \frac{S_{P7}}{S_{P6}} \right) - D_{v''} \left(\frac{S_{P8}}{S_{P6}} - \frac{S_{P4}}{S_{P6}} \right), \end{aligned} \quad (7)$$

与 (6) 式对比, (7) 式中缺少了转动常数 $H_{v'}$ 和 $H_{v''}$ 项, 对应的展开系数 $S_{P1}—S_{P8}$ 详见文献 [1], 它们也只与转动量子数 J 相关, 只要所选取的转动量子数能确保展开系数 $S_{P1}—S_{P8}$ 的值都有意义即可. 我们将通过下述应用来研究转动常数 $H_{v'}$ 所对应的能级贡献对谱线精度的影响.

3 新公式的应用

由于实验条件的客观限制, 现代光谱实验技术都只能给出某一个双原子分子系统特定跃迁的较低转动量子态的跃迁谱线. 一般情况下, 我们通过光谱实验所给出的 n 条跃迁谱线的精确实验值与转动常数 $D_{v'}$ 、 $D_{v''}$ 、 $H_{v'}$ 和 $H_{v''}$ 的值, 按照下述方法便可以计算出所需预言的跃迁谱线:

1) 从 n 条已知的实验跃迁谱线数据中选取 15 条跃迁谱线, 只要所对应的转动量子数 J 能确保 (6) 式中的展开系数 $S_{P1}—S_{P12}$ 的值都有意义即可. 这共有 $N = C_n^{15}$ 种可能的数据选法(其中很大一部分都使得 $S_{P1}—S_{P12}$ 无意义, 因此实际可能数要远小于这个数).

2) 将每一种含有 15 个数据的组合代入 (6) 式, 计算与 n 条实验谱线对应的理论跃迁谱线, 从而得到与该输入数据组合对应的振转理论跃迁带. 如此得到该体系的 N 条振转跃迁谱带. 使用如下物理判据:

$$\begin{aligned} |v_{J,\text{expt}} - v_{J,\text{cal}}| & \rightarrow 0, \\ |\Delta_{J,\text{expt}} - \Delta_{J,\text{cal}}| & \rightarrow 0, \Delta_J = v_J - v_{J-1}, \\ |\Delta_{J,\text{expt}}/v_{J,\text{expt}}| - |\Delta_{J,\text{cal}}/v_{J,\text{cal}}| & \rightarrow 0, \end{aligned} \quad (8)$$

检验每一条振转跃迁谱带, 其中最好地满足以上判据的那个数据组合所对应的振转跃迁谱带便是该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 (6) 式, 计算出高转动量子态的 k 条跃迁谱线 $\nu_{hJ_{n+1}}, \dots, \nu_{hJ_{n+k}}$. 这些跃迁谱线便是理论预测的实验未曾得到的振转跃迁谱线.

4) 将所选择的这 15 个实验光谱数据代入 (7) 式, 计算出该不含 H_0 的公式所预测的高转动量子态的 k 条跃迁谱线 $\nu_{dJ_{n+1}}, \dots, \nu_{dJ_{n+k}}$. 将所计算出的跃迁谱线 $\nu_{dJ_{n+1}}, \dots, \nu_{dJ_{n+k}}$ 与步骤 3 中所计算出的包含 H_0 贡献的跃迁谱线 $\nu_{hJ_{n+1}}, \dots, \nu_{hJ_{n+k}}$ 进行对比, 分析两组数据的精确度差异.

在推导上述 P 支公式的过程中, 除了已略去双原子分子振转能级展开式中比 H_0 更小的极小量贡献外, 没有引入任何物理模型和数学近似. 因此只要选择的 15 个实验数据足够精确, 便能够使用 (6) 式精确地预言实验难以测得的振转跃迁光谱线.

应用 (6) 式以及判据 (8), 我们分别研究了 AuO 分子 $B^2\Sigma^- - X^2\Pi_{3/2}$ 电子跃迁系统中 17742 cm^{-1} [19] 振动跃迁带下的 P_f 支转动光谱和 $b^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ 系统中 (3, 0) 和 (4, 0)[20] 振动跃迁带下的 P 支转动光谱, 并与不含 H_0 项贡献的 (7) 式预测出来的跃迁谱线数据进行了对比.

用于计算 AuO 分子 $B^2\Sigma^- - X^2\Pi_{3/2}$ 电子跃迁系统中 17742 cm^{-1} 振动跃迁带下 P_f 支转动光谱的 15 条实验跃迁谱线的转动量子数列于表 1, 包含与不包含 H_0 项贡献的计算结果对比见表 2. AuO 分子 $b^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ 系统中 (3, 0) 和 (4, 0) 振动跃迁带下的转动常数值列于表 3. 用于计算 AuO 分子 $b^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ 系统中 (3, 0) 和 (4, 0) 振动跃迁带下的 P 支转动光谱的 15 条实验跃迁谱线的转动量子数列于表 4. 使用 (6) 和 (7) 式计算 (4, 0) 振动跃迁带下的 P 支转动光谱的包含与不包含 H_0 项贡献的结果对比见表 5 (限于篇幅, 本文没有列出 (3, 0) 振动跃迁带 P 支转动跃迁谱线的具体数值). 表中的实验光谱值用 ν_{expt} 表示, 本文

计算的包含 H_0 项的理论光谱线为 ν_h , 忽略 H_0 项的为 ν_d , 实验谱线和包含 H_0 项的理论值的光谱线差为 $\nu_{\text{expt}} - \nu_h$, 实验谱线和忽略 H_0 项的理论值的光谱线差为 $\nu_{\text{expt}} - \nu_d$, 实验和包含 H_0 项的理论光谱线差的均方差为 $\text{mse } h$, 实验和忽略 H_0 项的理论光谱线差的均方差为 $\text{mse } d$. 所有数据的单位均为 cm^{-1} .

由表 2 可以看出, 包含 H_0 项贡献的 (6) 式所预测的能级谱线与实验数值的最大误差为 0.043 cm^{-1} ($J = 5.5$), 而不包含 H_0 项贡献的 (7) 式计算出的最大误差为 0.26 cm^{-1} ($J = 23.5$). 同样表 5 中 (6) 式计算出的最大误差为 0.0115 cm^{-1} ($J = 7.5$), 而 (7) 式计算出的最大误差为 0.098 cm^{-1} ($J = 28.5$). 由表 2 和表 5 下方的两种公式预测结果与实验值的误差均方差我们可以看出, (6) 式预测结果的均方差约为 (7) 式的四分之一至十分之一.

另外, 小量 H_0 项对能级的增量贡献会随着转动态 J 越来越大而逐渐显著. 所以随着 J 的增大, (7) 式计算的 P 支跃迁谱线 (转动能级差) 会逐渐小于 (6) 式计算的谱线, 即与正确值的差距越来越大. 表 2 和表 5 分别显示了这样的性质: 对 AuO 分子 $B^2\Sigma^- - X^2\Pi_{3/2}$ 系统的 17742 cm^{-1} 振动跃迁带, 不包含 H_0 项贡献的 (7) 式所预言的跃迁谱线 ν_d 在 $J = 61.5$ 时比包含 H_0 项贡献的 (6) 式所得的 ν_h 小 1 cm^{-1} (类似, 对 (4, 0) 振动跃迁带, 表 5 中的 ν_d 在 $J = 36.5$ 时比 ν_h 小 1 cm^{-1}). 此后随着 J 的不断增大, ν_d 比 ν_h 越来越小. 当达到计算所取的最高转动态 $J = 99.5$ 时, 表 2 中的 ν_d 比 ν_h 小了 12.6 cm^{-1} ; 表 5 中的 ν_d 竟比 ν_h 小了 681.8 cm^{-1} . 而这个能量差值已在不少化学反应的能量范围. 这意味着在使用不包含 H_0 贡献的振转能级公式来分析或定量研究涉及高转动激发态的物理过程或化学反应时可能发生难以避免的重要错误, 也充分说明了小量 H_0 所对应的能级项对高转动量子态能级和跃迁谱线的重要性.

表 1 用于计算 AuO 分子 $B^2\Sigma^- - X^2\Pi_{3/2}$ 电子跃迁系统中 17742 cm^{-1} 振动跃迁带下 P_f 支转动跃迁谱线的 15 条实验谱线的转动量子数 J 及转动常数值 (单位为 cm^{-1})

	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7	J_8
P_f	7.5	9.5	11.5	12.5	13.5	14.5	15.5	17.5
	J_9	J_{10}	J_{11}	J_{12}	J_{13}	J_{14}	J_{15}	
P_f	18.5	24.5	27.5	29.5	30.5	37.5	39.5	

$$D_{v'v''} = 0.00259 \times 10^{-4}, D_{v''v'} = 0.00276 \times 10^{-4}, H_{v'} = -0.0194 \times 10^{-8}, H_{v''} = -0.0195 \times 10^{-8}.$$

表2 AuO 分子 $B^2\Sigma^- - X^2\Pi_{3/2}$ 系统中 17742 cm^{-1} 振动跃迁带的 P_f 支转动跃迁光谱线 (所有数据的单位均为 cm^{-1})

J	$V_{\text{expt}}^{[19]}$	V_h	$V_{\text{expt}} - V_h$	V_d	$V_{\text{expt}} - V_d$
0.5		17740.69592517		17740.89957852	
1.5		17739.66572025		17739.87205397	
2.5		17738.53848294		17738.74733935	
3.5		17737.31422079		17737.52544190	
4.5		17735.99294209		17736.20636925	
5.5	17734.618	17734.57465605	4.33439×10^{-2}	17734.7901294715	-1.72129×10^{-1}
6.5	17733.092	17733.05937291	3.26271×10^{-2}	17733.2767310119	-1.84731×10^{-1}
7.5	17731.480	17731.44710410	3.28959×10^{-2}	17731.6661827423	-1.86183×10^{-1}
8.5	17729.760	17729.73786239	2.21376×10^{-2}	17729.9584939385	-1.98494×10^{-2}
9.5	17727.951	17727.93166204	1.93380×10^{-2}	17728.1536742846	-2.02674×10^{-1}
10.5	17726.042	17726.02851891	1.34811×10^{-2}	17726.2517338726	-2.09734×10^{-1}
11.5	17724.040	17724.02845065	1.15493×10^{-2}	17724.2526832025	-2.12683×10^{-1}
12.5	17721.935	17721.93147682	3.52318×10^{-3}	17722.1565331822	-2.21533×10^{-1}
13.5	17719.736	17719.73761905	-1.61905×10^{-3}	17719.9632951278	-2.27295×10^{-1}
14.5	17717.458	17717.44690118	1.10988×10^{-2}	17717.6729807633	-2.14981×10^{-1}
15.5	17715.059	17715.05934942	-3.49417×10^{-4}	17715.2856022207	-2.26602×10^{-1}
16.5	17712.566	17712.57499248	-8.99248×10^{-3}	17712.8011720399	-2.35172×10^{-1}
17.5	17709.974	17709.99386177	-1.98618×10^{-2}	17710.2197031690	-2.45703×10^{-1}
18.5	17707.300	17707.31599147	-1.59915×10^{-2}	17707.5412089640	-2.41209×10^{-1}
19.5	17704.531	17704.54141877	-1.04188×10^{-2}	17704.7657031889	-2.34703×10^{-1}
20.5	17701.654	17701.67018396	-1.61840×10^{-2}	17701.8932000157	-2.39200×10^{-1}
21.5	17698.678	17698.70233061	-2.43306×10^{-2}	17698.9237140243	-2.45714×10^{-1}
22.5	17695.602	17695.63790572	-3.59057×10^{-2}	17695.8572602028	-2.55260×10^{-1}
23.5	17692.434	17692.47695987	-4.29599×10^{-2}	17692.6938539472	-2.59854×10^{-1}
24.5	17689.202	17689.21954741	-1.75474×10^{-2}	17689.4335110615	-2.31511×10^{-1}
25.5	17685.851	17685.86572655	-1.47265×10^{-2}	17686.0762477576	-2.25248×10^{-1}
26.5	17682.411	17682.41555957	-4.55957×10^{-3}	17682.6220806556	-2.11081×10^{-1}
27.5	17678.872	17678.86911297	2.88703×10^{-3}	17679.0710267835	-1.99027×10^{-1}
28.5	17675.227	17675.22645761	5.42387×10^{-4}	17675.4231035773	-1.96104×10^{-1}
29.5	17671.489	17671.48766890	1.33110×10^{-3}	17671.6783288809	-1.89329×10^{-1}
30.5	17667.663	17667.65282693	1.01731×10^{-2}	17667.8367209465	-1.73721×10^{-1}
31.5	17663.746	17663.72201663	2.39834×10^{-2}	17663.8982984339	-1.52298×10^{-1}
32.5	17659.725	17659.69532796	2.96720×10^{-2}	17659.8630804112	-1.38080×10^{-1}
33.5	17655.598	17655.57285606	2.51439×10^{-2}	17655.7310863543	-1.33086×10^{-1}
34.5	17651.388	17651.35470140	3.32986×10^{-2}	17651.5023361474	-1.14336×10^{-1}
35.5	17647.079	17647.04096996	3.80300×10^{-2}	17647.1768500823	-9.78501×10^{-2}
36.5	17642.670	17642.63177339	3.82266×10^{-2}	17642.7546488591	-8.46489×10^{-2}
37.5	17638.170	17638.12722915	4.27708×10^{-2}	17638.2357535857	-6.57536×10^{-2}
38.5	17633.539	17633.52746073	1.15393×10^{-2}	17633.6201857783	-8.11858×10^{-2}
39.5	17628.800	17628.83259778	-3.25978×10^{-2}	17628.9079673607	-1.07967×10^{-1}
40.5		17624.04277626		17624.09912067	
41.5		17619.15813866		17619.19366843	
42.5		17614.17883413		17614.19163381	
43.5		17609.10501865		17609.09304035	

表 2 续

J	$V_{\text{exp}}^{[19]}$	V_h	$V_{\text{exp}} - V_h$	V_d	$V_{\text{exp}} - V_d$
44.5		17603.93685522		17603.89791202	
45.5		17598.67451403		17598.60627319	
46.5		17593.31817260		17593.21814865	
47.5		17587.86801599		17587.73356358	
48.5		17582.32423697		17582.15254357	
49.5		17576.68703615		17576.47511463	
50.5		17570.95662222		17570.70130317	
...					
70.5		17437.17375414		17435.02903255	
71.5		17429.55021354		17427.23801195	
72.5		17421.84044907		17419.35129312	
73.5		17414.04490432		17411.36891186	
74.5		17406.16403535		17403.29090437	
75.5		17398.19831086		17395.11730726	
...					
94.5		17231.44945063		17221.70861321	
95.5		17221.90625360		17211.63154057	
96.5		17212.29131371		17201.45974142	
97.5		17202.60542805		17191.19326134	
98.5		17192.84941101		17180.83214633	
99.5		17183.02409442		17170.37644278	

(实验和包含 H_0 项的理论光谱线差的均方差为 $\text{mse } h = 0.020401107404776$, 实验和忽略 H_0 项的理论光谱线差的均方差为 $\text{mse } d = 0.194561236631617$).

表 3 AuO 分子 $b^2\Pi_{3/2}-X^2\Pi_{3/2}$ 系统中各振动跃迁带的转动常数值 (单位为 cm^{-1})

	$X^2\Pi_{3/2}, v=0$	$b^2\Pi_{3/2}, v=3$	$b^2\Pi_{3/2}, v=4$
$D_v \times 10^6$	0.38109	1.528	2.272
$H_v \times 10^{10}$	0.0	2.40	7.32

表 4 用于计算 AuO 分子 $b^2\Pi_{3/2}-X^2\Pi_{3/2}$ 系统中 (3, 0) 和 (4, 0) 振动跃迁带的 P 支转动跃迁谱线的 15 条实验谱线的转动量子数

	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7	J_8
$P_e(3,0)$	31.5	18.5	26.5	5.5	35.5	24.5	21.5	12.5
$P_e(4,0)$	17.5	23.5	27.5	15.5	12.5	5.5	16.5	20.5
	J_9	J_{10}	J_{11}	J_{12}	J_{13}	J_{14}	J_{15}	
$P_e(3,0)$	4.5	33.5	8.5	3.5	14.5	30.5	4.5	
$P_e(4,0)$	6.5	16.5	21.5	5.5	5.5	4.5	8.5	

为了更直观地考察 (6) 式与 (7) 式所预测的跃迁谱线的精确度, 我们把 (6) 式与 (7) 式所预测出的跃迁谱线与实验所给出的跃迁谱线之间的差值用图 1 至图 3 表示出来.

由图 1 至图 3 我们可以很清晰地看出, (6) 式与 (7) 式所预测出的跃迁谱线与实验所给出的跃迁谱线之间的差值 (行为) 起伏基本相同. 但 (6) 式的差值更小、波动幅度也更小. 由这些图表和上述分析

可知, 在转动能级表达式中保留小量转动常数 H_0 项后, 所推导的预言跃迁谱线的公式比忽略 H_0 项的原计算公式更好地重复了实验所给出的跃迁谱线, 因而也更好地预言了实验技术和其他理论方法难以得到的高转动激发态的振转跃迁谱线.

当然, 当转动量子态 J 更大时, 例如, 当 $J = 150$ 时 $J^6 \rightarrow 10^{13}$, 人们需要在振转能级展开式中考虑比小量 H_0 更小的高阶光谱项的贡献.

表 5 AuO 分子 $b^2\Pi_{3/2}-X^2\Pi_{3/2}$ 系统中 (4, 0) 振动跃迁带的 P 支转动跃迁谱线 (所有数据的单位均为 cm^{-1})

J	$V_{\text{expt}}^{[20]}$	V_h	$V_{\text{expt}} - V_h$	V_d	$V_{\text{expt}} - V_d$
0.5		18622.47168915		18622.55984838	
1.5		18621.73934503		18621.80855640	
2.5		18620.87089595		18620.92302013	
3.5		18619.86628334		18619.90318064	
4.5	18618.718	18618.72540440	-7.40440×10^{-3}	18618.7489336205	-3.09336×10^{-2}
5.5	18617.442	18617.44811340	-6.11340×10^{-3}	18617.4601293871	-1.81294×10^{-2}
6.5	18616.031	18616.03422350	-3.22350×10^{-3}	18616.0365728659	-5.57287×10^{-3}
7.5	18614.495	18614.48350915	1.14908×10^{-2}	18614.4780236039	1.69764×10^{-2}
8.5	18612.797	18612.79570900	1.29100×10^{-3}	18612.7841957665	1.28042×10^{-2}
9.5	18610.974	18610.97052926	3.47074×10^{-3}	18610.9547581372	1.92419×10^{-2}
10.5	18609.011	18609.00764774	3.35226×10^{-3}	18608.9893341180	2.16659×10^{-2}
11.5	18606.906	18606.90671828	-7.18277×10^{-4}	18606.8875017289	1.84983×10^{-2}
12.5	18604.667	18604.66737574	-3.75737×10^{-4}	18604.6487936085	1.82064×10^{-2}
13.5	18602.291	18602.28924158	1.75842×10^{-3}	18602.2726970136	1.83030×10^{-2}
14.5	18599.778	18599.77192991	6.07009×10^{-3}	18599.7586538193	1.93462×10^{-2}
15.5	18597.121	18597.11505404	5.94596×10^{-3}	18597.1060605190	1.49395×10^{-2}
16.5	18594.320	18594.31823364	1.76636×10^{-3}	18594.3142682244	5.73178×10^{-3}
17.5	18591.379	18591.38110237	-2.10237×10^{-3}	18591.3825826656	-3.58267×10^{-3}
18.5	18588.299	18588.30331602	-4.31602×10^{-3}	18588.3102641908	-1.12642×10^{-2}
19.5	18585.079	18585.08456127	-5.56127×10^{-3}	18585.0965277667	-1.75278×10^{-2}
20.5	18581.722	18581.72456483	-2.56483×10^{-3}	18581.7405429782	-1.85430×10^{-2}
21.5	18578.212	18578.22310326	-1.11033×10^{-2}	18578.2414340285	-2.94340×10^{-2}
22.5	18574.569	18574.58001321	-1.10132×10^{-2}	18574.5982797392	-2.92797×10^{-2}
23.5	18570.799	18570.79520225	3.79775×10^{-3}	18570.8101135501	-1.11136×10^{-2}
24.5	18566.878	18566.86866017	9.33983×10^{-3}	18566.8759235194	2.07648×10^{-3}
25.5	18562.795	18562.80047086	-5.47086×10^{-3}	18562.7946523235	3.47676×10^{-4}
26.5	18558.582	18558.59082470	-8.82470×10^{-3}	18558.5651972572	1.68027×10^{-2}
27.5	18554.243	18554.24003145	2.96855×10^{-3}	18554.1864102334	5.65898×10^{-2}
28.5	18549.755	18549.74853370	6.46630×10^{-3}	18549.6570977836	9.79022×10^{-2}
29.5		18545.11692086		18544.97602106	
30.5		18540.34594361		18540.14189582	
31.5		18535.43652896		18535.15339247	
32.5		18530.38979577		18530.00913599	
...					
62.5		18333.71689713		18294.57924580	
63.5		18326.90717212		18283.67704242	
64.5		18320.21786791		18272.55112453	
65.5		18313.66860652		18261.19861955	
...					
96.5		18345.28431992		17779.10628420	
97.5		18361.48788653		17758.71469975	
98.5		18379.28699833		17737.97627356	
99.5		18398.75866021		17716.88659005	

(实验和包含 H_v 项的理论光谱线差的均方差为 $\text{mse } h = 0.00527124672150118$, 实验和忽略 H_v 项的理论光谱线差的均方差为 $\text{mse } d = 0.02145054733879685$).

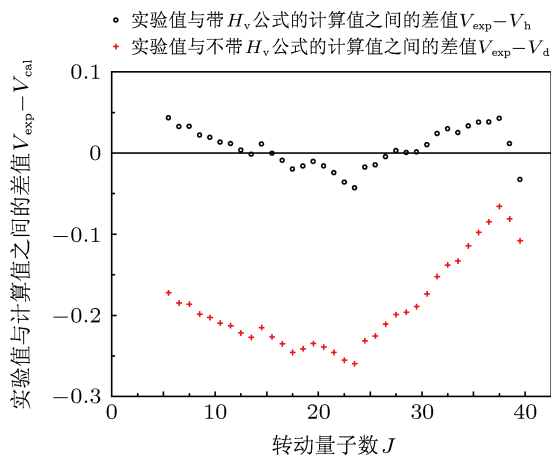


图1 AuO 分子 $B^2\Sigma-X^2\Pi_{3/2}$ 系统中 17742 cm^{-1} 振动跃迁带 P_f 支转动跃迁谱线的实验值 v_{exp} 与包含 H_v 项的预测谱线 v_h 之间的差值 (o) 和忽略 H_v 项的预测谱线 v_d 之间的差值 (+) 的对比图

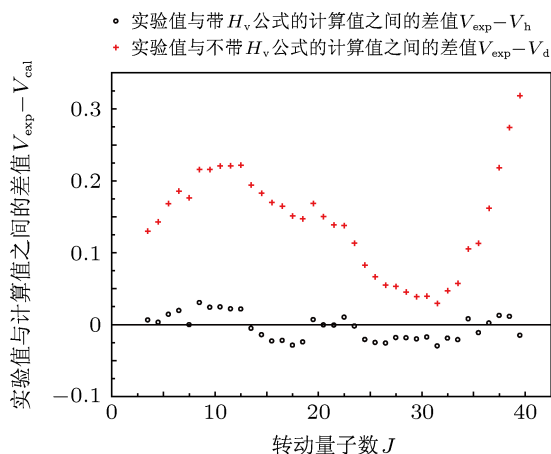


图2 AuO 分子 $b^2\Pi_{3/2}-X^2\Pi_{3/2}$ 系统中 (3, 0) 振动跃迁带的 P 支转动跃迁谱线的实验值 v_{exp} 与包含 H_v 项的预测谱线 v_h 之间的差值 (o) 和忽略 H_v 项的预测谱线 v_d 之间的差值 (+) 的对比图

4 结论

本文在孙卫国等近期建立的预言振转跃迁谱

线^[1]的工作基础上,在分子转动能级中保留了前期工作中忽略的小量转动常数 H_v 项的贡献,使用 n 阶差分法重新建立了预言双核体系振转跃迁谱线的新(6)式.将该新公式应用于研究 AuO 分子的三个不同振动跃迁带的大量转动跃迁谱线的结果表明:在双核体系的转动能级和振转跃迁谱线中考虑小量转动项(高阶小量转动物理效应) H_v 的贡献是重要的,对于高转动激发态更是必要的.保留小量转动项 H_v 后,此例的计算精度提高了约一个数量级,此高阶小量 H_v 对能级的增量贡献有可能达到化学反应的能量范围.

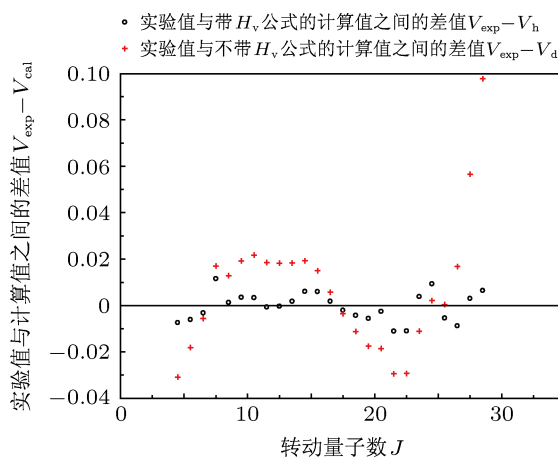


图3 AuO 分子 $b^2\Pi_{3/2}-X^2\Pi_{3/2}$ 系统中 (4, 0) 振动跃迁带的 P 支转动跃迁谱线的实验值 v_{exp} 与包含 H_v 项的预测谱线 v_h 之间的差值 (o) 和忽略 H_v 项的预测谱线 v_d 之间的差值 (+) 的对比图

附录 预言 P 支振转跃迁谱线的新公式

在 Born-Oppenheimer 近似情况下,分子的总能量

$$T = T_e + G + F, \quad (\text{A1})$$

式中双核体系的转动能级为

$$\begin{aligned} G &= \omega_0 + (\omega_e + \omega_{e0})\left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \cdots \\ &= \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \cdots \\ F &= B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \cdots \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

其中 v, J 分别是振动、转动量子数, $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e$ 为电子态平衡振动常数, B_v, D_v, H_v 为一定电子态的某个振动态下的转动常数^[21],

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \sum_{i=3}^7 \eta_{ei} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i, \quad (\text{A2-1})$$

$$D_v = \bar{D}_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \sum_{k=2}^7 \delta_{ek} \left(v + \frac{1}{2} \right)^k. \quad (\text{A2-2})$$

$$H_v = h_e + \sum_{k=1}^7 h_{ek} \left(v + \frac{1}{2} \right)^k. \quad (\text{A2-3})$$

分子各微观状态在能级之间发生跃迁时, 可对较高、较低能级分别用上标 (') 和 (") 那么分子在不同量子态之间的跃迁光谱线 (跃迁的能量差) 可表示为

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r = (T'_e - T''_e) + (G' - G'') + (F' - F''). \quad (\text{A3})$$

对于特定的电子跃迁和振动跃迁,

$$\nu_0 = \nu_e + \nu_v = \{ (T'_e - T''_e) + (G' - G'') \}$$

这个量是恒定的. 对于一个给定的 ν_0 值, 所有可能的转动跃迁合在一起构成一个单独的振转跃迁谱带. 某条转动跃迁谱线 (转动能量差) 为

$$\begin{aligned} \nu_r &= F'(J') - F''(J'') = \epsilon_{J'} - \epsilon_{J''} \\ \nu_r &= B_{v'} J'(J' + 1) - D_{v'} J'^2 (J' + 1)^2 + H_{v'} J'^3 (J' + 1)^3 + \cdots - [B_{v''} J''(J'' + 1) - D_{v''} J''^2 (J'' + 1)^2 \\ &\quad + H_{v''} J''^3 (J'' + 1)^3 + \cdots], \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

则对应的 P 支跃迁谱线可以表示为

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 + J[B_{v'}(J - 1) - B_{v''}(J + 1)] - J^2[D_{v'}(J - 1)^2 - D_{v''}(J + 1)^2] + J^3[H_{v'}(J - 1)^3 - H_{v''}(J + 1)^3] + \cdots \\ &= \epsilon_{J-1} - \epsilon_J. \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

若忽略比 H_v 项更高阶项的贡献, (A5) 式可写为

$$\begin{aligned} \nu - \nu_0 &= \nu_J - \nu_0 \\ &= J(J - 1)B_{v'} - J(J + 1)B_{v''} - J^2(J - 1)^2 D_{v'} + J^2(J + 1)^2 D_{v''} + J^3(J - 1)^3 H_{v'} - J^3(J + 1)^3 H_{v''}. \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

对于给定一组转动量子数 $\{J\}$, 我们可以取转动能级 ϵ_{J_1} 和 ϵ_{J_2} 的差值,

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon_J &= \epsilon_{J_2} - \epsilon_{J_1} = \nu_{J_2} - \nu_{J_0} - (\nu_{J_1} - \nu_{J_0}) \\ &= J_2(J_2 - 1)B_{v'} - J_2(J_2 + 1)B_{v''} - J_2^2(J_2 - 1)^2 D_{v'} + J_2^2(J_2 + 1)^2 D_{v''} + J_2^3(J_2 - 1)^3 H_{v'} - J_2^3(J_2 + 1)^3 H_{v''} \\ &\quad - [J_1(J_1 - 1)B_{v'} - J_1(J_1 + 1)B_{v''} - J_1^2(J_1 - 1)^2 D_{v'} + J_1^2(J_1 + 1)^2 D_{v''} + J_1^3(J_1 - 1)^3 H_{v'} \\ &\quad - J_1^3(J_1 + 1)^3 H_{v''}]. \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

同理, (A7) 式也满足 J_3, J_4 .

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon_{J'} &= \epsilon_{J_4} - \epsilon_{J_3} = \nu_{J_4} - \nu_{J_0} - (\nu_{J_3} - \nu_{J_0}) \\ &= J_4(J_4 - 1)B_{v'} - J_4(J_4 + 1)B_{v''} - J_4^2(J_4 - 1)^2 D_{v'} + J_4^2(J_4 + 1)^2 D_{v''} + J_4^3(J_4 - 1)^3 H_{v'} - J_4^3(J_4 + 1)^3 H_{v''} \\ &\quad - [J_3(J_3 - 1)B_{v'} - J_3(J_3 + 1)B_{v''} - J_3^2(J_3 - 1)^2 D_{v'} + J_3^2(J_3 + 1)^2 D_{v''} + J_3^3(J_3 - 1)^3 H_{v'} \\ &\quad - J_3^3(J_3 + 1)^3 H_{v''}]. \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

使用 (A7) 式和 (A8) 式, 人们进一步求二次能级逐差

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon_{J'} - \Delta \epsilon_J &= \epsilon_{J_4} - \epsilon_{J_3} - (\epsilon_{J_2} - \epsilon_{J_1}) = \nu_{J_4} - \nu_{J_3} - (\nu_{J_2} - \nu_{J_1}) \\ &= J_4(J_4 - 1)B_{v'} - J_4(J_4 + 1)B_{v''} - J_4^2(J_4 - 1)^2 D_{v'} + J_4^2(J_4 + 1)^2 D_{v''} + J_4^3(J_4 - 1)^3 H_{v'} - J_4^3(J_4 + 1)^3 H_{v''} \\ &\quad - [J_3(J_3 - 1)B_{v'} - J_3(J_3 + 1)B_{v''} - J_3^2(J_3 - 1)^2 D_{v'} + J_3^2(J_3 + 1)^2 D_{v''} + J_3^3(J_3 - 1)^3 H_{v'} \\ &\quad - J_3^3(J_3 + 1)^3 H_{v''}] - \{J_2(J_2 - 1)B_{v'} - J_2(J_2 + 1)B_{v''} - J_2^2(J_2 - 1)^2 D_{v'} + J_2^2(J_2 + 1)^2 D_{v''} \\ &\quad + J_2^3(J_2 - 1)^3 H_{v'} - J_2^3(J_2 + 1)^3 H_{v''} - [J_1(J_1 - 1)B_{v'} - J_1(J_1 + 1)B_{v''} - J_1^2(J_1 - 1)^2 D_{v'} \\ &\quad - J_1^2(J_1 + 1)^2 D_{v''} + J_1^3(J_1 - 1)^3 H_{v'} - J_1^3(J_1 + 1)^3 H_{v''}]\}. \end{aligned}$$

$$+J_1^2(J_1+1)^2D_{v''}+J_1^3(J_1-1)^3H_{v'}-J_1^3(J_1+1)^3H_{v''}]\}.$$

整理上式得

$$\begin{aligned} & v_{J_4} - v_{J_3} - (v_{J_2} - v_{J_1}) \\ = & B_{v'}[J_4(J_4-1) - J_3(J_3-1) - J_2(J_2-1) + J_1(J_1-1)] - B_{v''}[J_4(J_4+1) - J_3(J_3+1) - J_2(J_2+1) + J_1(J_1+1)] \\ & - D_{v'}[J_4^2(J_4-1)^2 - J_3^2(J_3-1)^2 - J_2^2(J_2-1)^2 + J_1^2(J_1-1)^2] + D_{v''}[J_4^2(J_4+1)^2 - J_3^2(J_3+1)^2 - J_2^2(J_2+1)^2 \\ & + J_1^2(J_1+1)^2] + H_{v'}[J_4^3(J_4-1)^3 - J_3^3(J_3-1)^3 - J_2^3(J_2-1)^3 + J_1^3(J_1-1)^3] \\ & - H_{v''}[J_4^3(J_4+1)^3 - J_3^3(J_3+1)^3 - J_2^3(J_2+1)^3 + J_1^3(J_1+1)^3]. \end{aligned} \quad (\text{A9})$$

若令

$$c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P = J_4(J_4-1) - J_3(J_3-1) - J_2(J_2-1) + J_1(J_1-1), \quad (\text{A10-1})$$

$$c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P = J_4(J_4+1) - J_3(J_3+1) - J_2(J_2+1) + J_1(J_1+1), \quad (\text{A10-2})$$

$$c_3(J_1, J_2, J_3, J_4)_P = J_4^2(J_4-1)^2 - J_3^2(J_3-1)^2 - J_2^2(J_2-1)^2 + J_1^2(J_1-1)^2, \quad (\text{A10-3})$$

$$c_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_P = J_4^2(J_4+1)^2 - J_3^2(J_3+1)^2 - J_2^2(J_2+1)^2 + J_1^2(J_1+1)^2, \quad (\text{A10-4})$$

$$c_5(J_1, J_2, J_3, J_4)_P = J_4^3(J_4-1)^3 - J_3^3(J_3-1)^3 - J_2^3(J_2-1)^3 + J_1^3(J_1-1)^3, \quad (\text{A10-5})$$

$$c_6(J_1, J_2, J_3, J_4)_P = J_4^3(J_4+1)^3 - J_3^3(J_3+1)^3 - J_2^3(J_2+1)^3 + J_1^3(J_1+1)^3, \quad (\text{A10-6})$$

则 (A9) 式重写为

$$\begin{aligned} v_{J_4} - v_{J_3} - (v_{J_2} - v_{J_1}) = & B_{v'}c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P - B_{v''}c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P - D_{v'}c_3(J_1, J_2, J_3, J_4)_P \\ & + D_{v''}c_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_P + H_{v'}c_5(J_1, J_2, J_3, J_4)_P - H_{v''}c_6(J_1, J_2, J_3, J_4)_P. \end{aligned} \quad (\text{A11})$$

由上式, 可得转动常数 $B_{v'}$ 的表达式

$$\begin{aligned} B_{v'} = & B_{v''} \frac{c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} + D_{v'} \frac{c_3(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} - D_{v''} \frac{c_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} \\ & - H_{v'} \frac{c_5(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} + H_{v''} \frac{c_6(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} + \frac{(v_{J_4} - v_{J_3} - v_{J_2} + v_{J_1})}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}. \end{aligned} \quad ((\text{A12-1}))$$

对某一特定的跃迁, (A12-1) 式对 J_5, J_6, J_7, J_8 也成立, 即

$$\begin{aligned} B_{v'} = & B_{v''} \frac{c_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} + D_{v'} \frac{c_3(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} - D_{v''} \frac{c_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} \\ & - H_{v'} \frac{c_5(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} + H_{v''} \frac{c_6(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} + \frac{(v_{J_8} - v_{J_7} - v_{J_6} + v_{J_5})}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}. \end{aligned} \quad (\text{A12-2})$$

(A12-1) 与 (A12-2) 两式应相等, 于是有

$$\begin{aligned} & B_{v''} \frac{c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} + D_{v'} \frac{c_3(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} - D_{v''} \frac{c_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} \\ & - H_{v'} \frac{c_5(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} + H_{v''} \frac{c_6(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} + \frac{(v_{J_4} - v_{J_3} - v_{J_2} + v_{J_1})}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} \\ = & B_{v''} \frac{c_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} + D_{v'} \frac{c_3(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} - D_{v''} \frac{c_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} \\ & - H_{v'} \frac{c_5(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} + H_{v''} \frac{c_6(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} + \frac{(v_{J_8} - v_{J_7} - v_{J_6} + v_{J_5})}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}. \end{aligned}$$

整理得

$$\begin{aligned} & B_{v''} \left(\frac{c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} - \frac{c_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} \right) \\ = & \left[\frac{(v_{J_8} - v_{J_7} - v_{J_6} + v_{J_5})}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} - \frac{(v_{J_4} - v_{J_3} - v_{J_2} + v_{J_1})}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} \right] + D_{v'} \left[\frac{c_3(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} - \frac{c_3(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + D_{v''} \left[\frac{c_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} - \frac{c_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} \right] + H_{v'} \left[\frac{c_5(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} - \frac{c_5(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} \right] \\
 & + H_{v''} \left[\frac{c_6(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} - \frac{c_6(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} \right].
 \end{aligned}$$

进一步化简得常数 $B_{v''}$ 的表达式为

$$\begin{aligned}
 B_{v''} = & \left[\frac{(v_{J_8} - v_{J_7} - v_{J_6} + v_{J_5})}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} - \frac{(v_{J_4} - v_{J_3} - v_{J_2} + v_{J_1})}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} \right] / \left[\left(\frac{c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} - \frac{c_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} \right) \right] \\
 & + D_{v'} \left[\frac{c_3(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} - \frac{c_3(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} \right] / \left[\left(\frac{c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} - \frac{c_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} \right) \right] \\
 & + D_{v''} \left[\frac{c_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} - \frac{c_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} \right] / \left[\left(\frac{c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} - \frac{c_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} \right) \right] \\
 & + H_{v'} \left[\frac{c_5(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} - \frac{c_5(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} \right] / \left[\left(\frac{c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} - \frac{c_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} \right) \right] \\
 & + H_{v''} \left[\frac{c_6(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} - \frac{c_6(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} \right] / \left[\left(\frac{c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P} - \frac{c_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P} \right) \right],
 \end{aligned}$$

可以写为

$$B_{v''} = (v_{J_4} - v_{J_3} - v_{J_2} + v_{J_1})S_{P1} - (v_{J_8} - v_{J_7} - v_{J_6} + v_{J_5})S_{P2} - D_{v'}S_{P3} + D_{v''}S_{P4} + H_{v'}S_{P5} - H_{v''}S_{P6}, \quad (\text{A13})$$

其中

$$S_{P1} = \frac{c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_P - c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}, \quad (\text{A14-1})$$

$$S_{P2} = \frac{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_P - c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}, \quad (\text{A14-2})$$

$$S_{P3} = \frac{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_3(J_5, J_6, J_7, J_8)_P - c_3(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_P - c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}, \quad (\text{A14-3})$$

$$S_{P4} = \frac{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_4(J_5, J_6, J_7, J_8)_P - c_4(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_P - c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}, \quad (\text{A14-4})$$

$$S_{P5} = \frac{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_5(J_5, J_6, J_7, J_8)_P - c_5(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_P - c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}, \quad (\text{A14-5})$$

$$S_{P6} = \frac{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_6(J_5, J_6, J_7, J_8)_P - c_6(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}{c_1(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_2(J_5, J_6, J_7, J_8)_P - c_2(J_1, J_2, J_3, J_4)_P c_1(J_5, J_6, J_7, J_8)_P}. \quad (\text{A14-6})$$

同样, 对于某一特定的跃迁, 式 (A13) 对 $J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12}, J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16}$ 也成立,

$$B_{v''} = (v_{J_{12}} - v_{J_{11}} - v_{J_{10}} + v_{J_9})S_{P7} - (v_{J_{16}} - v_{J_{15}} - v_{J_{14}} + v_{J_{13}})S_{P8} - D_{v'}S_{P9} + D_{v''}S_{P10} + H_{v'}S_{P11} - H_{v''}S_{P12}, \quad (\text{A15})$$

其中

$$S_{P7} = \frac{c_1(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P}{c_1(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_2(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P - c_2(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_1(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P}, \quad (\text{A16-1})$$

$$S_{P8} = \frac{c_1(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P}{c_1(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_2(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P - c_2(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_1(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P}, \quad (\text{A16-2})$$

$$S_{P9} = \frac{c_1(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_3(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P - c_3(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_1(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P}{c_1(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_2(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P - c_2(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_1(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P}, \quad (\text{A16-3})$$

$$S_{P10} = \frac{c_1(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_4(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P - c_4(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_1(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P}{c_1(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_2(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P - c_2(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_1(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P}, \quad (\text{A16-4})$$

$$S_{P11} = \frac{c_1(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_5(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P - c_5(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_1(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P}{c_1(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_2(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P - c_2(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_1(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P}, \quad (\text{A16-5})$$

$$S_{P12} = \frac{c_1(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_6(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P - c_6(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_1(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P}{c_1(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_2(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P - c_2(J_9, J_{10}, J_{11}, J_{12})_P c_1(J_{13}, J_{14}, J_{15}, J_{16})_P}. \quad (\text{A16-6})$$

(A13) 式与 (A15) 式应相等,

$$\begin{aligned} & (v_{J_4} - v_{J_3} - v_{J_2} + v_{J_1})S_{P1} - (v_{J_8} - v_{J_7} - v_{J_6} + v_{J_5})S_{P2} - D_{v'}S_{P3} + D_{v''}S_{P4} + H_{v'}S_{P5} - H_{v''}S_{P6} \\ & = (v_{J_{12}} - v_{J_{11}} - v_{J_{10}} + v_{J_9})S_{P7} - (v_{J_{16}} - v_{J_{15}} - v_{J_{14}} + v_{J_{13}})S_{P8} - D_{v'}S_{P9} + D_{v''}S_{P10} + H_{v'}S_{P11} - H_{v''}S_{P12}. \end{aligned}$$

整理上式, 即得到预测 P 支线系未知谱线的公式为 (已忽略比 H_v 项更小的高阶项的贡献)

$$\begin{aligned} v_{J_{16}} = & (v_{J_{15}} + v_{J_{14}} - v_{J_{13}}) + (v_{J_{12}} - v_{J_{11}} - v_{J_{10}} + v_{J_9})\frac{S_{P7}}{S_{P8}} + (v_{J_8} - v_{J_7} - v_{J_6} + v_{J_5})\frac{S_{P2}}{S_{P8}} \\ & - (v_{J_4} - v_{J_3} - v_{J_2} + v_{J_1})\frac{S_{P1}}{S_{P8}} + D_{v'}\left(\frac{S_{P3}}{S_{P8}} - \frac{S_{P9}}{S_{P8}}\right) - D_{v''}\left(\frac{S_{P4}}{S_{P8}} - \frac{S_{P10}}{S_{P8}}\right) - H_{v'}\left(\frac{S_{P5}}{S_{P8}} - \frac{S_{P11}}{S_{P8}}\right) \\ & + H_{v''}\left(\frac{S_{P6}}{S_{P8}} - \frac{S_{P12}}{S_{P8}}\right). \end{aligned} \quad (\text{A17})$$

-
- | | |
|---|--|
| <p>[1] Sun W G, Fan Q C, Li H D, Feng H 2011 <i>Spectrosc. Acta A</i> 79 35</p> <p>[2] Huang Y, Qi J, Pechkis H K, Eyler E E, Could P L, Stwalley W C 2006 <i>J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.</i> 39 S857</p> <p>[3] Van Groenendael A, Tudorie M, Focsa C, Pinchemel B, Bernath P F 2005 <i>J. Mol. Spectros</i> 234 255</p> <p>[4] Li H, Focsa C, Pinchemel B, Le Roy R J, Bernath P F 2000 <i>J. Chem. Phys.</i> 113 3026</p> <p>[5] Hübner M, Castillo M, Davies P B, Röpcke J 2005 <i>Spectrosc. Acta A</i> 61 57</p> <p>[6] Lang F, Winkler K, Strauss C, Grimm R, Denschlag J H 2008 <i>Phys. Rev. Lett.</i> 101 133005</p> <p>[7] Chen Y Q, Wu L, Yang X H 2009 <i>Chin. Phys. B</i> 18 2724</p> <p>[8] An L Q, Yang X H, Guo Y C, Xu Y M, Xu Z X, Chen Y Q, Liu Y Y 2005 <i>Spectroscopy and Spectral Analysis</i> 25 65 (in Chinese) [安丽琼, 杨晓华, 郭迎春, 徐怡敏, 许朝雄, 陈扬骏, 刘煜炎 2005 光谱学与光谱分析 25 65]</p> <p>[9] Fan Q C, Sun W G, Qu S S 2008 <i>Acta Phys. Sin.</i> 57 4110 (in Chinese) [樊群超, 孙卫国, 渠双双 2008 物理学报 57 4110]</p> <p>[10] Herzberg G 1953 <i>Molecular Spectra and Molecular Structure(I):</i></p> | <p><i>Spectra of Diatomic Molecules</i> (New York: Van Nostrand Reinhold)</p> <p>[11] Pachucki K, Komasa J 2009 <i>J. Chem. Phys.</i> 130 164113</p> <p>[12] González-Férez R, Schmelcher P 2004 <i>Phys. Rev. A</i> 69 023402</p> <p>[13] Mizushima M 1975 <i>The Theory of Rotating Diatomic Molecules (University of Colorado)</i></p> <p>[14] Li H D, Sun W G, Fan Q C, Feng H 2011 <i>Spectrosc. Acta A</i> 83 136</p> <p>[15] Fu J, Sun W G, Li H D, Fan Q C, Zhang Y, Feng H 2012 <i>Spectrosc. Acta A</i> 91 244</p> <p>[16] Li H D, Fan Q C, Feng H, Sun W G 2010 <i>Acta Phys. Sin.</i> 59 4577 (in Chinese) [李会东, 樊群超, 冯灏, 孙卫国 2010 物理学报 59 4577]</p> <p>[17] Fan Q C, Sun W G, Li H D, Feng H 2011 <i>Acta Phys. Sin.</i> 60 063301 (in Chinese) [樊群超, 孙卫国, 李会东, 冯灏 2011 物理学报 60 063301]</p> <p>[18] Li H D, Sun W G, Fan Q C, Feng H 2012 <i>Acta Phys. Sin.</i> 61 093301 (in Chinese) [李会东, 孙卫国, 樊群超, 冯灏 2012 物理学报 61 093301]</p> <p>[19] Leah C O, Bradley A B, Adam F, Sadasivan S, James J O, Robert W F 2008 <i>J. Mol. Spectros</i> 252 136</p> <p>[20] Sadasivan S, Alex S, James J O, Bradley A B, Leah C O 2007 <i>J. Mol. Spectros</i> 243 37</p> <p>[21] Sun W G, Hou S L, Feng H, Ren W Y 2002 <i>J. Mol. Spectros</i> 215 93</p> |
|---|--|

Study on *P*-branch emission spectral lines of AuO molecule using improved analytical formula*

Jiang Yong-Hong¹⁾ Sun Wei-Guo^{1)2)†} Zhang Yi³⁾ Fu Jia³⁾
Fan Qun-Chao²⁾ Li Hui-Dong¹⁾ Feng Hao²⁾

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

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

3) (School of Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 14 May 2013; revised manuscript received 13 August 2013)

Abstract

An analytical formula has been proposed to predict the high-lying spectral lines of rovibrational transitions for diatomic systems by Sun *et al.* who used multiple spectral difference method. This study improves the formula based on their previous work by adding a higher order spectral term H_v . Applications of this new formula to the AuO molecule shows that the accuracy of the *P*-branch rovibrational transition lines is about one order of magnitude better than the results obtained using the previous formula, and that the contributions of the small quantity H_v to the high-lying rovibrational energies and the transitional lines are shown to be important.

Keywords: AuO, rotational constant H_v , *P*-branch, multiple finite difference method

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

DOI: 10.7498/aps.62.213301

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

† Corresponding author. E-mail: swg@mail.xhu.edu.cn