

А. Д. Смирнов

## РАСЧЕТ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ $(2)^1\Sigma_g^+$ , $(1)^1\Pi_u(B)$ , $(1)^1\Pi_g$ , $(2)^1\Pi_u(C)$ ДИМЕРА РУБИДИЯ

*Проведен расчет колебательных, вращательных, центробежных постоянных для электронных состояний  $(2)^1\Sigma_g^+$ ,  $(1)^1\Pi_u(B)$ ,  $(1)^1\Pi_g$ ,  $(2)^1\Pi_u(C)$ , факторов Франка–Кондона и  $R_{v'v''}$ -центроид для электронных переходов  $(1)^1\Pi_u(B) \rightarrow (1)^1\Sigma_g^+(X)$ ,  $(2)^1\Pi_u(C) \rightarrow (1)^1\Sigma_g^+(X)$ ,  $(2)^1\Pi_u(C) \rightarrow (1)^1\Pi_g$ ,  $(2)^1\Pi_u(C) \rightarrow (2)^1\Sigma_g^+$  молекулы  $^{85}\text{Rb}_2$ . Расчет выполнен на основе построенных полуэмпирических потенциальных кривых. Результаты расчета спектроскопических постоянных сравнены с экспериментальными данными.*

**E-mail:** adsmir@mail.ru

**Ключевые слова:** кривые потенциальной энергии; радиальное волновое уравнение; колебательные, вращательные и центробежные постоянные; факторы Франка–Кондона;  $R_{v'v''}$ -центроиды.

Интерес к экспериментальному и теоретическому изучению электронной структуры двухатомных молекул щелочных металлов связан с перспективой их использования для создания лазерных источников непрерывного излучения [1, 2]. В работах [3–8] рассчитаны спектроскопические постоянные для основных электронных состояний димеров ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{K}_2$ ,  $\text{Rb}_2$ ,  $\text{Cs}_2$ ), смешанных димеров ( $\text{NaLi}$ ,  $\text{NaK}$ ,  $\text{NaRb}$ ,  $\text{NaCs}$ ,  $\text{KLi}$ ,  $\text{KRb}$ ,  $\text{RbCs}$ ,  $\text{CsK}$ ,  $\text{CsLi}$ ,  $\text{RbLi}$ ) и молекулярных ионов ( $\text{Li}_2^+$ ,  $\text{Li}_2^-$ ,  $\text{Na}_2^+$ ,  $\text{K}_2^+$ ,  $\text{Cs}_2^+$ ) атомов щелочных металлов. В работах [9, 10] спектроскопические постоянные рассчитаны для возбужденных электронных состояний димеров калия и цезия. Расчет радиационных времен жизни для колебательно-вращательных уровней возбужденных электронных состояний димеров лития и натрия проведен в работе [11]. Спектроскопические постоянные и времена жизни получены на основе полуэмпирических потенциальных кривых. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными показало эффективность метода расчета. В настоящей работе по этой методике выполнены расчеты спектроскопических постоянных для возбужденных электронных состояний молекулы  $^{85}\text{Rb}_2$ .

Сложность экспериментального исследования спектра димера рубидия связана с высокой плотностью уровней энергии, обусловленной низкими значениями частот колебаний и малыми величинами вращательных постоянных, а одновременное присутствие в спектре трех изотопных молекул  $^{85}\text{Rb}_2$ ,  $^{85}\text{Rb}^{87}\text{Rb}$ ,  $^{87}\text{Rb}_2$  (относительное количество изотопомеров составляет соответственно 64,93 %, 25,25 % и 9,82 %)

создает дополнительные трудности при анализе спектра  $^{85}\text{Rb}_2$  и получении надежных молекулярных постоянных. Цель работы состояла в расчете колебательных, вращательных и центробежных постоянных и их сравнении с экспериментальными данными для возбужденных электронных состояний  $(2)^1\Sigma_g^+$ ,  $(1)^1\Pi_u(B)$ ,  $(1)^1\Pi_g$ ,  $(2)^1\Pi_u(C)$  молекулы  $^{85}\text{Rb}_2$ . Для этого в настоящей работе построены необходимые для расчета потенциальные кривые.

**Построение потенциальных кривых и расчет спектроскопических постоянных.** Понятие потенциальной кривой появляется в адиабатическом приближении Борна–Оппенгеймера [12], основанном на предположении о возможности представления полной волновой функции молекулы в виде произведения электронной, колебательной и вращательной волновых функций. В этом случае переменные в уравнении Шредингера, описывающие состояние электронов и ядер в молекуле, разделяются и, в частности, собственные значения энергии колебательного движения молекулы в данном электронном состоянии находятся из колебательного уравнения Шредингера. При равновесных конфигурациях ядер адиабатическое приближение хорошо выполняется так как энергия электронов на несколько порядков больше, энергии колебательного движения ядер в молекуле. Определение вида и математической формы потенциальной кривой является важной проблемой. В принципе потенциальная функция может быть получена решением электронного уравнения Шредингера, однако вследствие значительных вычислительных трудностей в настоящее время эта задача надежно решается лишь для случая простейших двухатомных молекул, имеющих небольшое число электронов. В связи с этим перспективны получившие большое применение полуэмпирические методы, в которых потенциальные кривые определяются в адиабатическом приближении с использованием экспериментальных колебательных и вращательных спектроскопических постоянных.

В настоящей работе при построении полуэмпирических потенциальных кривых для возбужденных состояний  $\text{Rb}_2$ , как и для других димеров щелочных металлов, использовалось адиабатическое приближение. Каждая потенциальная кривая димера рубидия была аппроксимирована тремя функциями, соответствующими различным ее участкам.

Нижний участок аппроксимирован функцией возмущенного осциллятора Морзе (ВМ)

$$U(R) = V_e \left( y^2 + \sum_{n=4}^{\infty} b_n y^n \right), \quad (1)$$

где  $y = 1 - \exp[-\rho(R - R_e)]$ ;  $R, R_e$  – межъядерное и равновесное межъядерное расстояния;  $V_e, \rho, b_n$  – параметры потенциальной функции ВМ.

В средней части потенциальной кривой, которая представляет собой экспериментально исследованный диапазон колебательных квантовых чисел, использован потенциал Ридберга–Клейна–Риса (РКР). Потенциальная кривая РКР не имеет аналитического вида, она строится в виде набора классических поворотных точек  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$  для экспериментально изученных колебательных уровней энергии.

Для расчета поворотных точек потенциала РКР используются функции  $f$  и  $g$ :

$$R_{\min} = \left( \frac{f}{g} + f^2 \right)^{1/2} - f; \quad (2)$$

$$R_{\max} = \left( \frac{f}{g} + f^2 \right)^{1/2} + f. \quad (3)$$

Значения  $f$  и  $g$  определяются соотношениями

$$f = \frac{1}{2}(R_{\max} - R_{\min}) = k \int_{v'=v_{\min}}^v [G(v) - G(v')]^{-\frac{1}{2}} dv'; \quad (4)$$

$$g = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_{\min}} - \frac{1}{R_{\max}} \right) = k^{-1} \int_{v'=v_{\min}}^v B(v')[G(v) - G(v')]^{-\frac{1}{2}} dv', \quad (5)$$

где  $G(v) = \sum_{n=1}^m Y_{n,0}(v + 0,5)^n$ ;  $Y_{n,0}$  – коэффициенты Данхема;  $B(v)$  –

вращательные постоянные;  $k = \frac{h}{2\pi\sqrt{2hc\mu}}$ ; значение нижнего предела

интегралов (4) и (5) находится из условия

$$E(v, J = 0) = G(v) + Y_{00} = 0; \quad Y_{00} = \frac{B_e}{4} + \frac{\alpha_e \omega_e}{12B_e} + \frac{(\alpha_e \omega_e)^2}{144B_e^3} - \frac{\omega_e x_e}{4},$$

где  $B_e, \alpha_e, \omega_e, \omega_e x_e$  – экспериментальные вращательные и колебательные молекулярные постоянные.

Участок потенциальной кривой при больших значениях межъядерного расстояния аппроксимирован функцией

$$U(R) = D_e - \sum \frac{C_n}{R^n}, \quad (6)$$

где  $D_e$  – экспериментальное значение энергии диссоциации;  $C_n$  – параметры функции (6);  $n = 3, 6, 8$ .

Параметры функций ВМ и поворотные точки потенциальных кривых РКР рассчитаны по программам [3, 13] с использованием экспериментальных колебательных и вращательных постоянных для возбужденных состояний  $^{85}\text{Rb}_2$  [14–18]. Параметры функции (6) получены методом наименьших квадратов с помощью поворотных точек  $R_{\text{max}}$  потенциальных кривых РКР и экспериментальных значений энергий диссоциации. В табл. 1 приведены рассчитанные поворотные точки потенциалов РКР для возбужденных состояний, а на рис. 1 — построенные в настоящей работе экспериментально изученные участки потенциальных кривых возбужденных и основного электронных состояний молекулы  $\text{Rb}_2$ . Вращательные и центробежные постоянные рассчитаны по теории возмущений для модели вращающегося осциллятора двухатомной молекулы [19]:

$$B_v = \beta \langle v | R^{-2} | v \rangle; \quad (7)$$

$$D_v = \beta^2 \sum_{u \neq v} \frac{\langle u | R^{-2} | v \rangle^2}{(E_u - E_v)}; \quad (8)$$

$$H_v = \beta^3 \sum_{t \neq v} \sum_{u \neq v} \frac{\langle v | R^{-2} | u \rangle \langle u | R^{-2} | t \rangle \langle t | R^{-2} | v \rangle}{(E_u - E_v)(E_t - E_v)} - \beta^2 B_v \sum_{u \neq v} \frac{\langle u | R^{-2} | v \rangle^2}{(E_u - E_v)^2}, \quad (9)$$

где матричный элемент

$$\langle u | R^{-2} | v \rangle = \int_0^{\infty} \psi_u(R) R^{-2} \psi_v(R) dR.$$

Необходимые для расчета колебательные энергии и волновые функции найдены в результате численного решения радиального волнового уравнения на основе построенных потенциальных кривых.

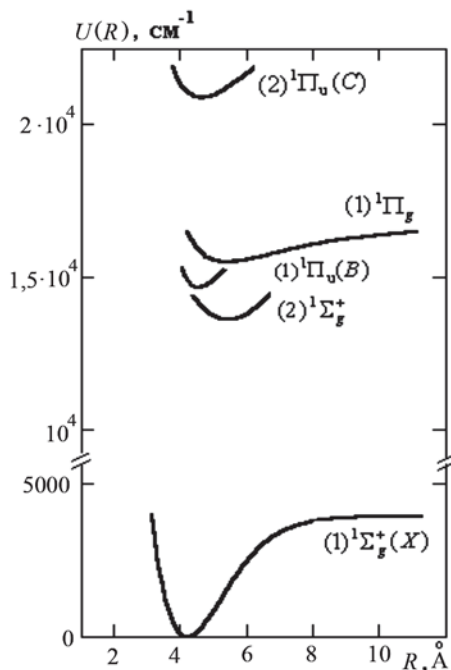


Рис. 1. Экспериментально изученные участки потенциальных кривых для основного и возбужденных электронных состояний димера рубидия

Поворотные точки потенциальных кривых РКР для возбужденных электронных состояний димера рубидия

$v$	$E_v^{\text{элект}}, \text{см}^{-1}$	$(1)^1\Pi_u(B)$		$R_{\text{min}}, \text{Å}$	$R_{\text{max}}, \text{Å}$	$E_v^{\text{элект}}, \text{см}^{-1}$	$(2)^1\Pi_u(C)$		$R_{\text{min}}, \text{Å}$	$R_{\text{max}}, \text{Å}$
		$B_v^{\text{элект}} \cdot 10^2, \text{см}^{-1}$	$(1)^1\Pi_u(B)$				$B_v^{\text{элект}} \cdot 10^2, \text{см}^{-1}$	$(2)^1\Pi_u(C)$		
0	23,709	1,9474	4,38593	4,64499	4,50365	18,170	1,8360	4,50365	4,79935	
2	117,791	1,9276	4,24726	4,82938	4,33952	90,341	1,8231	4,33952	5,00407	
4	210,729	1,9078	4,16894	4,95393	4,24465	161,658	1,8097	4,24465	5,14070	
6	302,523	1,8880	4,11066	5,05898	4,17298	232,121	1,7958	4,17298	5,25534	
8	393,173	1,8682	4,06342	5,15354	4,11436	301,729	1,7812	4,11436	5,35828	
10	482,679	1,8484	4,02341	5,24143	4,06408	370,482	1,7662	4,06408	5,45388	
12	571,041	1,8286	3,98860	5,32469	4,02019	438,381	1,7505	4,02019	5,54449	
14	658,259	1,8088	3,95776	5,40457	3,98117	505,426	1,7344	3,98117	5,63155	
16	744,333	1,7889	3,93007	5,48190	3,94610	571,617	1,7176	3,94610	5,71599	
18	829,263	1,7692	3,90496	5,55726	3,91433	636,953	1,7003	3,91433	5,79852	
20	913,049	1,7494	3,88201	5,63110	3,88539	701,434	1,6825	3,88539	5,87962	
							$(1)^1\Pi_g$			
0	15,751	1,3431	5,27824	5,59585	5,24108	11,100	1,3461	5,24108	5,61982	
2	78,789	1,3432	5,08769	5,79745	5,04737	54,762	1,3229	5,04737	5,90364	
4	141,893	1,3429	4,97250	5,92435	4,94053	97,287	1,2999	4,94053	6,10201	
6	205,043	1,3424	4,88276	6,02642	4,86211	138,711	1,2772	4,86211	6,27334	
8	268,220	1,3416	4,80726	6,11485	4,79917	179,069	1,2548	4,79917	6,43058	
10	331,404	1,3405	4,74120	6,19443	4,74627	218,394	1,2327	4,74627	6,57917	
12	394,576	1,3391	4,68201	6,26769	4,70051	256,714	1,2109	4,70051	6,72204	
14	457,716	1,3376	4,62811	6,33622	4,66014	294,057	1,1894	4,66014	6,86097	
16	520,808	1,3358	4,57843	6,40104	4,62403	330,447	1,1681	4,62403	6,99715	
18	583,831	1,3338	4,53223	6,46288	4,59136	365,905	1,1470	4,59136	7,13144	
20	646,768	1,3316	4,48896	6,52227	4,56157	400,452	1,1262	4,56157	7,26451	
22	709,602	1,3292	4,44818	6,57963	4,53420	434,106	1,1056	4,53420	7,37367	
24	772,316	1,3267	4,40956	6,63527	4,50893	466,883	1,0852	4,50893	7,52896	
26	834,890	1,3241	4,37283	6,68944	4,48548	498,798	1,0650	4,48548	7,66115	
28	897,310	1,3213	4,33775	6,74236	4,46364	529,863	1,0448	4,46364	7,79378	
30	959,558	1,3185	4,30415	6,79419	4,44323	560,089	1,0248	4,44323	7,92715	

В табл. 2 и 3 приведены результаты сравнения рассчитанных и экспериментальных значений колебательных энергий и вращательных постоянных для возбужденных электронных состояний. Относительные ошибки для максимальных отклонений  $\delta E_v$  и  $\delta B_v$  не превышают, соответственно, 0,001 и 0,02 %. На рис. 2 и 3 приведены результаты расчета центробежных постоянных.

Таблица 2

**Сравнение экспериментальных и рассчитанных колебательных энергий для возбужденных электронных состояний димера рубидия**

$v$	$(1)^1\Pi_u(B)$		$(2)^1\Pi_u(C)$		$v$	$(2)^1\Sigma_g^+$		$(1)^1\Pi_g$	
	$E_v^{\text{расч}}$	$\delta E_v \cdot 10^3$	$E_v^{\text{расч}}$	$\delta E_v \cdot 10^3$		$E_v^{\text{расч}}$	$\delta E_v \cdot 10^3$	$E_v^{\text{расч}}$	$\delta E_v \cdot 10^3$
0	23,708	1	18,170	0	0	15,749	2	11,100	0
1	70,892	1	54,363	0	1	47,258	2	33,075	1
2	117,789	2	90,340	1	2	78,786	3	54,762	0
3	164,403	0	126,106	1	3	110,333	0	76,165	-1
4	210,728	1	161,657	1	4	141,890	3	97,287	0
5	256,769	0	196,997	-1	5	173,463	1	118,134	0
6	302,524	-1	232,121	0	6	205,042	1	138,711	0
7	347,992	-1	267,031	0	7	236,628	2	159,021	0
8	393,174	-1	301,728	1	8	268,219	1	179,069	0
9	438,071	-2	336,212	0	9	299,810	2	198,859	0
10	482,681	-2	370,483	-1	10	331,402	2	218,394	0
11	527,006	-3	404,538	0	12	394,573	3	256,715	-1
12	571,044	-3	438,382	-1	14	457,715	3	294,057	0
13	614,797	-4	472,011	0	16	520,804	4	330,447	0
14	658,263	-4	505,425	1	18	583,827	4	365,905	0
15	701,444	-5	538,630	-2	20	646,764	4	400,452	0
16	744,338	-5	571,620	-3	22	709,597	5	434,106	0
17	786,946	-5	604,395	-4	24	772,310	6	466,883	0
18	829,269	-6	636,957	-4	26	834,883	7	498,798	0
19	871,305	-6	669,305	-5	28	897,302	8	529,862	1
20	913,056	-7	701,440	-6	30	959,549	9	560,089	0

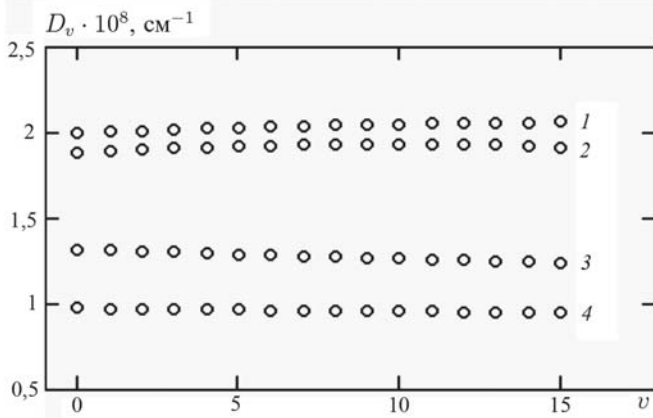
Примечания. 1.  $\delta E_v = E_v^{\text{эксп}} - E_v^{\text{расч}}$ . 2. Значения колебательных энергий даны в  $\text{см}^{-1}$ .

**Сравнение экспериментальных и рассчитанных вращательных постоянных для возбужденных электронных состояний димера рубидия**

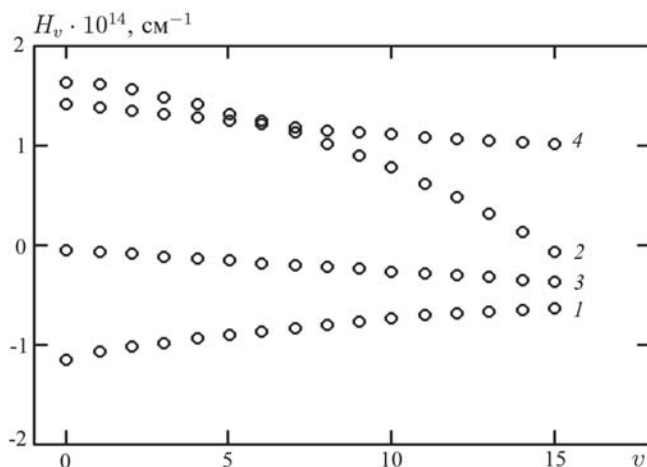
$v$	$(1)^1\Pi_u(B)$		$(2)^1\Pi_u(C)$		$v$	$(2)^1\Sigma_g^+$		$(1)^1\Pi_g$	
	$B_v^{\text{расч}} \cdot 10^2$	$\delta B_v \cdot 10^6$	$B_v^{\text{расч}} \cdot 10^2$	$\delta B_v \cdot 10^6$		$B_v^{\text{расч}} \cdot 10^2$	$\delta B_v \cdot 10^6$	$B_v^{\text{расч}} \cdot 10^2$	$\delta B_v \cdot 10^6$
0	1,9476	-2	1,8363	-3	0	1,3433	-2	1,3464	-3
1	1,9377	-2	1,8299	-3	1	1,3434	-2	1,3347	-2
2	1,9279	-3	1,8234	-3	2	1,3435	-3	1,3231	-2
3	1,9179	-2	1,8167	-2	3	1,3433	-2	1,3115	-2
4	1,9080	-2	1,8099	-2	4	1,3431	-2	1,3001	-2
5	1,8981	-2	1,8030	-2	5	1,3429	-3	1,2887	-2
6	1,8882	-2	1,7959	-1	6	1,3426	-2	1,2774	-2
7	1,8783	-2	1,7887	-1	7	1,3422	-2	1,2661	-1
8	1,8684	-2	1,7814	-2	8	1,3417	-2	1,2550	-2
9	1,8585	-2	1,7739	-1	9	1,3412	-2	1,2439	-2
10	1,8485	-1	1,7663	-1	10	1,3407	-2	1,2329	-2
11	1,8387	-1	1,7586	-2	12	1,3393	-2	1,2110	-1
12	1,8288	-2	1,7507	-2	14	1,3377	-2	1,1895	-1
13	1,8189	-2	1,7426	-1	16	1,3359	-1	1,1682	-1
14	1,8089	-1	1,7345	-1	18	1,3339	-2	1,1472	-1
15	1,7990	-1	1,7262	-1	20	1,3317	-2	1,1264	-2
16	1,7891	-2	1,7177	-1	22	1,3294	-2	1,1058	-2
17	1,7792	-1	1,7092	-2	24	1,3269	-2	1,0854	-2
18	1,7693	-1	1,7004	-1	26	1,3243	-2	1,0651	-1
19	1,7594	-1	1,6916	-1	28	1,3215	-2	1,0450	-2
20	1,7495	-1	1,6826	-1	30	1,3186	-1	1,0250	-2

Примечания. 1.  $\delta B_v = B_v^{\text{эксп}} - B_v^{\text{расч}}$ . 2. Значения вращательных постоянных даны в  $\text{см}^{-1}$ .

**Расчет факторов Франка–Кондона и  $R_{v',v''}$ -центроид.** Факторы Франка–Кондона  $q_{v',v''}$  (ФФК) определяют вероятности электронно-колебательных переходов в молекуле, а  $R_{v',v''}$ -центроиды (РЦ) соответствуют средним межъядерным расстояниям этих переходов. Значение ФФК вычисляется как квадрат интеграла перекрытия колебатель-



**Рис. 2.** Центробежные постоянные  $D_v$  для возбужденных электронных состояний димера рубидия, рассчитанные на основе потенциальных кривых: 1 –  $(1)^1\Pi_g$ , 2 –  $(2)^1\Pi_u(C)$ , 3 –  $(1)^1\Pi_u(B)$ , 4 –  $(2)^1\Sigma_g^+$



**Рис. 3.** Центробежные постоянные  $H_v$  для возбужденных электронных состояний димера рубидия, рассчитанные на основе потенциальных кривых: 1 –  $(1)^1\Pi_g$ , 2 –  $(2)^1\Pi_u(C)$ , 3 –  $(1)^1\Pi_u(B)$ , 4 –  $(2)^1\Sigma_g^+$

ных волновых функций комбинирующих электронных состояний:

$$q_{v'v''} = \langle v' | v'' \rangle^2 = \left| \int_0^\infty \Psi_{v'}(R) \Psi_{v''}(R) dR \right|^2. \quad (10)$$

Расчет РЦ выполняется по соотношению

$$R_{v'v''} = \int_0^\infty \Psi_{v'}(R) R \Psi_{v''}(R) dR \Big/ \int_0^\infty \Psi_{v'}(R) \Psi_{v''}(R) dR, \quad (11)$$

где  $\Psi_{v'}(R)$ ,  $\Psi_{v''}(R)$  – колебательные волновые функции, принадлежащие различным электронным состояниям.



Расчеты ФФК и РЦ выполнены на основе потенциальных кривых, построенных в настоящей работе для комбинирующих состояний электронных переходов  $(1)^1\Pi_u(B) - (1)^1\Sigma_g^+(X)$ ;  $(2)^1\Pi_u(C) - (1)^1\Sigma_g^+(X)$ ;  $(2)^1\Pi_u(C) - (1)^1\Pi_g$ ;  $(2)^1\Pi_u(C) - (2)^1\Sigma_g^+$  молекулы  $^{85}\text{Rb}_2$ , данные о которых в литературе отсутствуют. В табл. 4 приведены результаты расчета ФФК и РЦ для  $(1)^1\Pi_u(B) - (1)^1\Sigma_g^+(X)$  перехода.

**Обсуждение результатов.** Рассчитанные на основе полуэмпирических потенциальных кривых колебательные энергии, вращательные и центробежные постоянные аппроксимированы степенными функциями, параметры которых являются спектроскопическими постоянными:

$$E_v = \omega_e(v + 0,5) - \omega_e x_e(v + 0,5)^2 + \dots; \quad (12)$$

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 0,5) + \gamma_e(v + 0,5)^2 + \dots, \quad (13)$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v + 0,5) + \delta_e(v + 0,5)^2 + \dots; \quad (14)$$

$$H_v = H_e - \xi_e(v + 0,5) + \varepsilon_e(v + 0,5)^2 + \dots. \quad (15)$$

Полученные из оптимальных аппроксимирующих функций спектроскопические постоянные приведены в табл. 5 в сравнении с экспериментальными значениями.

Рассчитанные на основе потенциальных кривых колебательные и вращательные спектроскопические постоянные хорошо согласуются с экспериментальными. Для всех рассмотренных электронных состояний различия между рассчитанными и экспериментальными частотами колебания не превышают 0,002 %, между вращательными постоянными 0,02 %. Экспериментальное значение центробежной постоянной  $D_e$  для  $(1)^1\Pi_g$  состояния отличается от рассчитанного на 0,3 %. Для  $(2)^1\Sigma_g^+$ ,  $(2)^1\Pi_u(C)$  и  $(1)^1\Pi_u(B)$  состояний различия составляют 1, 5 и 6 % соответственно. Центробежные постоянные  $H_e$ , учитывающие тонкие колебательно-вращательные взаимодействия в молекулах, имеют низкий порядок величины. Для тяжелых димеров щелочных металлов, таких как  $\text{Cs}_2$ ,  $\text{Rb}_2$ ,  $\text{CsRb}$ ,  $\text{CsK}$  порядки величин  $H_e$  для основных состояний составляют  $10^{-14} \dots 10^{-16} \text{ см}^{-1}$  [4, 6, 7]. Для надежного экспериментального определения таких малых величин необходима спектральная техника сверхвысокого разрешения. Для димера рубидия экспериментальные значения центробежных постоянных  $H_e$  значительно отличаются от рассчитанных с помощью потенциальных кривых (см. табл. 5). Для  $(2)^1\Sigma_g^+$  состояния различие составляет 20 %, для  $(1)^1\Pi_g$  состояния — в 2 раза, для  $(1)^1\Pi_u(B)$  состояния различие достигает двух порядков. Для сопоставления с полученными результатами значения центробежных постоянных  $D_e$  и  $H_e$  также были рассчитаны с использованием экспериментальных колебательных и вращательных постоянных по эмпирическим соотношениям Кратцера [20]

**Факторы Франка–Кондона и  $R_{v'v''}$ -центроиды для  $(1)^1\Pi_u(B)-(1)^1\Sigma_g^+(X)$   
перехода молекулы  $^{85}\text{Rb}_2$**

$v'$	$v'' = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0,0480 4,3589	0,1545 4,4128	0,2379 4,4680	0,2356 4,5242	0,1683 4,5813	0,0928 4,6392	0,0411 4,6977	0,0150 4,7570	0,0046 4,8169	0,0012 4,8777	0,0003 4,9393
1	0,1314 4,3147	0,1943 4,3667	0,0749 4,4193	0,0002 4,5255	0,0726 4,5359	0,1603 4,5918	0,1653 4,6492	0,1122 4,7074	0,0567 4,7664	0,0226 4,8262	0,0074 4,9483
2	0,1902 4,2717	0,0860 4,3205	0,0067 4,3884	0,1094 4,4322	0,0865 4,4855	0,0034 4,5305	0,0398 4,6039	0,1272 4,6595	0,1502 4,7172	0,1095 4,7759	0,0576 4,8958
3	0,1960 4,2300	0,0048 4,2625	0,0898 4,3346	0,0639 4,3836	0,0043 4,4554	0,0898 4,4977	0,0734 4,5514	0,0024 4,5944	0,0382 4,6715	0,1186 4,7274	0,1384 4,8478
4	0,1619 4,1897	0,0178 4,2499	0,0973 4,2892	0,0001 4,4572	0,0837 4,3972	0,0373 4,4468	0,0120 4,5141	0,0879 4,5633	0,0539 4,6174	0 –	0,0491 4,7956
5	0,1143 4,1510	0,0717 4,2042	0,0335 4,2423	0,0506 4,3045	0,0509 4,3488	0,0119 4,4158	0,0799 4,4605	0,0126 4,5084	0,0297 4,5765	0,0854 4,5298	0,0313 4,7607
6	0,0719 4,1138	0,1080 4,1641	0 –	0,0824 4,2590	0 –	0,0720 4,3633	0,0125 4,4063	0,0392 4,4740	0,0612 4,5242	0,0002 4,5164	0,0532 4,6950
7	0,0415 4,0783	0,1107 4,1262	0,0209 4,1841	0,0465 4,2142	0,0339 4,2759	0,0399 4,3149	0,0205 4,3802	0,0585 4,4240	0,0004 4,5312	0,0629 4,5367	0,0303 4,6580
8	0,0225 4,0446	0,0909 4,0902	0,0595 4,1410	0,0060 4,1563	0,0683 4,2304	0,0001 4,1262	0,0635 4,3304	0,0020 4,3527	0,0544 4,4376	0,0218 4,4844	0,0208 4,6005
9	0,0115 4,0126	0,0647 4,0560	0,0833 4,1034	0,0042 4,1788	0,0496 4,1867	0,0257 4,2489	0,0313 4,2820	0,0277 4,3468	0,0365 4,3880	0,0132 4,4550	0,0552 4,4990
10	0,0057 3,9824	0,0417 4,0236	0,0845 4,0683	0,0306 4,1212	0,0131 4,1373	0,0575 4,2032	0 –	0,0561 4,2987	0 –	0,0551 4,4027	0,0019 4,4292
11	0,0028 3,9541	0,0249 3,9930	0,0709 4,0353	0,0577 4,0826	0,0001 4,3250	0,0486 4,1606	0,0209 4,2233	0,0245 4,2500	0,0328 4,3151	0,0194 4,3515	0,0295 4,4178
12	0,0013 3,9274	0,0141 3,9642	0,0524 4,0041	0,0703 4,0481	0,0145 4,1056	0,0183 4,1149	0,0493 4,1775	0 –	0,0493 4,2682	0,0025 4,3531	0,0466 4,3687
13	0,0006 3,9023	0,0077 3,9371	0,0353 3,9748	0,0676 4,0160	0,0382 4,0641	0,0006 3,9946	0,0462 4,1360	0,0176 4,1991	0,0194 4,2190	0,0355 4,2849	0,0083 4,3123
14	0,0003 3,8787	0,0041 3,9116	0,0223 3,9472	0,0560 3,9861	0,0552 4,0297	0,0060 4,0975	0,0217 4,0927	0,0427 4,1533	0 –	0,0432 4,2389	0,0066 4,3120
15	0,0001 3,8566	0,0021 3,8878	0,0134 3,9213	0,0418 3,9579	0,0599 3,9984	0,0242 4,0479	0,0028 4,0239	0,0433 4,1128	0,0151 4,1764	0,0157 4,1891	0,0363 4,2561
16	0 –	0,0011 3,8654	0,0078 3,8970	0,0289 3,9315	0,0549 3,9694	0,0416 4,0129	0,0018 4,1084	0,0240 4,0716	0,0372 4,1306	0 –	0,0378 4,2109
17	0 –	0,0005 3,8443	0,0044 3,8743	0,0190 3,9067	0,0448 3,9423	0,0507 3,9822	0,0144 4,0349	0,0054 4,0172	0,0404 4,0910	0,0128 4,1554	0,0131 4,1605
18	0 –	0,0003 3,8245	0,0024 3,8529	0,0119 3,8835	0,0337 3,9170	0,0509 3,9540	0,0301 3,9981	0,0002 4,2477	0,0255 4,0517	0,0324 4,1094	0 –
19	0 –	0,0001 3,8060	0,0013 3,8328	0,0073 3,8618	0,0238 3,8933	0,0450 3,9279	0,0412 3,9675	0,0077 4,0266	0,0081 4,0048	0,0374 4,0708	0,0107 4,1362
20	0 –	0 –	0,0007 3,8140	0,0043 3,8414	0,0161 3,8711	0,0364 3,9036	0,0452 3,9399	0,0207 3,9853	0,0002 3,7764	0,0264 4,0332	0,0281 4,0899

$v'$	$v'' = 11$	12	13	14	15	16	17	18	19	20
0	0 –	0 –	0 –	0 –	0 –	0 –	0 –	0 –	0 –	0 –
1	0,0020 4,9483	0,0005 5,0106	0 –	0 –	0 –	0 –	0 –	0 –	0 –	0 –
2	0,0235 4,8959	0,0077 4,9571	0,0021 5,0194	0,0005 5,0828	0 –	0 –	0 –	0 –	0 –	0 –
3	0,0995 4,8448	0,0516 4,9050	0,0206 4,9661	0,0067 5,0283	0,0018 5,0918	0,0004 5,1571	0 –	0 –	0 –	0 –
4	0,1203 4,7956	0,1275 4,8544	0,0862 4,9143	0,0425 4,9752	0,0162 5,0373	0,0050 5,0082	0,0013 5,1661	0,0003 5,2339	0 –	0 –
5	0,0032 4,7607	0,0672 4,8064	0,1238 4,8642	0,1149 4,9237	0,0710 4,9844	0,0325 5,0464	0,0116 5,1098	0,0034 5,1751	0,0008 5,2428	0,0002 5,3138
6	0,0727 4,6950	0,0108 4,7457	0,0165 4,8204	0,0881 4,8746	0,1238 4,9334	0,0992 4,9938	0,0551 5,0556	0,0231 5,1189	0,0076 5,1842	0,0020 5,2519
7	0,0082 4,6579	0,0715 4,7064	0,0489 4,7606	0,0003 4,7584	0,0399 4,8864	0,1064 4,9435	0,1172 5,0034	0,0808 5,0649	0,0399 5,1281	0,0151 5,1933
8	0,0625 4,6005	0,0047 4,6443	0,0336 4,7188	0,0730 4,7721	0,0213 4,8246	0,0060 4,9064	0,0689 4,9543	0,1166 5,0132	0,1034 5,0744	0,0613 5,1374
9	0,0001 4,4704	0,0511 4,6128	0,0365 4,6640	0,0026 4,7438	0,0604 4,7836	0,0544 4,8377	0,0024 4,8735	0,0284 4,9674	0,0957 5,0236	0,1156 5,0841
10	0,0472 4,5121	0,0227 4,5599	0,0152 4,6276	0,0589 4,6764	0,0073 4,7222	0,0258 4,7966	0,0695 4,8491	0,0252 4,9015	0,0033 4,9956	0,0611 5,0349
11	0,0296 4,4614	0,0132 4,5283	0,0502 4,5738	0,0002 4,5595	0,0463 4,6886	0,0358 4,7395	0,0017 4,8285	0,0554 4,8607	0,0536 4,9145	0,0031 4,9489
12	0,0018 4,4536	0,0496 4,4757	0,0005 4,4842	0,0454 4,5866	0,0190 4,6343	0,0154 4,7032	0,0551 4,7519	0,0065 4,7955	0,0251 4,8742	0,0665 4,9261
13	0,0396 4,3837	0,0090 4,4205	0,0344 4,4896	0,0209 4,5346	0,0170 4,6012	0,0443 4,6483	0 –	0,0461 4,7640	0,0311 4,8142	0,0027 4,9030
14	0,0351 4,3355	0,0111 4,4033	0,0352 4,4400	0,0069 4,5094	0,0434 4,5490	0 –	0,0459 4,6608	0,0128 4,7069	0,0195 4,7781	0,0507 4,8269
15	0,0026 4,2632	0,0421 4,3513	0,0005 4,3360	0,0426 4,4544	0,0018 4,4803	0,0394 4,5622	0,0115 4,6063	0,0237 4,6744	0,0366 4,7221	0,0011 4,8170
16	0,0106 4,2798	0,0242 4,3026	0,0213 4,3684	0,0182 4,4037	0,0229 4,4695	0,0217 4,5115	0,0156 4,5774	0,0344 4,6221	0,0027 4,6995	0,0458 4,7347
17	0,0357 4,2286	0,0003 4,1506	0,0392 4,3201	0,0014 4,4138	0,0376 4,4204	0,0022 4,4998	0,0392 4,5261	0,0002 4,6504	0,0417 4,6351	0,0036 4,6715
18	0,0334 4,1842	0,0137 4,2510	0,0156 4,2697	0,0284 4,3369	0,0062 4,3628	0,0338 4,4352	0,0045 4,4674	0,0334 4,5397	0,0088 4,5806	0,0263 4,6485
19	0,0113 4,1334	0,0344 4,2026	0,0001 4,5199	0,0339 4,2899	0,0067 4,3617	0,0264 4,3868	0,0127 4,4529	0,0240 4,4903	0,0123 4,5559	0,0288 4,5977
20	0 –	0,0299 4,1589	0,0158 4,2244	0,0096 4,2362	0,0316 4,3071	0,0008 4,2899	0,0356 4,4027	0 –	0,0361 4,5050	0 –

Примечание. В первой строке приведены значения ФФК, Во второй — РЦ (А). Для значений  $q_{v',v''} < 10^{-4}$  приведены нулевые значения,  $v'$  — колебательное квантовое число для возбужденного состояния;  $v''$  — для основного состояния.

$$D_e = 4B_e^3/\omega_e^2 \quad (16)$$

и Кэмбла и других [21]

$$H_e = \frac{2 D_e(12B_e^2 - \alpha_e\omega_e)}{3\omega_e^2}. \quad (17)$$

Рассчитанные по соотношениям (16) и (17) центробежные постоянные приведены в табл. 5. Для всех изученных в настоящей работе электронных состояний эти значения центробежных постоянных отличаются от рассчитанных с помощью потенциальных кривых соответственно менее чем на 0,1 и 4%.

Таблица 5

**Сравнение рассчитанных и экспериментальных спектроскопических постоянных (см<sup>-1</sup>) для возбужденных электронных состояний димера рубидия**

Спектроскопические постоянные	Электронные состояния			
	(2) <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	(1) <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> (B)	(1) <sup>1</sup> Π <sub>g</sub>	(2) <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> (C)
$\omega_e$	31,4883 31,4880	47,470 47,470	22,2704 22,2704	36,4061 36,4060
$\omega_e x_e$	-0,1140(-1) -0,1144(-1)	0,1430 0,1430	0,1486 0,1486	0,1068 0,1068
$\omega_e y_e$	-4,255(-4) -4,269(-4)	-8,340(-7) —	8,935(-4) 8,927(-4)	1,7817(-6) —
$\omega_e z_e$	7,20(-7) 7,40(-7)	— —	-7,90(-6) -7,91(-6)	— —
$B_e$	0,13433(-1) 0,13431(-1)	0,19528(-1) 0,19523(-1)	0,13522(-1) 0,13520(-1)	0,18394(-1) 0,18391(-1)
$\alpha_e$	-1,449(-6) -1,485(-6)	1,00(-4) 1,00(-4)	1,174(-4) 1,174(-4)	0,624(-4) 0,622(-4)
$\gamma_e$	-4,136(-7) -4,122(-7)	1,561(-7) —	3,745(-7) 3,208(-7)	-6,86(-7) -6,95(-7)
$D_e$	9,7794(-9) 9,6961(-9) 9,7745(-9) (*)	1,3213(-8) 1,4(-8) 1,3209(-8) (*)	1,9937(-8) 2,0143(-8) 1,9931(-8) (*)	1,8778(-8) 1,7920(-8) 1,8773(-8) (*)
$H_e$	1,446(-14) 1,207(-14) 1,391(-14) (**)	-4,871(-16) -4,610(-16) -4,914(-16) (**)	-1,156(-14) -0,453(-14) -1,128(-14) (**)	1,659(-14) — 1,696(-14) (**)

**П р и м е ч а н и я.** 1. Первая строка — расчет на основе потенциальных кривых; вторая — экспериментальные данные [14, 18]. 2. (\*) и (\*\*)— центробежные постоянные  $D_e$  и  $H_e$  рассчитаны соответственно по соотношениям (16) и (17) с использованием экспериментальных колебательных и вращательных данных. 3. Числа в скобках — десятичные показатели степени.

Хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных на основе полуэмпирических потенциалов спектроскопических постоянных характеризует адекватность построенных потенциальных кривых и надежность рассчитанных на их основе значений ФФК и РЦ для элек-

тронных переходов димера рубидия. Рассчитанные на основе потенциальных кривых значения  $D_e$  и  $H_e$  рекомендуются для практического применения. Рассчитанные массивы значений ФФК и РЦ ( $0 \leq v' \leq 20$ ,  $0 \leq v'' \leq 20$ ) для электронных переходов  $(2)^1\Pi_u(C) - (1)^1\Sigma_g^+(X)$ ,  $(2)^1\Pi_u(C) - (1)^1\Pi_g$ ,  $(2)^1\Pi_u(C) - (2)^1\Sigma_g^+$  могут быть получены у автора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson D. E., Eden I. G. // JOSA. – 1985. – Vol. 2, no. 5. – P. 721–728.
2. Ветчинкин С. И., Уманский И. М. // Оптика и спектроскоп. – 1991. – Т. 2, № 1. – С. 29–33.
3. Смирнов А. Д. // Оптика и спектроскоп. – 1996. – Т. 81, № 3. – С. 390–396.
4. Смирнов А. Д. // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 2. – С. 284–290.
5. Смирнов А. Д. // Журн. физ. химии. – 2003. – Т. 77, № 3. – С. 478–483.
6. Смирнов А. Д. // Журн. структур. химии. – 2003. – Т. 44, № 5. – С. 828–834.
7. Смирнов А. Д. // Журн. структур. химии. – 2007. – Т. 48, № 1. – С. 27–32.
8. Смирнов А. Д. Квантово-химический расчет молекулярных постоянных для димеров, смешанных димеров и молекулярных ионов щелочных металлов // Сб. науч. тр. XVI Междунар. науч.-техн. конф. “Лазеры в науке, технике, медицине”. – Москва, 2005. – 232 с.
9. Смирнов А. Д. // Оптика и спектроскоп. – 2002. – Т. 93, № 5. – С. 739–742.
10. Смирнов А. Д. // Оптика и спектроскоп. – 2007. – Т. 102, № 1. – С. 33–37.
11. Смирнов А. Д. Расчет времен жизни для  $A^1\Sigma_u^+$ ,  $B^1\Pi_u$  возбужденных состояний димеров лития и натрия // Тр. V Всерос. конф. “Необратимые процессы в природе и технике”. – Москва, 2009. – 720 с.
12. Vorn M., Oppenheimer J. // Ann. der Phys. – 1927. – Vol. 87. – P. 457.
13. Смирнов А. Д. // Оптика и спектроскоп. – 1995. – Т. 78, № 4. – С. 615–621.
14. Caldwell C. D., Engelke F., Hage H. // Chem. Phys. – 1980. – Vol. 54. – P. 21–31.
15. Amiot C. // Mol. Phys. – 1986. – Vol. 58. – P. 667–678.
16. Amiot C., Verge J. // Mol. Phys. – 1987. – Vol. 61. – P. 51–63.
17. Amiot C., Crozet P., Verge J. // Chem. Phys. Lett. – 1987. – Vol. 121. – P. 390.
18. Amiot C. // J. Chem. Phys. – 1990. – Vol. 93. – P. 8591–8694.
19. Albritton D. L., Harrop W. J., Schemeltekopf A. L., Zare R. N. // J. Mol. Spectroscop. – 1973. – Vol. 46. – P. 25–36.
20. Kratzer A. // Z. Phys. – 1920. – Vol. 3. – P. 289–296.
21. Kemble E. C., Birge R. T., Colby W. F. et al. // Molecular Spectra in Gases. – National Research Council, Washington, D.C., 1930. – P. 57.

Статья поступила в редакцию 1.06.2010

Александр Давыдович Смирнов родился в 1946 г., окончил в 1969 г. МГУ им. М.В. Ломоносова. Канд. хим. наук, доцент кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 60 научных работ в области квантовой химии и молекулярной спектроскопии.

A.D. Smirnov (b. 1946) graduated from the Lomonosov Moscow State University in 1969. Ph. D. (Chem.), assoc. professor of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 60 publications in the field of quantum chemistry and molecular spectroscopy.