

Определение электронно-колебательно-вращательных термов двуатомной молекулы по экспериментальным данным о волновых числах спектральных линий

Б. П. Лавров¹⁾, М. С. Рязанов*Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета*

198904 Петергоф, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 11 января 2005 г.

После переработки 10 марта 2005 г.

Показано, что при наличии экспериментальных данных о линиях электронно-колебательно-вращательного (ЭКВ) спектра двухатомной молекулы, попарно связывающих три и более электронно-колебательных состояния, существует связь между совокупностью измеренных волновых чисел линий и набором абсолютных значений всех соответствующих ЭКВ термов. Предлагается метод нахождения оптимального набора ЭКВ термов с погрешностями путем минимизации взвешенного среднеквадратичного отклонения значений волновых чисел, вычисляемых с помощью принципа Ридберга–Ритца, от измеренных волновых чисел достаточно большого количества ЭКВ спектральных линий различных систем полос варьированием искомых значений ЭКВ термов. Существенно, что он не требует никаких предположений о строении молекулы. Новый метод применен для нахождения ЭКВ термов 12 исследованных экспериментально к настоящему времени синглетных электронных состояний изотопомера $^{11}\text{B}^1\text{H}$ молекулы гидрида бора по всем имеющимся экспериментальным данным для 15 систем полос, полученным в 10 различных работах. Тем самым, спектр собственных значений энергии двухатомной молекулы определен из экспериментальных данных о волновых числах ЭКВ спектральных линий без каких-либо предположений о ее строении.

PACS: 33.15.Mt, 33.20.–t

Существует противоречие между тем, что, с квантовомеханической точки зрения, основной энергетической характеристикой двухатомной молекулы является спектр энергий стационарных состояний – набор электронно-колебательно-вращательных (ЭКВ) термов, а с другой стороны, в молекулярной спектроскопии в качестве основной энергетической характеристики используются наборы молекулярных констант [1–3]. Набор ЭКВ термов является истинной характеристикой молекулы, тогда как физический смысл молекулярных констант весьма условен. Эмпирические значения констант зависят от используемой при анализе спектра теоретической модели, конкретного способа обработки измеренных волновых чисел и даже от количества используемых экспериментальных данных и их распределения по колебательным и вращательным уровням [4]. Поэтому существующие методы получения энергетических характеристик молекул из измеряемых ЭКВ спектров допускают определенный субъективизм исследователя.

Второй особенностью традиционного подхода является использование как в процессе расшифровки спектров, так и при нахождении молекулярных констант так называемых комбинационных разностей $\Delta_2(J)$, представляющих собой разности волновых чисел пар спектральных линий, имеющих общий нижний или общий верхний ЭКВ уровень. Ясно, что они равны разностям соответствующих ЭКВ термов только верхнего, $\Delta'_2(J)$, или только нижнего, $\Delta''_2(J)$, электронно-колебательных состояний. В качестве примера на рис.1 показан фрагмент вращательной структуры полосы $v'-v''$ электронного перехода $^1\Lambda^\pm-^1\Sigma^+$. Видно, что разности волновых чисел соответствующих пар линий ветвей R и P равны разностям значений ЭКВ термов с вращательными квантовыми числами $J+1$ и $J-1$.

Однако связать уровни с четными и нечетными J между собой таким образом невозможно. Согласно правилу Лапорта, электрические дипольные переходы возможны только между ЭКВ уровнями разной четности (+ и –), поэтому если пара линий имеет один общий уровень, то четности двух других уровней, разности значений термов которых и дают комбинационные разности, будут одинаковыми. В то же

¹⁾ e-mail: lavrov@pobox.spbu.ru

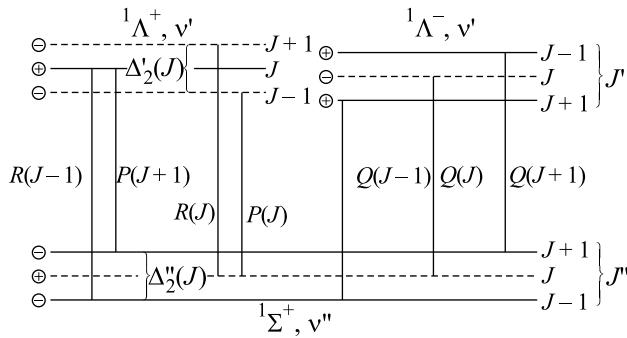


Рис.1. Диаграмма Гротриана, поясняющая фрагмент вращательной структуры полосы $^1\Lambda^\pm, v' - ^1\Sigma^+, v''$, комбинационные разности $\Delta_2''(J)$ и $\Delta_2'(J)$ и существование двух групп ЭКВ уровней (сплошные и штриховые линии), относительное расположение которых не может быть найдено из волновых чисел ЭКВ линий данной системы полос

время, соседние вращательные уровни имеют разные четности.

В результате совокупность искомых ЭКВ термов распадается на две группы, связанные оптическими переходами только с четными и только с нечетными вращательными уровнями нижнего электронного состояния (см. рис.1).²⁾ В этом и состоит известная (см. [5, 6]) проблема возникновения не связанных между собой наборов вращательных уровней с четными и нечетными J . Важно подчеркнуть невозможность нахождения их взаимного расположения на основе только принципа Ридберга–Ритца, если использовать ЭКВ спектральные линии только одной системы полос. Для решения данной проблемы приходится использовать дополнительные по отношению к принципу Ридберга–Ритца предположения [7, 8].

В-третьих, наборы молекулярных констант для каждого электронного состояния находят последовательно в несколько этапов. Сначала проводится анализ вращательной структуры каждой полосы и путем аппроксимации зависимостей $\Delta_2'(J)$ и $\Delta_2''(J)$ от J получают вращательные константы $\{B_v, D_v, \dots\}$ для каждого электронно-колебательного состояния. Зависимости этих констант от v используются для получения констант $\{B_e, \alpha_e, D_e, \dots\}$. Затем анализируются v' - и v'' -прогрессии полос и с учетом вращательных констант находят колебательные константы $\{\omega_e, \omega_{ex}, \dots\}$. Наконец, используя колебательно-вращательные константы, получают электронную составляющую T_e . Такая многоэтапность ведет к не-

оптимальности получаемого набора констант. Кроме того, при использовании комбинационных разностей $\Delta_2'(J)$ и $\Delta_2''(J)$ ошибки измерения волновых чисел обеих линий полностью переходят в ошибку получаемого значения разности термов, учитываемую дважды: сначала только для нижнего, а затем только для верхнего ЭК состояния, хотя она должна была бы делиться между ошибками верхнего и нижнего комбинирующих термов.

Принимая во внимание эти обстоятельства, в работах [4, 6] разработана методика одновременного нахождения молекулярных констант верхнего и нижнего электронных состояний системы полос. Суть дела сводится к решению переопределенной системы уравнений, связывающих термы с волновыми числами (комбинационный принцип Ридберга–Ритца), записанных для всех исследованных ЭКВ линий при подстановке в уравнения вместо ЭКВ термов рядов, содержащих искомые молекулярные константы верхнего и нижнего электронных состояний.

В работах, обобщенных в статье [5], предлагалось определять ЭКВ термы на основе комбинационного принципа путем решения переопределенной системы уравнений с помощью ЭВМ. Принципиально метод является одноступенчатым, но в силу ограниченных возможностей ЭВМ того времени приходилось ограничиваться обработкой только одной системы полос. В результате авторы не заметили, что при использовании переходов между многими электронно-колебательными состояниями в системе уравнений может появиться связь между волновыми числами и абсолютными значениями всех ЭКВ термов (см. ниже). Поэтому для нахождения относительного положения несвязанных вследствие упомянутой причины групп уровней в [5] по-прежнему использовалась полиномиальная аппроксимация зависимостей ЭКВ термов от вращательного квантового числа. Заметим, что попытка прямого нахождения ЭКВ термов в [5] с самого начала была непоследовательной. ЭКВ термы рассматривались как промежуточные параметры молекулы, а процедура их получения была лишь одним из этапов на пути от определения положения спектральных линий на фотопластинке до набора колебательно-вращательных констант различных электронных состояний. В более поздней статье [9] автор фактически отошел от своей первоначальной позиции в пользу «прямого подхода» [6].

Наличие указанных выше недостатков и трудностей практической реализации метода комбинационных разностей привело к тому, что к настоящему времени он если и используется, то только на этапе расшифровки неидентифицированного спектра, а

²⁾Заметим, что наличие линий ветвей Q ($J'' = J'$) никак не помогает, поскольку ЭКВ уровни $^1\Lambda^+, v', J'$ и $^1\Lambda^-, v', J'$ не совпадают (эффект Λ -удвоения).

затем находят наборы молекулярных констант, которые и используются в качестве основной энергетической характеристики двухатомных молекул [2, 10]. Исключением являются ЭКВ термы легчайших молекул H_2 [7] и D_2 [8], которые получены с помощью совместного использования комбинационных разностей и молекулярных констант.

Цель настоящей работы состояла в разработке метода определения оптимального набора ЭКВ термов из измеренных волновых чисел ЭКВ спектральных линий, не требующего каких-либо предположений о свойствах молекулы, но основанного только на принципе Ридберга–Ритца, справедливость и общность которого не вызывает сомнений.

Основная идея нового метода состоит в том, что при совместном использовании экспериментальных данных для всех систем полос в системе уравнений, связывающих волновые числа с термами согласно принципу Ридберга–Ритца, содержится информация об абсолютных значениях всех ЭКВ термов. К сожалению, мы не можем доказать справедливость этого утверждения в общем виде, поэтому покажем существование такой связи на конкретном примере,

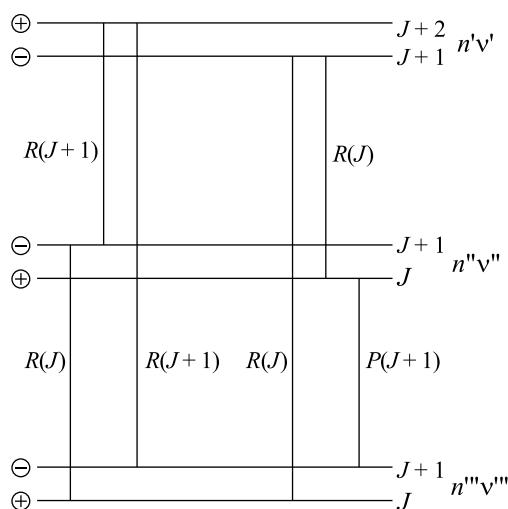


Рис.2. Диаграмма Гротриана, поясняющая возможность определения разности значений двух соседних вращательных термов при использовании комбинационных разностей, составленных из волновых чисел троек ЭКВ спектральных линий ветвей R и P , возникающих при переходах между синглетными состояниями гетероядерной молекулы. n' , n'' , n''' – обозначения электронных состояний, v' , v'' , v''' – колебательные квантовые числа, J – вращательное квантовое число полного углового момента

илюстрируемом рис.2. Из него видно, что если имеется возможность использовать экспериментальные

данные об ЭКВ линиях, попарно связывающих три и более электронно-колебательных состояния, то можно построить комбинационные разности для троек, а не для пар ЭКВ спектральных линий, как это делается при традиционном подходе к проблеме [1]. В частности, показанные на рис.2 тройки спектральных линий ветвей R и P дают возможность определить разности значений двух соседних вращательных термов нижнего электронно-колебательного состояния. Таким образом, упомянутая выше проблема возникновения не связанных между собой наборов уровней с четными и нечетными значениями вращательного квантового числа J исчезает.

Предлагаемый метод основан на минимизации взвешенного среднеквадратичного отклонения значений волновых чисел, вычисляемых с помощью принципа Ридберга–Ритца, от измеренных волновых чисел достаточно большого количества ЭКВ спектральных линий различных систем полос варьированием искомых значений ЭКВ термов. Если ошибки измерения волновых чисел носят случайный характер и отклонения имеют нормальное распределение, получаемое решение соответствует принципу максимального правдоподобия [11]. В силу линейности используемых уравнений эта оптимизационная задача сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений.

Из сказанного ясно, что новый метод отличается от существующих тем, что он: 1) не требует никаких предположений о строении молекулы; 2) не нуждается в применении промежуточных параметров, таких как молекулярные константы в традиционных методах [1, 4, 6, 9]; 3) позволяет в рамках одноступенчатой оптимизационной процедуры использовать все имеющиеся в наличии экспериментальные данные, полученные для разных систем полос, разными авторами и в разных работах; 4) дает возможность в интерактивном режиме проводить рациональную селекцию экспериментальных данных и исключать промахи, исправлять ошибки в идентификации ЭКВ линий и анализировать взаимную согласованность различных наборов данных; 5) позволяет проводить независимую оценку распределения экспериментальных ошибок; 6) позволяет получить не только оптимальные значения ЭКВ термов, но и погрешности их определения, обусловленные только объемом и качеством имеющихся экспериментальных данных.

Необходимым условием для применения данного метода является предварительная идентификация линий ЭКВ спектра, то есть нахождение соответствия наблюдаемых ЭКВ линий и конкретных ЭКВ переходов. Для этой цели сохраняется необходимость

использования стандартных методов анализа молекулярных спектров, поэтому предлагаемый метод является дополнительным по отношению к традиционным. Однако появление нового метода в силу его объективности делает всякую расшифровку ЭКВ спектра только предварительной до тех пор, пока она не будет подтверждена тем, что использование данного метода дает значения ЭКВ термов, не входящие в противоречие с принципом Ридберга–Ритца.

Отметим интересную особенность данного метода, существенно отличающую его от методов, использующих молекулярные константы. Она касается ситуации, когда уже после проведения анализа спектра и получения окончательного результата в виде набора ЭКВ термов или набора молекулярных констант некоторого электронного состояния появится новая работа, в которой будут измерены волновые числа спектральных линий, идущих с более высоких колебательных или более высоких вращательных уровней³⁾. Такое расширение объема экспериментального материала не изменит значения ЭКВ термов, полученных ранее с помощью предлагаемого в настоящей работе метода, а лишь добавит новые, ранее не известные термы. При возникновении той же ситуации в традиционных методах потребуется заново пересчитывать весь набор молекулярных констант.

На рис.2 для простоты изложения рассматривался случай синглетных термов гетероядерной молекулы. Понятно, что в случае мультиплетных термов все изложенное остается справедливым, за исключением того, что в классификацию самих термов добавится еще одно квантовое число, и для радиационных переходов появятся соответствующие правила отбора. Сложность возникает только при отсутствии исследованных переходов между термами разной мультиплетности – в этом случае соответствующие наборы термов станут несвязанными, то есть будут иметь различные начала отсчета.

В случае гомоядерных молекул возникает принципиальная проблема, связанная с тем, что вращательные уровни с разной четностью имеют разную симметрию относительно перестановки ядер. Переходы между состояниями различной ядерной симметрии запрещены, поэтому совокупность ЭКВ термов распадается на две не связанные между собой части (например, уровни орто- и параводорода). Если найти разность между хотя бы двумя термами

различной симметрии не удается экспериментально, то в этом случае остается необходимость использования каких-либо дополнительных предположений, подобных примененным в работах [5, 8].

На первый взгляд, недостатком предлагаемого метода является относительно большой объем выходных данных (сотни – тысячи значений ЭКВ термов вместо десятков – сотен молекулярных констант при традиционном подходе к проблеме). Однако вряд ли это можно считать существенным по двум причинам. Во-первых, очевидно, что количество находимых значений ЭКВ термов в любом случае не превосходит (а обычно в несколько раз меньше) количества использованных волновых чисел спектральных линий, таблицы которых, как правило, публикуются в оригинальных статьях. Во-вторых, при современном уровне вычислительной техники, баз данных и сетей ни хранение, ни передача, ни обработка подобных объемов информации не вызывают каких-либо сложностей. В то же время, выходные данные нового метода несут всю доступную информацию об ЭКВ термах, и любое сокращение объема приведет к потере той или иной ее части.

Настоящий метод был применен для нахождения ЭКВ термов всех исследованных экспериментально к настоящему времени синглетных электронных состояний изотопомера $^{11}\text{B}^1\text{H}$ молекулы гидрида бора, а именно: $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$, $C'^1\Delta$, $B^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$, $D^1\Pi$, $E^1\Sigma^+$, $F^1\Sigma^+$, $G^1\Pi$, $H^1\Delta$, $I^1\Sigma^+$, $J^1\Sigma^+$. Были использованы все известные авторам экспериментальные данные о волновых числах ЭКВ спектральных линий, принадлежащих 15 системам полос, полученные в 10 различных работах [12–21]. Анализ данных показал, что результаты различных работ находятся в достаточно хорошем согласии друг с другом, за исключением ранних работ [12] и [14], в которых обнаружились систематические ошибки порядка $0.05 \div 0.10 \text{ см}^{-1}$. Все данные этих двух работ были исключены из дальнейшего рассмотрения. Из оставшихся 1410 волновых чисел 32 данные были исключены как ошибочные по “правилу 3 σ ”. В результате были найдены 529 значений ЭКВ термов 12 электронных состояний молекулы BH. Значения ЭКВ термов с погрешностями представлены в [22], а подробное описание этого опыта применения метода выходит за рамки настоящей статьи.

В заключение следует подчеркнуть, что новый метод позволяет получить эмпирический набор значений ЭКВ термов, не связанный с какими-либо представлениями о строении молекулы и являющийся оптимальным (а значит, и наилучшим из возможных) как с точки зрения принципа максимального правдо-

³⁾Здесь предполагается, что линии, идущие с более низких уровней, ранее были измерены с достаточно высокой точностью. Понятно, что если в новой работе будет доказано, что в предыдущих были допущены ошибки, пересчету подлежат как молекулярные константы, так и ЭКВ термы.

подобия, так и в отношении имеющегося экспериментального материала. Получаемые значения термов и их погрешности целиком определяются количеством имеющихся экспериментальных данных и точностью измерений. Поэтому найденные значения ЭКВ термов можно считать вторичными экспериментальными данными.

По возможности наиболее точное экспериментальное определение спектра собственных значений энергии двухатомных молекул (набора ЭКВ термов) представляет интерес как с точки зрения квантовой механики молекулы (построение модельных гамильтонианов, возможность прямого сравнения с экспериментом результатов *ab initio*-расчетов и пр.⁴⁾), так и в спектроскопии горячих газов и плазмы для сравнения наблюдавших спектров с синтезируемыми на основе тех или иных моделей физических процессов возбуждения и дезактивации ЭКВ уровней.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 03-03-32805).

1. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. 1, Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1959.
2. K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. V. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co, New York, 1979; Mir, Moscow, 1984.
3. <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
4. Б. П. Лавров, В. П. Просихин, В. И. Устимов, Изв. вузов СССР, **29**, № 2, 66 (1986).
5. N. Åslund, Arkiv Fysik. **30**, № 25, 377 (1965).
6. D. L. Albritton, W. J. Harrop, A. L. Schmeltekopf et al., J. Mol. Spectr. **46**, 67 (1973).
7. G. H. Dieke, J. Mol. Spectr. **2**, 494 (1958).
8. R. S. Freund, J. A. Schiavone, and H. M. Crosswhite, J. Phys. Chem. Ref. Data. **14**, 235 (1985).
9. N. Åslund, J. Mol. Spectr. **50**, 424 (1974).
10. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, М.: Атомиздат, 1980.
11. Д. Худсон, *Статистика для физиков*, М.: Мир, 1970.
12. W. Lochte-Holtgreven and E. S. van der Vleugel, ZS. f. Phys. **70**, 188 (1931).
13. S. F. Thunberg, ZS. f. Phys. **100**, 471 (1936).
14. G. M. Almy and R. B. Horsfall, Phys. Rev. **51**, 491 (1937).
15. A. E. Douglas, Canad. J. Res. **A**, Sec. **A**, 27 (1941).
16. S. H. Bauer, G. Herzberg, and J. W. Johns J. Mol. Spectr. **13**, 256 (1964).
17. J. W. Johns, F. A. Grimm, and R. F. Porter, J. Mol. Spectr. **22**, 435 (1967).
18. J. W. Johns and D. W. Lepard, J. Mol. Spectr. **55**, 374 (1975).
19. F. S. Pianalto, L. C. O'Brien, P. C. Keller, and P. F. Bernath, J. Mol. Spectr. **129**, 348 (1988).
20. W. T. M. L. Fernando and P. P. Bernath, J. Mol. Spectr. **145**, 329 (1991).
21. J. Clark, M. Konopka, L.-M. Zhang, and E. R. Grant, Chem. Phys. Lett. **340**, 45 (2001).
22. B. P. Lavrov and M. S. Ryazanov, physics/0504044 at <http://arXiv.org>.
23. А. И. Драчёв, Б. П. Лавров, В. П. Просихин, В. И. Устимов, Хим. физика. **4**, 1011 (1985).

⁴⁾ В настоящее время результаты *ab initio*-расчетов обычно сравниваются с найденными полумпирически потенциальными кривыми либо с отдельными молекулярными константами, в основном, с T_e , ω_e и B_e . Принимая во внимание субъективность методов полумпирического определения потенциальных кривых [23] и условность молекулярных констант [4], такие сравнения нельзя признать ни прямыми, ни полными.