

# BS 分子 $\alpha$ 带系 $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ 及 $\gamma$ 带系 $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ 弗兰克-康登因子的计算\*

张中明 熊 焯 林理忠

(云南大学物理系, 昆明 650091)

**摘 要** 在双原子分子核运动的薛定谔方程中, 计入分子的振转相互作用项, 在 Morse 势近似下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。本文用该波函数编程计算了 BS 分子  $\alpha$  带系  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  及  $\gamma$  带系  $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  弗兰克-康登(Franck-Condon) 因子(简称 F-C 因子)。计算中转动量子数的取值由  $J = 0$  至  $J = 200$ , 其结果适用于低温、高温和强激波条件。

**关键词** 薛定谔方程, 振转相互作用项, 弗兰克-康登因子。

## 1 引 言

BS 分子是航天飞行器头部耐热材料 BN 在高温空气中烧蚀的产物之一<sup>[1]</sup>。BS 分子在高温条件下会发生光辐射, 产生  $\alpha$  光谱带系  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  及  $\gamma$  光谱带系  $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ 。在分子光谱带系的跃迁几率、辐射强度等光谱参量的计算公式<sup>[2]</sup>中都包含有 F-C 因子, 可以说, F-C 因子与分子带系的辐射问题研究直接相关。要研究上述烧蚀产物 BS 分子在高温空气中的辐射特性, 例如要从理论上计算辐射强度等参量时, 必须先计算出分子带系的 F-C 因子。因此, 双原子分子带系的 F-C 因子在天体物理、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, 在波动方程中都忽略了势能中的振-转相互作用项<sup>[2, 3]</sup>, 相当于不考虑温度对分子转动的影响。为了适应高温情况下转动自由度的计入, 在核运动的薛定谔方程中计入分子的振-转相互作用项, 在 Morse 势近似下<sup>[4]</sup>, 导出既与振动量子数有关, 又与转动量子数有关的双原子分子波函数。根据所得的波函数, 本文用自编的通用软件在微机上算出了适用于低、高温和马赫数大于 24 的强激波条件的分子带系 F-C 因子。计算中转动量子数的取值均达 200 以上, 所需光谱数据均来自文献 [5]。计算结果很好。本文报道 BS 分子  $\alpha$  带系  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  和  $\gamma$  带系  $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  的计算结果。

## 2 计算方法

在分子光谱学中, 分子电子光带的跃迁矩为<sup>[2]</sup>

\* 云南省科委应用基础研究基金资助项目。

收稿日期: 1997-01-29; 收到修改稿日期: 1997-06-23

$$R = \overline{R_e} \int \Psi'_{v'j'} \Psi''_{v''j''} dr \quad (1)$$

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  $\int \Psi'_{v'j'} \Psi''_{v''j''} dr$  的平方就称为 F-C 因子, 即

$$q = \left[ \int \Psi'_{v'j'} \Psi''_{v''j''} dr \right]^2 \quad (2)$$

从计算谱带强度的公式看出<sup>[2]</sup>

$$I = \frac{64}{3} \pi^4 c N_{v'} v^4 \overline{R_e}^2 \left[ \int \Psi'_{v'j'} \Psi''_{v''j''} dr \right]^2 \quad (3)$$

式中  $N_{v'}$  为带系所涉及的上电子态  $V'$  振动能级的分子数,  $v$  为带系的波数, 振转波函数  $\Psi_{v'j'}(r) = rR(r)$  由有关双原子分子的核运动的薛定谔方程求出<sup>[4]</sup>

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dR}{dr} \right] + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left[ E - U(r) - \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2\mu r^2} \right] R = 0 \quad (4)$$

式中  $U(r)$  为包含振动能部分的电子态能量函数, 在过去的计算中曾把它近似取为谐振子势函数形式。以往计算 F-C 因子时<sup>[3]</sup>, 在用(4)式求解波函数的过程中, 取  $J = 0$ , 即忽略了振转相互作用项  $[J(J+1)h^2/8\pi^2\mu r^2]$ , 得出的波函数  $\Psi_r(r)$  只与振动量子数有关, 而与转动量子数无关。计算结果仅适用于低温情况。根据转动态的量子分布特性, 处于热平衡状态的气体温度  $T$  与最强转动谱线相应的最可几转动量子数  $J_{\max}$  之间存在如下的关系<sup>[2]</sup>

$$J_{\max} = 0.5896 \sqrt{T/B_e} - (1/2) \quad (5)$$

式中  $B_e$  为分子的转动常数。由(5)式可知, 当温度升高时, 最强转动线向紫向发展, 相应的分子转动量子数  $J$  也将远远大于 0。此时, 在求解方程(4)以得到振转波函数的过程中, 必须计入振-转相互作用项。为了求解方程(4), 必须先确定势函数  $U(r)$  的具体形式。按照分子电子态势能曲线的特点, 本文把  $U(r)$  取为 Morse 振子势函数形式<sup>[4]</sup>

$$U(r) = D_e(1-y)^2, \quad y = e^{-\beta(r-r_e)} \quad (6)$$

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,  $\beta$  为一参数。把(6)式代入(4)式, 并作变数  $r$  到  $y$ ,  $R$  到  $\Psi_{v'j'}(r) = rR(r)$  的变换, 得波函数  $\Psi_{v'j'}(r)$  所满足的薛定谔方程为

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left[ y \frac{d\Psi_{v'j'}}{dy} \right] + \frac{8\pi^2\mu}{\beta^2 h^2} \left[ \frac{E - D_e}{y^2} + \frac{2D_e}{y} - D_e - A \left[ \frac{r_e}{r} \right]^2 \frac{1}{y^2} \right] \Psi_{v'j'} = 0 \quad (7)$$

$$A = (h^2/8\pi^2\mu r_e^2) J(J+1) = B_e J(J+1)$$

将(7)式中的  $(r_e/r)^2$  展为级数形式, 并根据波函数的边界条件, 可求得方程(7)之解, 即用以计算考虑转动因素时的 F-C 因子的振转波函数为

$$\Psi_{v'j'}(r) = N_{v'j'} e^{-Z/2} z^{b/2} F(-V; b+1; Z) \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{式中} \quad Z &= 2d \exp[-\beta(r-r_0)], & r_0 &= r_e(1+\alpha), & \alpha &= 4AB_e/\omega^2, \\ N_{v'j'}^2 &= \beta \left[ \frac{V+b}{V} \right] / \Gamma(b), & A &= B_e J(J+1), & d^2 &= \frac{D \exp(-2\alpha\beta r_e) + C_2}{\omega x_e}, \\ D &= \frac{\omega^2}{4\omega x_e}, & b &= \frac{2D \exp(-\alpha\beta r_e) - C_1}{d\omega x_e} - 2V - 1, \end{aligned}$$

$$C_1 = \frac{A}{\beta r_0(1+\alpha)^2} \left[ 4 - \frac{6}{\beta r_0} \right], \quad \beta = \sqrt{\left[ \frac{8\pi^2\mu c \omega x_e}{h N_A} \right]} = 0.243559 \sqrt{\mu \omega x_e}$$

$$C_2 = \frac{A}{\beta r_0(1+\alpha)^2} \left[ \frac{3}{\beta r_0} - 1 \right], \quad r_e = \sqrt{\left[ \frac{h N_A}{8\pi^2\mu c B_e} \right]} = \left[ 0.243559 \sqrt{B_e \mu} \right]^{-1}$$

式中  $\omega$ 、 $\omega x_e$  和  $B_e$  是通常的光谱常数, 并以  $\text{cm}^{-1}$  为单位;  $\mu$  为分子的约化质量, 用原子单位表示。

BS 分子电子态的以上常数取自文献[5]。(8)式中的  $F(-V; b+1; Z)$  为合流超几何函数

$$F(-V; b+1; Z) = 1 - \frac{V}{b+1} \frac{Z}{1} + \frac{V(V-1)}{(b+1)(b+2)} \frac{Z^2}{2!} - \frac{V(V-1)(V-2)}{(b+1)(b+2)(b+3)} \frac{Z^3}{3!} + \dots + (-1)^V \frac{Z^V}{(b+1)(b+2) \dots (b+V)} \quad (9)$$

利用振-转波函数(8)式及相关各式,根据(2)式,即可编程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 BS 分子  $\alpha$  带系  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  的(2, 1)、(0, 2)、(0, 3)、(3, 0)等各光带的 F-C 因子,以及  $\gamma$  带系  $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  (0, 0)、(0, 1)、(1, 0)、(0, 2)、(2, 0)等各光带的 F-C 因子,如表 1 和表 2 所列。因  $\Delta J = \pm 1$  的结果与  $\Delta J = 0$ ( $Q$  支)的差别不大,故计算中取  $J' = J'' = J$  的  $Q$  支。以往 Reddy 等人<sup>[6]</sup>曾报道过  $N_2$  分子  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_g^+$  带系  $J = 0$  时(0, 0)光带的 F-C 因子,为  $q = 0.339$ ;用本文的程序计算的结果是  $q = 0.341$ 。两者基本一致。从表中也可以看出, F-C 因子的计算结果满足振动总和规则,即  $J, V'$  一定时  $\sum_{V''=0}^{\infty} q = 1$ , 或  $J, V''$  一定时  $\sum_{V'=0}^{\infty} q = 1$ , 如表 2 所列,对应于  $V' = 0, J = 0, V'' = 0, 1, 2$  的三个值之和小于 1, 等等。以上说明本文的计算结果满足了理论上的要求。

Table 1. The Franck-Condon factors of the  $\alpha$  band system  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  of BS molecule ( $\nu_{00} = 16002.2 \text{ cm}^{-1}$  for the band system)

band ( $V', V''$ )	$J$	$q$	band ( $V', V''$ )	$J$	$q$
(0, 2)	0	$9.234 \times 10^{-2}$	(2, 1)	0	$1.412 \times 10^{-1}$
749.38 nm	20	$9.062 \times 10^{-2}$	625.81 nm	20	$1.376 \times 10^{-1}$
	40	$8.690 \times 10^{-2}$		40	$1.359 \times 10^{-1}$
	60	$8.037 \times 10^{-2}$		60	$1.275 \times 10^{-1}$
	80	$7.340 \times 10^{-2}$		80	$1.274 \times 10^{-1}$
	100	$6.111 \times 10^{-2}$		100	$1.157 \times 10^{-1}$
	120	$4.883 \times 10^{-2}$		120	$9.852 \times 10^{-2}$
	140	$3.890 \times 10^{-2}$		140	$8.622 \times 10^{-2}$
	160	$2.744 \times 10^{-2}$		160	$6.648 \times 10^{-2}$
	180	$1.838 \times 10^{-2}$		180	$4.632 \times 10^{-2}$
	200	$1.103 \times 10^{-2}$		200	$2.977 \times 10^{-2}$
(0, 3)	0	$4.587 \times 10^{-2}$	(3, 0)	0	$3.971 \times 10^{-2}$
819.56 nm	20	$3.007 \times 10^{-2}$	559.49 nm	20	$1.722 \times 10^{-2}$
	40	$4.991 \times 10^{-2}$		40	$1.221 \times 10^{-2}$
	60	$3.307 \times 10^{-2}$		60	$2.596 \times 10^{-2}$
	80	$2.506 \times 10^{-2}$		80	$2.141 \times 10^{-2}$
	100	$3.981 \times 10^{-2}$		100	$3.151 \times 10^{-2}$
	120	$4.482 \times 10^{-2}$		120	$5.258 \times 10^{-2}$
	140	$1.796 \times 10^{-2}$		140	$9.328 \times 10^{-3}$
	160	$1.364 \times 10^{-2}$		160	$1.041 \times 10^{-2}$
	180	$9.681 \times 10^{-3}$		180	$7.437 \times 10^{-3}$
	200	$7.844 \times 10^{-3}$		200	$6.425 \times 10^{-3}$

Table 2. The Franck-Condon factors of the  $\gamma$  band system  $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  of BS molecule ( $\nu_{00} = 38897.28 \text{ cm}^{-1}$  for the band system)

band ( $V', V''$ )	$J$	$q$	band ( $V', V''$ )	$J$	$q$
(0, 0)	0	$2.846 \times 10^{-1}$	(0, 1)	0	$3.660 \times 10^{-1}$
257.75 nm	20	$2.815 \times 10^{-1}$	265.76 nm	20	$3.652 \times 10^{-1}$
	40	$2.725 \times 10^{-1}$		40	$3.629 \times 10^{-1}$
	60	$2.577 \times 10^{-1}$		60	$3.585 \times 10^{-1}$
	80	$2.375 \times 10^{-1}$		80	$3.509 \times 10^{-1}$
	100	$2.120 \times 10^{-1}$		100	$3.388 \times 10^{-1}$
	120	$1.821 \times 10^{-1}$		120	$3.206 \times 10^{-1}$
	140	$1.487 \times 10^{-1}$		140	$2.941 \times 10^{-1}$
	160	$1.133 \times 10^{-1}$		160	$2.573 \times 10^{-1}$
	180	$7.830 \times 10^{-2}$		180	$2.093 \times 10^{-1}$
	200	$4.659 \times 10^{-2}$		200	$1.510 \times 10^{-1}$
(0, 2)	0	$2.249 \times 10^{-1}$	(1, 0)	0	$3.377 \times 10^{-1}$
273.21 nm	20	$2.379 \times 10^{-1}$	251.24 nm	20	$3.368 \times 10^{-1}$
	40	$2.353 \times 10^{-1}$		40	$3.338 \times 10^{-1}$
	60	$2.418 \times 10^{-1}$		60	$3.283 \times 10^{-1}$
	80	$2.442 \times 10^{-1}$		80	$3.194 \times 10^{-1}$
	100	$2.583 \times 10^{-1}$		100	$3.059 \times 10^{-1}$
	120	$2.597 \times 10^{-1}$		120	$2.863 \times 10^{-1}$
	140	$2.878 \times 10^{-1}$		140	$2.590 \times 10^{-1}$
	160	$2.820 \times 10^{-1}$		160	$2.226 \times 10^{-1}$
	180	$2.675 \times 10^{-1}$		180	$1.768 \times 10^{-1}$
	200	$2.363 \times 10^{-1}$		200	$1.235 \times 10^{-1}$
(2, 0)	0	$2.159 \times 10^{-1}$	(2, 0)	120	$2.479 \times 10^{-1}$
245.88 nm	20	$2.265 \times 10^{-1}$	245.88 nm	140	$2.474 \times 10^{-1}$
	40	$2.271 \times 10^{-1}$		160	$2.384 \times 10^{-1}$
	60	$2.251 \times 10^{-1}$		180	$2.162 \times 10^{-1}$
	80	$2.338 \times 10^{-1}$		200	$1.815 \times 10^{-1}$
	100	$2.371 \times 10^{-1}$			

到目前为止,关于BS分子 $\alpha$ 带系及 $\gamma$ 带系各光带的强弱,尚未见实验报道。但关于 $B_2$ 分子 $A^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 带系各光带,如(0, 0)、(1, 0)、(1, 1)、(2, 2)等光带的强弱, Pearse 和 Gaydon<sup>[7]</sup>曾报道了实验结果,分别为 $I(0, 0) = 10, I(1, 1) = 8, I(2, 2) = 5, I(1, 0) = 3$ 。最近,作者计算了 $B_2$ 分子上述带系各光带的F-C因子<sup>[8]</sup>,结果发现各光带F-C因子的大小关系也满足 $q(0, 0) > q(1, 1) > q(2, 2) > q(1, 0)$ 。这说明用本文的计算方法与计算程序给出的F-C因子确定能与实验相吻合,同时也间接说明了本文有关BS分子的计算结果对光谱实验工作具有重要的指导作用。

BS分子三个电子态 $C^2\Pi, A^2\Pi$ 和 $X^2\Sigma^+$ 的转动常数 $B_e$ 分别为0.70、0.62和0.80 $\text{cm}^{-1}$ 。由(5)式可知,本文取 $J = 200$ 的计算结果已适用于50000 $^\circ\text{C}$ 以上的高温情况,当然也适用于马赫数大于24的强激波条件<sup>[9]</sup>。另外,由表可知,各光带中 $J = 0$ 的F-C因子和 $J > 0$ 的F-C因子有差异,并且随着 $J$ 取值的增大,这种差异越来越大。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。

### 参 考 文 献

- [1] 曾学军. BN 粉尘在高温空气中的烧蚀产物及辐射特性. 云南大学 1987 年硕士论文
- [2] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*,  $\bar{\nu}$ . *Spectra of Diatomic Molecules*. New York, Van Nostarand Co., 1950: 203
- [3] D. R. Childs. Vibrational wave function and Franck-Condon Factors of various bands system. *JQS&RT*, 1964, 4(2): 283~ 290
- [4] 吴大猷. 理论物理(第六册). 北京: 科学出版社, 1984: 472
- [5] K. P. Huber, G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*,  $\bar{\nu}$ . *Constants of Diatomic Molecules*. New York, Van Nostrand Reinhold Co., 1979: 110~ 112
- [6] R. R. Reddy, P. S. Rao, T. V. R. Rao. The effect of high rotational quantum numbers on Franck-Condon factors. *JQS&RT*, 1982, 27(1): 103~ 105
- [7] R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon. *The Identification of Molecular Spectra*, Third Edition. London, The Whitefriars Press, 1963: 69
- [8] 张中明, 熊 焯.  $B_2$  分子  $A^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  带系 Franck-Condon 因子计算. 原子与分子物理学报, 1997, 14(2): 222~ 225
- [9] 熊 焯, 汤圭尧, 王建新等. 双膜激波管研制报告. 云南大学学报, 1984, 6(4): 33~ 46

## The Calculation for Franck-Condon Factors of the $\alpha$ Band System $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ and the $\gamma$ Band System $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ of BS Molecule

Zhang Zhongming Xiong Ye Lin Lizhong

(Department of Physics, Yunnan University, Kunming 650091)

(Received 29 January 1997; revised 23 June 1997)

**Abstract** From the nuclear Schrödinger equation of a diatomic molecule with the vibration-rotation interaction term involved in, under the Morse potential approximation, we derived the wavefunction relevant not only with vibrational quantum number, but also with rotational one. The Franck-Condon factors of the  $\alpha$  band system  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  and the  $\gamma$  band system  $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  of BS molecule are calculated by using the derived wavefunction. In the calculation, the rotational quantum number  $J$  takes values from  $J = 0$  up to  $J = 200$ . The results fit for low or high temperature condition and also the condition of strong shock wave.

**Key words** Schrödinger equation, vibration-rotation interaction term, Franck-Condon factors.