

**РАСЧЕТ РАДИАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА
(2)²Σ⁺–X²Σ⁺ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ NaK⁺ И NaCs⁺**

А. Д. Смирнов

УДК 539.194

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана,
105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, Россия; e-mail: adsmir@mail.ru

(Поступила 1 августа 2017)

Проведен расчет коэффициентов Эйнштейна спонтанного испускания, сил осциллятора поглощения, факторов Франка—Кондона, волновых чисел электронно-колебательных переходов в системах полос (2)²Σ⁺–X²Σ⁺ молекулярных ионов NaK⁺ (0 ≤ v' ≤ 14, 0 ≤ v'' ≤ 100) и NaCs⁺ (0 ≤ v' ≤ 14, 0 ≤ v'' ≤ 69) и радиационных времен жизни возбужденных электронных состояний. Расчеты проведены с использованием потенциальных кривых Гульберта—Гиришфельдера для основных и возбужденных электронных состояний, построенных с помощью литературных данных расчетов *ab initio*. Необходимые для расчета радиационных параметров колебательные энергии и соответствующие волновые функции найдены в результате численного решения уравнения Шрёдингера.

Ключевые слова: коэффициент Эйнштейна, сила осциллятора, фактор Франка—Кондона, радиационное время жизни возбужденного состояния.

The following radiative parameters are calculated: Einstein coefficients of spontaneous radiation, oscillator strengths for absorption, Frank-Condon factors, wavenumbers of electronic-vibrational transitions in the electronic bands (2)²Σ⁺–X²Σ⁺ of molecular ions NaK⁺ (0 ≤ v' ≤ 14, 0 ≤ v'' ≤ 100), NaCs⁺ (0 ≤ v' ≤ 14, 0 ≤ v'' ≤ 69), and also radiative lifetimes of the excited electronic states. Calculations are carried out with the use of Hulbert–Hirschfelder potential curves for the basic and excited electronic states constructed by means of the literature *ab initio* calculation data. The vibrational energies and the wave functions necessary for the calculation of the radiative parameters are found as a result of numerically solving the Schrödinger equation.

Keywords: Einstein coefficients, oscillator strength, Franck–Condon factors, radiative lifetime of the excited state.

Введение. За последние годы значительно выросло число экспериментальных и теоретических публикаций, связанных с получением гомо- и гетероядерных двухатомных молекул щелочных металлов в основных и возбужденных электронных состояниях при использовании спектральной методики фотоассоциации холодных атомов [1—3]. Актуальность этих исследований определяется необходимостью изучения динамики столкновения холодных частиц и проведением химических реакций при низких температурах. Для синтеза молекул щелочных металлов необходимы надежные данные о радиационных параметрах и временах жизни.

В работах [4—9] рассчитаны радиационные параметры для гомоядерных двухатомных молекул щелочных металлов и их катионов: Li₂, Na₂, K₂, Rb₂, Cs₂, Li₂⁺, Na₂⁺, K₂⁺, в [10—14] — для гетероядерных двухатомных молекул NaK, NaRb, NaCs, KRb, NaLi, LiCs, RbCs, KLi. Необходимые для расчетов радиационных параметров волновые функции и колебательные энергии молекул рассчитаны на основе полуэмпирических потенциальных кривых. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными показало эффективность метода расчета. В настоящей работе рассчитаны радиацион-

CALCULATION OF THE RADIATIVE PARAMETERS FOR THE (2)²Σ⁺–X²Σ⁺ ELECTRONIC TRANSITION OF THE MOLECULAR IONS NaK⁺ AND NaCs⁺

A. D. Smirnov (N. E. Bauman Moscow State Technical University, 5 2nd Baumanskaya Str., Moscow, 105005, Russia; e-mail: adsmir@mail.ru)

ные параметры для электронного перехода $(2)^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^2$ молекулярных ионов NaK^+ и NaCs^+ , для которых экспериментальные данные отсутствуют. Теоретически с использованием квантово-химических методов на основе псевдопотенциалов эти молекулярные ионы изучены в работах [15, 16], где рассчитаны колебательные и вращательные молекулярные постоянные, необходимые для построения потенциальных кривых основного и возбужденного состояний электронного перехода $(2)^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$.

Построение потенциальных кривых. Для аппроксимации потенциальных кривых основного и возбужденного электронных состояний молекулярных ионов использована пятипараметрическая потенциальная функция Гульберта—Гиршфельдера [17]:

$$U(R) = D_e[(1 - \exp(-\rho q))^2 + B\rho^3 q^3 \exp(-2\rho q(1 + C\rho q))], \quad (1)$$

где $\rho = \omega_e/2B_e(B_e D_e)^{1/2}$, \AA^{-1} ; D_e — энергия диссоциации молекулы, см^{-1} ; ω_e — частота колебания молекулы, см^{-1} ; B_e — вращательная постоянная молекулы, см^{-1} ; $q = R - R_e$, R_e — равновесное межъядерное расстояние, R в \AA ; B , C — параметры потенциальной функции Гульберта—Гиршфельдера.

Параметры потенциальных функций Гульберта—Гиршфельдера для основных и возбужденных электронных состояний NaK^+ и NaCs^+ приведены в табл. 1. Для расчета потенциальных кривых NaK^+ и NaCs^+ использованы колебательные и вращательные молекулярные постоянные из работ [15, 16]. На рис. 1 приведены рассчитанные потенциальные кривые для основных и возбужденных состояний.

Т а б л и ц а 1. Параметры пятипараметрической потенциальной функции Гульберта—Гиршфельдера для основных и возбужденных электронных состояний молекулярных ионов NaK^+ и NaCs^+

Параметр	NaK^+		NaCs^+	
	$-X^2\Sigma^+$	$(2)^2\Sigma^+$	$X^2\Sigma^+$	$(2)^2\Sigma^+$
$D_e, \text{см}^{-1}$	4442	742	2979	1262
$R_e, \text{\AA}^{-1}$	4.0997	7.3055	4.5033	7.1174
B	2.0000	2.0022	2.0803	2.0003
C	0.00003	0.00179	0.06645	0.00016
$\rho, \text{\AA}^{-1}$	0.633	0.555	0.674	0.516
$T_e', \text{см}^{-1}$	0	10142	0	11758

П р и м е ч а н и е. Параметры потенциальных функций Гульберта—Гиршфельдера рассчитаны по соотношениям, приведенным в [17], с использованием молекулярных постоянных [15, 16]; T_e' — электронная энергия возбужденного состояния относительно основного электронного состояния при $R = R_e$.

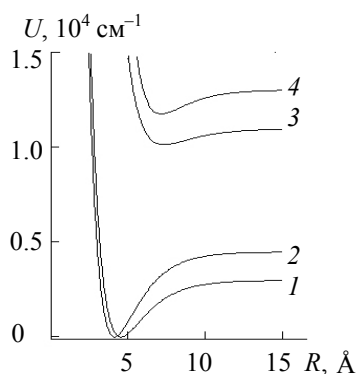


Рис. 1. Потенциальные кривые для основного ($X^2\Sigma^+$) (1, 2) и возбужденного ($(2)^2\Sigma^+$) (3, 4) электронных состояний NaK^+ (2, 3) и NaCs^+ (1, 4)

На основе построенных потенциальных кривых рассчитаны колебательные энергии, вращательные и центробежные спектроскопические постоянные. Колебательное волновое уравнение Шрёдингера имеет вид:

$$d^2\psi_v(R)/dR^2 + 8\pi^2\mu/h^2[E_v - U(R)]\psi_v(R) = 0. \quad (2)$$

где h — постоянная Планка; μ — масса ядер молекулы.

Уравнение (2) не имеет точного аналитического решения для потенциальной функции Гульберта—Гиршфельдера. Приближенное решение уравнения осуществлено методом Нумерова—Кулея [18], в котором волновое уравнение (2) заменяется трехточечным разностным уравнением Нумерова

$$Y_{i+1} + Y_{i-1} - 2Y_i = r_h^2(U_i - E_v)\psi_i, \quad (3)$$

где $Y_i = [1 - (U - E_v)r_h^2/12]\psi_i$; r_h — шаг интегрирования; $\psi_i = \psi(R)$; $U_i = U(R)$.

С пробным значением колебательной энергии E_v и шагом r_h проводится интегрирование по соотношению (3) от двух граничных точек интервала интегрирования до точки внутри интервала, в которой сравниваются два решения, затем находится поправка к пробному значению E_v и с помощью итерационно-вариационной процедуры решение находится относительно колебательной энергии E_v и волновой функции ψ_v . Численное решение уравнения Шрёдингера выполнено в интервале межъядерного расстояния 1.0—15.0 Å с шагом интегрирования $r_h = 0.0005$ Å. Расчет колебательных энергий проведен до высоких значений колебательных квантовых чисел. Для основных электронных состояний $v_{\max}(\text{NaK}^+) = 100$, энергия максимально рассчитанного колебательного уровня составляет 94 % энергии диссоциации $v_{\max}(\text{NaCs}^+) = 69$, энергия которого составляет 81 % энергии диссоциации $D_e(\text{NaK}^+) = 4442$ см⁻¹ и $D_e(\text{NaCs}^+) = 2979$ см⁻¹. Для возбужденных электронных состояний NaK^+ и NaCs^+ колебательные энергии рассчитаны для $v_{\max} = 14$. В табл. 2 приведена часть результатов расчета колебательных энергий ($0 \leq v \leq 20$) для основных и возбужденных электронных состояний NaK^+ и NaCs^+ , полученных на основе потенциальных кривых Гульберта—Гиршфельдера. Рассчитанные на основе потенциальных кривых колебательные энергии сравниваются с энергиями, полученными с использованием колебательных молекулярных постоянных (ω_e и $\omega_e x_e$) [15, 16]. Максимальные различия между колебательными энергиями для NaCs^+ менее 0.5 %, для NaK^+ 1.5 %.

Расчет вращательных и центробежных молекулярных постоянных проведен по теории возмущений для модели вращающегося осциллятора двухатомной молекулы [19]:

$$B_v = \beta \langle v | R^{-2} | v \rangle, \quad (4)$$

$$D_v = \beta^2 \sum_{u \neq v} \frac{\langle u | R^{-2} | v \rangle^2}{E_u - E_v}, \quad (5)$$

$$H_v = \beta^3 \sum_{t \neq v} \sum_{u \neq v} \frac{\langle v | R^{-2} | u \rangle \langle u | R^{-2} | t \rangle \langle t | R^{-2} | v \rangle}{(E_u - E_v)(E_t - E_v)} - \beta^2 B_v \sum_{u \neq v} \frac{\langle u | R^{-2} | v \rangle^2}{(E_u - E_v)^2}, \quad (6)$$

где матричный элемент $\langle u | R^{-2} | v \rangle = \int_0^\infty \psi_u(R) R^{-2} \psi_v(R) dR$; $\beta = h/8\pi^2 c \mu$; c — скорость света.

Т а б л и ц а 2. Сравнение результатов расчета колебательных энергий (см⁻¹) на основе потенциальных кривых Гульберта—Гиршфельдера для основных и возбужденных электронных состояний NaK^+ и NaCs^+ с энергиями, рассчитанными с использованием колебательных молекулярных постоянных [15, 16]

v	NaCs ⁺						NaK ⁺					
	X ² Σ ⁺			(2) ² Σ ⁺			X ² Σ ⁺			(2) ² Σ ⁺		
	E _{v1}	E _{v2}	δE _v	E _{v1}	E _{v2}	δE _v	E _{v1}	E _{v2}	δE _v	E _{v1}	E _{v2}	δE _v
0	34.005	34.005	0	16.984	16.915	0.069	45.405	45.405	0.00	16.20	16.24	0.04
1	101.535	101.535	0	50.501	50.296	0.206	135.716	135.690	0.03	47.74	48.23	0.49
2	168.425	168.425	0	83.419	83.075	0.344	225.320	225.250	0.07	78.53	79.58	1.05
3	234.674	234.675	-0.001	115.736	115.255	0.481	314.201	314.090	0.14	108.77	110.29	1.52
4	300.284	300.285	-0.001	147.453	146.835	0.618	402.340	402.205	0.14	138.58	140.36	1.78
5	365.254	365.255	0.001	178.571	177.815	0.756	489.755	489.605	0.14	167.99	169.79	1.80
6	429.584	429.585	-0.001	209.088	208.195	0.893	576.413	576.285	0.12	196.99	198.58	1.59

Продолжение табл. 2

v	NaCs ⁺						NaK ⁺					
	X ² Σ ⁺			(2) ² Σ ⁺			X ² Σ ⁺			(2) ² Σ ⁺		
	E _{v,1}	E _{v,2}	δE _v	E _{v,1}	E _{v,2}	δE _v	E _{v,1}	E _{v,2}	δE _v	E _{v,1}	E _{v,2}	δE _v
7	493.275	493.275	0	239.006	237.975	1.031	662.320	662.250	0.07	225.55	226.73	1.18
8	556.326	556.325	0.001	268.323	267.155	1.168	747.473	747.490	0.02	253.64	254.24	0.60
9	618.737	618.735	0.002	297.041	295.735	1.306	831.872	832.010	0.14	281.22	281.11	0.11
10	680.508	680.505	0.003	325.158	323.715	1.443	915.518	915.810	0.29	308.24	307.34	0.90
11	741.640	741.635	0.005	352.676	351.095	1.581	998.413	998.890	-0.48	334.66	332.93	1.73
12	802.132	802.125	0.007	379.593	377.875	1.718	1080.559	1081.250	-0.69	360.46	357.88	2.58
13	861.983	861.975	0.008	405.910	404.055	1.855	1161.961	1162.890	-0.93	385.60	382.19	3.41
14	921.195	921.185	0.010	431.628	429.635	1.993	1242.622	1243.810	-1.19	410.06	405.86	4.20
15	979.767	979.755	0.012	456.745	454.615	2.130	1322.546	1324.010	-1.46	433.82	428.89	4.93
16	1037.700	1037.685	0.015	481.263	478.995	2.268	1401.737	1403.490	-1.75	456.87	451.28	5.59
17	1094.991	1094.975	0.016	505.180	502.775	2.405	1480.200	1482.250	-2.05	479.20	473.03	6.17
18	1151.643	1151.625	0.018	528.498	525.955	2.543	1557.938	1560.290	-2.35	500.80	494.14	6.67
19	1207.655	1207.635	0.020	551.215	548.535	2.680	1634.954	1637.610	-2.66	521.68	514.61	7.07
20	1263.027	1263.005	0.022	573.332	570.515	2.817	1711.252	1714.210	-2.96	541.84	534.44	7.40

П р и м е ч а н и е. E_{v,1} — колебательная энергия, рассчитанная с использованием потенциальных кривых; E_{v,2} — энергия, рассчитанная с использованием колебательных молекулярных постоянных [15, 16]: E_{v,2} = ω_e(v + 0.5) - ω_ex_e(v + 0.5)²; δE_v = E_{v,1} - E_{v,2}.

Рассчитанные на основе потенциальных кривых колебательные энергии, вращательные и центробежные постоянные для основных и возбужденных состояний аппроксимированы степенными функциями, параметры которых являются спектроскопическими молекулярными постоянными

$$E_v = \omega_e(v + 0.5) - \omega_e x_e(v + 0.5)^2 + \dots, \quad (7)$$

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 0.5) - \gamma_e(v + 0.5)^2 + \dots, \quad (8)$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v + 0.5) + \delta_e(v + 0.5)^2 + \dots, \quad (9)$$

$$H_v = H_e - \varepsilon_e(v + 0.5) + \dots \quad (10)$$

Спектроскопические молекулярные постоянные, рассчитанные по соотношениям (7)–(10) для основных и возбужденных электронных состояний NaK⁺ и NaCs⁺, приведены в табл. 3 и сравниваются с литературными данными. Колебательные постоянные для основных и возбужденных состояний хорошо согласуются с литературными данными [15, 16]. Рассчитанная частота колебания (ω_e) основного электронного состояния NaCs⁺ отличается на 0.005 %, для возбужденного состояния на 0.5 %.

Для NaK⁺ различия 0.1 и 0.3 %. Вращательные постоянные для основного и возбужденного состояний различаются менее чем на 0.02 %. Рассчитанные на основе потенциальных кривых значения вращательного параметра α_e и центробежных постоянных D_e и H_e, отсутствующие в литературе, сопоставлены с рассчитанными с использованием данных [15, 16] по эмпирическим соотношениям Пекериса [20]

$$\alpha_e = \{6B_e^2[(\omega_e x_e/B_e)^{1/2} - 1]\}/\omega_e, \quad (11)$$

Кратцера [21]

$$D_e = 4B_e^3/\omega_e^2, \quad (12)$$

и Кэмбла и др. [22]

$$H_e = [2D_e(12B_e^2 - \alpha_e\omega_e)]/3\omega_e^2. \quad (13)$$

Значения D_e и H_e для основных электронных состояний NaK⁺ и NaCs⁺, рассчитанные по соотношениям (12) и (13), отличаются от полученных с помощью потенциальных кривых менее чем на 0.06 и 1.5 %, для возбужденных состояний — 0.3 и 4 %. На рис. 2 приведены результаты расчета центробежных постоянных для основного и возбужденного состояний NaCs⁺.

Т а б л и ц а 3. Сравнение рассчитанных спектроскопических постоянных (см^{-1}) для основных и возбужденных электронных состояний молекулярных ионов NaK^+ и NaCs^+ с литературными данными

Постоянные		NaK^+		NaCs^+	
		$X^2\Sigma^2$	$(2)^2\Sigma^+$	$X^2\Sigma^2$	$(2)^2\Sigma^+$
ω_e	I	91.00	32.63	68.17	33.98
	II	91.10	32.52	68.17	34.12
$\omega_e x_e$	I	0.36	0.32	0.32	0.30
	II	0.37	0.29	0.32	0.30
B_e	I	0.069212	0.021806	0.042418	0.016977
	II	0.069226	0.021804	0.042430	0.016977
α_e	I	4.045(-4)*	2.44(-4)*	2.776(-4)*	1.630(-4)*
	II	4.051(-4)	2.47(-4)	2.477(-4)	1.614(-4)
D_e	I	1.6015(-7)**	3.895(-8)**	6.569(-8)**	1.695(-8)**
	II	1.6021(-7)	3.891(-8)	6.573(-8)	1.700(-8)
H_e	I	2.66(-13)**	-5.78(-14)**	2.58(-14)**	-2.04(-14)**
	II	2.62(-13)	-5.56(-14)	2.61(-14)	-2.06(-14)

Примечание. I — данные [15, 16]; II — расчет на основе потенциальных кривых; в скобках приводится десятичный порядок величины.

* Расчет по соотношению (11) с использованием спектроскопических постоянных из [15, 16].

** Расчет по соотношению (12) с использованием спектроскопических постоянных из данных [15, 16].

*** Расчет по соотношению (13) с использованием спектроскопических постоянных из данных [15, 16].

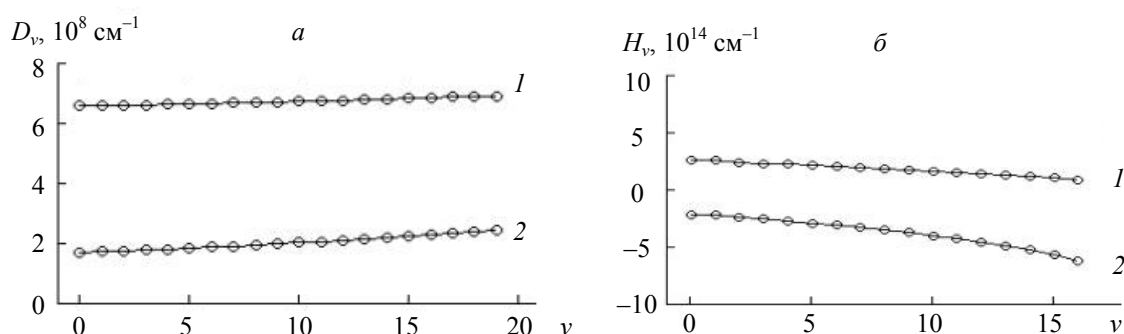


Рис. 2. Результаты расчета центробежных постоянных D_v (а) и H_v (б) для $X^2\Sigma^+$ (1) и $(2)^2\Sigma^+$ (2) электронных состояний NaCs^+

Расчет радиационных параметров. К радиационным параметрам относятся коэффициенты Эйнштейна для спонтанного испускания $A_{v'v''}$, силы осцилляторов $f_{v'v''}$, факторы Франка—Кондона (ФФК) $q_{v'v''}$, времена жизни колебательных уровней возбужденного электронного состояния $\tau_{v'}$, функция дипольного момента электронного перехода от межъядерного расстояния $\mu_e(R)$.

Коэффициент Эйнштейна (с^{-1}) и сила осциллятора (безразмерная величина) связаны с функцией $\mu_e(R)$ (ат. ед.) соотношениями [23]:

$$A_{v'v''} = 2.026 \cdot 10^{-6} \frac{\nu_{v'v''}^3 (2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{(2 - \delta_{0,\Lambda''})} \left[\langle \psi_{v'}(R) | \mu_e(R) | \psi_{v''}(R) \rangle \right]^2, \quad (14)$$

$$f_{v'v''} = 3.0376 \cdot 10^{-6} \frac{\nu_{v'v''} (2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{(2 - \delta_{0,\Lambda''})} \left[\langle \psi_{v'}(R) | \mu_e(R) | \psi_{v''}(R) \rangle \right]^2, \quad (15)$$

где Λ — проекция орбитального момента количества движения электронов на межъядерную ось ($\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ для состояний $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$); $\delta_{0,\Lambda}$ — символ Кронекера, равный единице для $\Lambda = 0$, и нулю для других значений Λ ; $\nu_{v'v''}$ — волновое число электронно-колебательного перехода (см^{-1}); $\psi_{v'}(R)$, $\psi_{v''}(R)$ — колебательные волновые функции возбужденного и основного электронных состояний.

Радиационное время жизни возбужденного электронно-колебательного уровня $\tau_{v'}$ связано с коэффициентами Эйнштейна:

$$\tau_{v'} = (\sum_{v''} A_{v'v''})^{-1}. \quad (16)$$

ФФК характеризует относительную вероятность электронно-колебательного перехода и представляет собой квадрат интеграла перекрытия колебательных волновых функций комбинирующих электронных состояний

$$q_{v'v''} = \langle v' | v'' \rangle = \left| \int_0^{\infty} \psi_{v'}(R) \psi_{v''}(R) dR \right|^2. \quad (17)$$

Для расчета волновых чисел электронно-колебательных полос использовано выражение

$$\nu_{v'v''} = T_e' + E'(v) - E''(v), \quad (18)$$

где $E'(v)$, $E''(v)$ — колебательные энергии возбужденного и основного электронных состояний.

Расчет коэффициентов Эйнштейна, сил осцилляторов, радиационных времен жизни, ФФК и волновых чисел электронно-колебательных переходов проведен по соотношениям (14)—(18).

При расчетах $A_{v'v''}$ и $f_{v'v''}$ NaK^+ и NaCs^+ использованы зависимости дипольных моментов от межъядерного расстояния $\mu_e(R)$ электронных переходов $(2)^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$, приведенные в [15, 16]. В данной работе рассчитаны радиационные параметры для электронного перехода $(2)^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ молекулярных ионов NaK^+ ($0 \leq v' \leq 14$, $0 \leq v'' \leq 100$) и NaCs^+ ($0 \leq v' \leq 14$, $0 \leq v'' \leq 69$), а также радиационные времена жизни возбужденных состояний. Из-за громоздкости рассчитанных массивов радиационных параметров приводится только часть полученных результатов. В табл. 4 и 5 представлены результаты расчета радиационных параметров для электронно-колебательных полос $(2)^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^2$ -перехода молекулярных ионов NaK^+ и NaCs^+ . На рис. 3 приведены результаты расчета радиационных времен жизни.

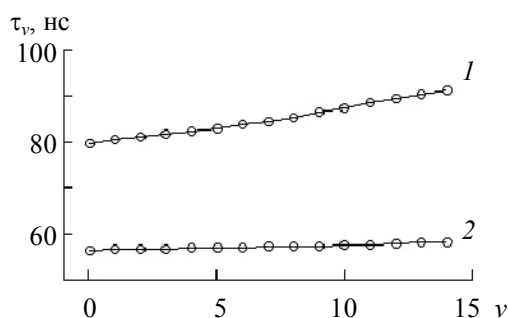


Рис. 3. Результаты расчета радиационных времен жизни для колебательных уровней $0 \leq v \leq 14$ возбужденных электронных уровней энергии $(2)^2\Sigma^+$ молекулярных ионов NaK^+ (1) и NaCs^+ (2)

Т а б л и ц а 4. Результаты расчета радиационных параметров для электронно-колебательных переходов молекулярного иона NaK^+

v'	Параметр	$v'' = 40$	$v'' = 41$	$v'' = 42$	$v'' = 43$	$v'' = 44$	$v'' = 45$	$v'' = 46$	$v'' = 47$	$v'' = 48$	$v'' = 49$
0	I	0	0	0	0.0001	0.0002	0.0006	0.0014	0.0030	0.0061	0.0116
	II	0	0	0	1.48(+3)	3.87(+3)	9.50(+3)	2.17(+4)	4.64(+4)	9.21(+4)	1.70(+5)
	III	0	0	0	4.68(-5)	1.25(-4)	3.11(-4)	7.24(-4)	1.57(-3)	3.18(-3)	5.98(-3)
	IV	7063.1	7001.6	6940.9	6880.8	6821.5	6762.9	6705.0	6647.4	6591.4	6535.7
1	I	0	0.0001	0.0003	0.0007	0.0016	0.0036	0.0074	0.0139	0.0240	0.0376
	II	0	1.64(+3)	4.50(+3)	1.15(+4)	2.71(+4)	5.90(+4)	1.18(+5)	2.18(+5)	3.67(+5)	5.61(+5)
	III	0	4.97(-5)	1.39(-4)	3.60(-4)	8.64(-4)	1.92(-3)	3.91(-3)	7.33(-3)	1.25(-2)	1.95(-2)
	IV	7095.1	7033.6	6972.9	6912.8	6855.5	6794.9	6737.0	6679.8	6623.4	6567.7

Продолжение табл. 4

ν'	Параметр	$\nu'' = 40$	$\nu'' = 41$	$\nu'' = 42$	$\nu'' = 43$	$\nu'' = 44$	$\nu'' = 45$	$\nu'' = 46$	$\nu'' = 47$	$\nu'' = 48$	$\nu'' = 49$
2	I	0.0002	0.0004	0.0011	0.0026	0.0056	0.0110	0.0196	0.0314	0.0445	0.0550
	II	2.89(+3)	7.86(+3)	1.97(+4)	4.54(+4)	9.57(+4)	1.84(+5)	3.20(+5)	4.99(+5)	6.91(+5)	8.32(+5)
	III	8.54(-5)	2.36(-4)	6.02(-4)	1.41(-3)	3.03(-3)	5.92(-3)	1.05(-2)	1.66(-2)	2.34(-2)	2.86(-2)
	IV	7126.5	7064.9	7004.2	6944.2	6884.8	6826.2	6768.4	6711.2	6654.8	6599.0
3	I	0.0005	0.0014	0.0032	0.0067	0.0130	0.0224	0.0399	0.0446	0.0495	0.0439
	II	1.03(+4)	2.57(+4)	5.86(+4)	1.21(+5)	2.27(+5)	3.80(+5)	5.62(+5)	7.20(+5)	7.79(+5)	6.75(+5)
	III	3.02(-4)	7.65(-4)	1.77(-3)	3.74(-3)	7.11(-3)	1.21(-2)	1.82(-2)	2.38(-2)	2.61(-2)	2.30(-2)
	IV	7157.2	7095.7	7034.9	6974.9	6915.6	6856.9	6799.1	6741.9	6685.5	6639.7
4	I	0.0014	0.0034	0.0071	0.0136	0.0228	0.0335	0.0419	0.0430	0.0336	0.0165
	II	2.82(+4)	6.43(+4)	1.33(+5)	2.45(+5)	4.02(+5)	5.76(+5)	7.04(+5)	7.04(+5)	5.36(+5)	2.57(+5)
	III	8.17(-4)	1.90(-3)	3.98(-3)	7.50(-3)	1.25(-2)	1.82(-2)	2.26(-2)	2.30(-2)	1.78(-2)	8.71(-3)
	IV	7187.2	7125.8	7065.0	7004.9	6945.6	6887.0	6829.2	6771.9	6715.5	6659.8
5	I	0.0032	0.0068	0.0129	0.0217	0.0315	0.0386	0.0379	0.0273	0.0111	0.0005
	II	6.29(+4)	1.31(+5)	2.43(+5)	3.98(+5)	5.63(+5)	6.72(+5)	6.45(+5)	4.52(+5)	1.79(+5)	7.33(+3)
	III	1.81(-3)	3.83(-3)	7.24(-3)	1.20(-2)	1.74(-2)	2.11(-2)	2.05(-2)	1.46(-2)	5.91(-3)	2.46(-4)
	IV	7216.7	7155.2	7094.4	7034.4	6975.1	6916.5	6858.6	6801.4	6744.9	6689.2
6	I	0.0060	0.0115	0.0196	0.0288	0.0353	0.0344	0.0241	0.0090	0.0001	0.0058
	II	1.19(+5)	2.26(+5)	3.74(+5)	5.34(+5)	6.39(+5)	6.08(+5)	4.15(+5)	1.52(+5)	2.35(+3)	9.27(+4)
	III	3.41(-3)	6.55(-3)	1.10(-2)	1.60(-2)	1.95(-2)	1.89(-2)	1.31(-2)	4.87(-3)	7.68(-5)	3.08(-3)
	IV	7245.5	7183.9	7123.2	7063.2	7003.8	6945.2	6887.4	6830.2	6773.8	6718.0

Примечание. I — $q_{\nu''}$; II — $A_{\nu''}$, с^{-1} ; III — $f_{\nu''}$ (безразмерная величина); IV — $\nu_{\nu''}$, см^{-1} ; для $q_{\nu''} < 10^{-4}$ приведены значения $q_{\nu''}$, $A_{\nu''}$, $f_{\nu''}$, равные нулю.

Таблица 5. Результаты расчета радиационных параметров для электронно-колебательных переходов молекулярного иона NaCs^+

ν'	Параметр	$\nu'' = 29$	$\nu'' = 30$	$\nu'' = 31$	$\nu'' = 32$	$\nu'' = 33$	$\nu'' = 34$	$\nu'' = 35$	$\nu'' = 36$	$\nu'' = 37$	$\nu'' = 38$
0	I	0	0	0.0001	0.0003	0.0009	0.00232	0.0055	0.0120	0.0237	0.0423
	II	0	0	1.86(+3)	5.86(+3)	169(+4)	4.42(+4)	1.05(+5)	2.27(+5)	4.43(+5)	7.81(+5)
	III	0	0	2.83(-5)	8.98(-5)	2.61(-4)	6.91(-4)	1.66(-3)	3.62(-3)	7.12(-3)	1.23(-2)
	IV	10036.9	9939.2	9939.2	9891.3	9844.1	9797.5	9751.5	9706.2	9661.5	9617.5
1	I	0.0001	0.0002	0.0007	0.0019	0.0048	0.109	0.0220	0.0389	0.0599	0.0778
	II	1.29(+3)	4.43(+3)	1.37(+4)	3.84(+4)	962(+4)	2.15(+5)	4.28(+5)	7.46(+5)	1.13(+6)	1.45(+6)
	III	1.91(-5)	6.61(-5)	2.07(-4)	5.84(-4)	1.48(-3)	3.34(-3)	6.70(-3)	1.18(-2)	1.80(-2)	2.34(-2)
	IV	10070.3	10021.1	9972.6	9924.8	9877.5	9830.9	9784.9	9739.6	9694.9	9650.9
2	I	0.0003	0.0009	0.0025	0.0063	0.0138	0.0264	0.0434	0.0596	0.0658	0.0541
	II	6.12(+3)	1.90(+4)	5.25(+4)	1.29(+5)	2.80(+5)	5.27(+5)	8.52(+5)	1.15(+6)	1.26(+6)	1.02(+6)
	III	9.00(-5)	2.81(-4)	7.86(-4)	1.95(-3)	4.26(-3)	8.12(-3)	1.32(-2)	1.81(-2)	1.99(-2)	1.63(-2)
	IV	10103.1	10053.9	10005.5	9957.6	9910.3	9863.7	9817.8	9772.5	9727.8	9683.7
3	I	0.0009	0.0026	0.0065	0.0143	0.0267	0.0421	0.0541	0.0535	0.0354	0.0106
	II	2.00(+4)	5.58(+4)	1.37(+5)	2.95(+5)	5.44(+5)	8.47(+5)	1.07(+6)	1.04(+6)	6.88(+5)	2.02(+5)
	III	2.91(-4)	8.23(-4)	2.04(-3)	4.43(-3)	8.26(-3)	2.30(-2)	1.66(-2)	1.63(-2)	1.08(-2)	3.22(-3)
	IV	10135.4	10086.2	10037.7	9989.8	9942.8	9895.9	9850.0	9804.7	9760.0	9715.9
4	I	0.0023	0.0059	0.0130	0.0245	0.0384	0.0483	0.0454	0.0269	0.0054	0.0018
	II	5.05(+4)	1.27(+5)	2.76(+5)	5.12(+5)	7.91(+5)	9.81(+5)	9.08(+5)	5.33(+5)	1.05(+5)	3.39(+4)
	III	7.32(-4)	1.86(-3)	4.08(-3)	7.64(-3)	1.19(-2)	1.49(-2)	1.39(-2)	8.26(-3)	1.64(-3)	5.35(-4)
	IV	10167.0	10117.8	10069.3	10021.4	9974.2	9927.6	9881.6	9836.3	9791.7	9747.6

Продолжение табл. 5

ν'	Параметр	$\nu'' = 29$	$\nu'' = 30$	$\nu'' = 31$	$\nu'' = 32$	$\nu'' = 33$	$\nu'' = 34$	$\nu'' = 35$	$\nu'' = 36$	$\nu'' = 37$	$\nu'' = 38$
5	I	0.0048	0.0109	0.0211	0.0338	0.0432	0.0409	0.0240	0.0044	0.0021	0.0208
	II	1.05(+5)	2.36(+5)	4.50(+5)	7.13(+5)	8.98(+5)	8.37(+5)	4.86(+5)	8.78(+4)	4.07(+5)	4.04(+5)
	III	1.52(-3)	3.44(-3)	6.62(-3)	1.06(-2)	1.34(-2)	1.27(-2)	7.41(-3)	1.35(-3)	6.33(-3)	6.33(-3)
	IV	10198.0	10148.9	10100.4	10052.5	10005.2	9958.6	9912.7	9867.4	9822.7	9778.6
6	I	0.0084	0.0171	0.0287	0.0385	0.0383	0.0243	0.0055	0.0011	0.0172	0.0309
	II	1.87(+5)	3.74(+5)	6.20(+5)	8.19(+5)	805(+5)	5.02(+5)	1.12(+5)	2.24(+4)	3.41(+5)	6.06(+5)
	III	2.68(-3)	5/41(-3)	9.05(-3)	1.21(-2)	1.20(-2)	7.55(-3)	1.70(-3)	3.43(-4)	5.27(-3)	9.44(-3)
	IV	10228.5	10179.3	10130.8	10082.9	10035.7	9989.1	9943.1	9897.8	9857.1	9809.1

Примечание. Обозначения, как в табл. 4.

Результаты и их обсуждение. Адекватность построенных потенциальных кривых для основных и возбужденных электронных состояний молекулярных ионов NaK^+ и NaCs^+ подтверждается хорошо согласующимися спектроскопическими постоянными, рассчитанными на их основе, и литературными данными (табл. 3). Особенностью электронных систем $(2)^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+ \text{NaK}^+$ и NaCs^+ является то, что потенциальные кривые для возбужденных электронных состояний смещены по отношению к потенциальным кривым основных состояний на 2.6 Å для NaCs^+ и 3.2 Å для NaK^+ (рис. 1). Проведенные расчеты показывают, что при таком смещении потенциальных кривых электронно-колебательные переходы, которым соответствуют значения $q_{\nu'\nu''} > 10^{-4}$, происходят из энергетических уровней возбужденных электронных состояний на правые ветви потенциальных кривых основных состояний, которые приходятся на уровни энергии с большими колебательными квантовыми числами (табл. 4 и 5). Так, максимальные радиационные параметры (ФФК и коэффициент Эйнштейна) соответствуют переходу с колебательного уровня $\nu' = 0$ на уровень $\nu'' = 56$ (0.119 и 2.25(+6)) и с уровня $\nu' = 14$ на $\nu'' = 87$ (0.171 и 1.34(+6)) молекулярного иона NaK^+ . В литературе отсутствуют данные по радиационным временам жизни рассмотренных молекулярных ионов. Как видно из рис. 3, радиационные времена жизни более тяжелого молекулярного иона NaCs^+ меньше, чем легкого NaK^+ . В работе [9] рассчитаны радиационные параметры электронного перехода $(1)^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$ молекулярных ионов Li_2^+ , Na_2^+ и K_2^+ . Рассчитанные времена жизни возбужденного состояния для более тяжелого молекулярного иона K_2^+ также имеют более низкие значения по сравнению с более легкими ионами Li_2^+ и Na_2^+ .

Заключение. Рассчитанные радиационные параметры, которые содержат данные по относительным интенсивностям и волновым числам электронно-колебательных полос для молекулярных ионов NaK^+ и NaCs^+ , могут быть рекомендованы для диагностики плазмы щелочных металлов и для пополнения банка данных по радиационным параметрам и временам жизни молекул и молекулярных ионов и других практических применений. Полные таблицы по рассчитанным радиационным параметрам для перехода $(2)^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ молекулярных ионов NaK^+ ($0 \leq \nu' \leq 14$, $0 \leq \nu'' \leq 100$) и NaCs^+ ($0 \leq \nu' \leq 14$, $0 \leq \nu'' \leq 69$) могут быть получены у автора.

- [1] F. Lang, K. Winkler, C. Strauss, R. Grimm, J. K. Denschlag. Phys. Rev. Lett., **101** (2008) 133005—133009
 [2] M. J. Mark, J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Salami, T. Bergeman, H. Ritsch, R. Hart, H. C. Nagerl. Appl. Phys., B, **95** (2009) 219—225
 [3] K. Aikawa, D. Akamatsu, M. Hayashi, K. Oasa, J. Kobayashi, P. Naidon, T. Kishimoto, M. Ueda, S. Inouye. Phys. Rev. Lett., **105** (2010) 203001—203005
 [4] А. Д. Смирнов. Журн. прикл. спектр., **77**, № 5 (2010) 661—667 [A. D. Smirnov. J. Appl. Spectr., **77**, N 5 (2010) 609—614]
 [5] А. Д. Смирнов. Опт. и спектр., **109**, № 5 (2010) 739—745 [A. D. Smirnov. Opt. Spectrosc., **109**, N 5 (2010) 680—686]
 [6] А. Д. Смирнов. Опт. и спектр., **113**, № 4 (2012) 387—394 [A. D. Smirnov. Opt. Spectrosc., **113**, N 4 (2012) 345—352]
 [7] А. Д. Смирнов. Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. естеств. науки, № 2 (2013) 67—85

-
- [8] **А. Д. Смирнов.** Инженерный журнал: наука и инновации, № 6 (2013); <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/physics/790.html>
- [9] **А. Д. Смирнов.** Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. естеств. науки, № 4 (2015) 45—56
- [10] **А. Д. Смирнов.** Опт. и спектр., **117**, № 3 (2014) 373—380 [**A. D. Smirnov.** Opt. Spectrosc., **117**, N 3 (2014) 358—365]
- [11] **А. Д. Смирнов.** Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. естеств. науки, № 6 (2015) 52—62
- [12] **В. В. Федоров, А. Д. Смирнов.** Материалы науч.-тех. конф. “Современные тенденции развития науки и технологий”, 30 сентября 2015 г., Белгород, АПНИ (2015) 35—39
- [13] **А. Д. Смирнов.** Опт. и спектр., **121**, № 6 (2016) 839—847 [**A. D. Smirnov.** Opt. Spectrosc., **121**, N 6 (2016) 783—789]
- [14] **А. Д. Смирнов.** Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. естеств. науки, № 1 (2017) 112—123
- [15] **C. Granmi, H. Berriche, Ben H. Ouada.** J. Mol. Spectr., **235** (2006) 158—165
- [16] **C. Granmi, H. Bouzouita, H. Berriche, Ben H. Ouada.** J. Mol. Struct., **777** (2006) 81—86
- [17] **H. M. Hulbert, J. O. Hirschfelder.** J. Chem. Phys., **9** (1941) 61—69
- [18] **J. W. Cooley.** Math. Comput., **15** (1961) 363—374
- [19] **Л. Цюлике.** Квантовая химия. Т. 1. Основы и общие методы, Москва, Мир (1976) 169
- [20] **C. L. Pekeris.** Phys. Rev., **45** (1934) 98—103
- [21] **A. Kratzer.** Z. Phys., **3** (1920) 289—307
- [22] **E. C. Kemble, R. T. Birge, W. F. Colby.** Molecular Spectra in Gases, Washington, National Research Council (1930) 57
- [23] **R. R. Laher, M. A. Khakoo, A. Antic-Jovanovic.** J. Mol. Spectr., **248** (2008) 111—121