氮分子第二正带系振子强度的理论计算*

田兴时 熊 烨 (云南大学物理系)

提 要

根据组态互作用法,采用 TQ-16 电子计算机及 CBOMEMOO 微处理机计算了氦分子激发态 C³Ⅱ_u、 B³Ⅱ_g 的能量及被函数,提出了一套选择组态函数的准则。采用投影算符消除其它多重态的影响。在偶极 近似情况下,氦分子第二正带系振子强度的计算值为 0.09739, 与实验值颇相符合。本文提出的方法可 应用于所有双原子分子。

一、序 言

在定量光谱学中,由于求解分子体系的薛定谔(Schrödinger)方程十分困难,分子电子态跃迁的振子强度很难从理论上计算出来,通常是采用半经验的计算与实验测定相结合的方法来确定^[1,2]。这种方法有三个导致误差的主要来源:分子数密度的计算;夫兰克-康登(Franck-Condon)因子的计算;谱带绝对强度的测定。对有些分子,在不同条件下,用这种方法得到的相同电子态跃迁的振子强度相差竟达几倍之多^[3,4]。因此,从理论上计算分子电子态跃迁的振子强度显得异常重要。组态互作用法能本质地反映分子的激发,原则上能解决分子电子态跃迁振子强度的计算,但是由于运算的复杂性,实际上却难以实现。本文试图用组态互作用法解决双原子分子电子态跃迁振子强度的理论计算,提出一套选择组态函数的准则,采用投影算符消除其它多重态的影响,使运算大为简化,从而使组态互作用法应用于双激发电子态变成可能。

二、理 论

1. 振子强度

根据量子力学及光谱学理论,分子由 m 能态跃迁到 n 能态的振子强度为⁵³³(文中采用 原子单位)

$$f_{mn} = \frac{2}{3} \frac{|E_m - E_n|}{g_m} \sum_{i} \sum_{j} |D_{m,n_j}|^2, \qquad (1)$$

式中 E_m 、 E_n 分别是 m、n态的能量; g_m 是 m态的统计权重; i、j分别是 m、n态的支能态; $D_{m,n}$ 是跃迁矩,由下式确定

$$\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{m},\boldsymbol{n}_{j}} = \int \boldsymbol{X}_{\boldsymbol{m}_{\ell}}^{*}(\boldsymbol{r}) \sum_{l} \boldsymbol{r}_{l} \boldsymbol{X}_{\boldsymbol{n}_{j}}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{\tau}, \qquad (2)$$

收稿日期: 1982 年 3 月 1 日

^{*} 本文曾于1981年5月在"全国第二届激波管会议"上宣读。

3 券

式中 $X_{m_i}(r)$ 、 $X_{n_j}(r)$ 分别是 m_i 、 n_j 支能态的波函数; r_i 是第l个电子的矢径。

2. 基态的波函数及能量

设分子由 A 个核及 2n 个电子组成, 分子基态的组态函数可用下面的斯莱特 (Slater) 行列式表示^[6,13]

为了简洁起见,上式可用下面的缩写符号代替

$$\Phi_0(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi}_1 \ \varphi_2 \overline{\varphi}_2 \cdots \varphi_n \overline{\varphi}_n\|, \tag{3}$$

式中α、β是电子的自旋波函数; qi 是分子轨道波函数,由下式确定

$$\varphi_i = \sum_{\nu}^m C_{\nu i} \psi_{\nu_j} \cdots$$
(4)

 $m \ge n$, ψ_r 是原子轨道波函数,可以通过解久期方程求得 C_{ν} , $\varphi_i \in Q_r$, 从而求得 $\Phi(r)$ 。

对于具有闭壳层结构的分子,它们有相同数目的 α 自旋电子和 β 自旋电子,其基态是单重态,可以将 $\Phi_0(r)$ 、 E_0 作为基态的波函数及能量。对于具有开壳层结构的分子,基态不再是单重态,其波函数及能量不能用单一组态函数 $\Phi_0(r)$ 来表示,必须由组态互作用确定。

3. 激发态的波函数及能量

所得的 m 个分子轨道波函数 φ_i 中,基态电子实际占有 n 个轨道能中最低的分子轨道 $\varphi_g(g=1, 2, \dots, n)$,其中 φ_g 即为基态轨道。 剩下的 $\varphi_e(e=n+1, n+2, \dots, m-n)$ 为空轨 道。当电子由某一基态轨道 φ_g 激发到某一空轨道 φ_e 上时,结合电子自旋波函数,可得如下的组态函数:

$$\begin{split} \Phi_{1}(r) &= \left\| \varphi_{1}\overline{\varphi}_{1} \ \varphi_{2}\overline{\varphi}_{2} \ \cdots \ \varphi_{g}\varphi_{e} \ \cdots \ \varphi_{n}\overline{\varphi}_{n} \right\|, \quad \Phi_{2}(r) = \left\| \varphi_{1}\overline{\varphi}_{1} \ \varphi_{2}\overline{\varphi}_{2} \ \cdots \ \overline{\varphi}_{g}\overline{\varphi}_{e} \ \cdots \ \varphi_{n}\overline{\varphi}_{n} \right\|, \\ \Phi_{3}(r) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left\| \varphi_{1}\overline{\varphi}_{1} \ \varphi_{2}\overline{\varphi}_{2} \ \cdots \ \varphi_{g}\overline{\varphi}_{e} \ \cdots \ \varphi_{n}\overline{\varphi}_{n} \right\| + \left\| \varphi_{1}\overline{\varphi}_{1} \ \varphi_{2}\overline{\varphi}_{2} \ \cdots \ \overline{\varphi}_{g}\overline{\varphi}_{e} \ \cdots \ \varphi_{n}\overline{\varphi}_{n} \right\|, \\ \Phi_{4}(r) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left\| \varphi_{1}\overline{\varphi}_{1} \ \varphi_{2}\overline{\varphi}_{2} \ \cdots \ \varphi_{g}\overline{\varphi}_{e} \ \cdots \ \varphi_{n}\overline{\varphi}_{n} \right\| - \left\| \varphi_{1}\overline{\varphi}_{1} \ \varphi_{2}\overline{\varphi}_{2} \ \cdots \ \overline{\varphi}_{g}\overline{\varphi}_{e} \ \cdots \ \varphi_{n}\overline{\varphi}_{n} \right\|_{2} \right] \end{split}$$
(5)

激发态分子的电子结构是开壳层的,(5)式这样的单一组态函数没有考虑电子之间的相 关作用,不能准确地描述激发态,也不可能给出激发态能量的真实值。组态互作用法可以克 服这一困难,原则上可以得到分子的非相对论薛定谔方程的精确解。此法的困难在于计算 的复杂性,对于多电子分子,更是如此。因此,简化运算显得异常重要,这关系到计算能否得 以实现。

在组态互作用法中,电子态的波函数 $X_i(r)$ 可用一系列组态函数 $\Phi_i(r)$ 的线性组合来表示:

$$X_{i}(r) = \sum_{k} A_{k} \Phi_{k}(r), \qquad (6)$$

194

195

式中 Φ_I(*r*)为斯莱特行列式,根据分子中的电子在给定的一组分子轨道中的排列来确定。 对于一组给定的分子轨道,所能构成的组态函数很多,有时多到无法处理的程度。组态函数 的选取是逼近分子电子真实波函数及能量的关键,至今没有选择组态函数的统一标准^[7,8]。

4. 选择组态函数的准则

原则上,组态函数的选择必须有利于哈密顿(Hamilton)矩阵元的计算,而且必须包括对 电子态贡献最大的组态函数,根据分子中电子的结构,我们提出如下选择组态函数的准则。

设激发态的自旋量子数为 S, 轨道角动量在分子轴上的投影量子数为 A, 主要组态 函数是一个电子由基态轨道 φ_0 (轨道能为 ϵ_0)激发到空轨道 φ_e 所致, 所选择的组态函数由两部分组成: 一部分是从所有基态轨道上能得到自旋分量为 S, S-1, …, -S、轨道角动量在分子轴方向的投影量子数为 A 的单电子激发组态函数; 另一部分是从轨道能大于 ϵ_0 的所有基态轨道上能得到自旋分量为 S, S-1, …, -S、轨道角动量在分子轴方向的投影量子数为 A 的单电子激发组态函数; 另一部分是从轨道能大于 ϵ_0 的所有基态轨道上能得到自旋分量为 S, S-1, …, -S、轨道角动量在分子轴方向的投影量子数 A 的双电子激发组态函数。而且, 这些组态函数必须满足分子自旋算符 \hat{S}^2 及 \hat{S}_e 的本征方程

$$\hat{S}^2 \Phi_k(r) = S_k \Phi_k(r), \qquad \hat{S}_z \Phi_k(r) = S_{kz} \Phi_k(r), \qquad (7)$$

式中

t

$$\hat{S}^{2} = \frac{1}{2} \sum_{l}^{2n} \sum_{k}^{2z} (\hat{\sigma}_{l}^{+} \hat{\sigma}_{k}^{-} + \hat{\sigma}_{l}^{-} \hat{\sigma}_{k}^{+}) + \hat{S}_{s},
\hat{\sigma}_{l}^{+} = \hat{S}_{ls} + i \hat{S}_{ly}, \qquad \hat{\sigma}_{l}^{-} = \hat{S}_{ls} - i \hat{S}_{ly}, \qquad \hat{S}_{2} = \sum_{l}^{2n} \hat{S}_{ls} \,_{0}$$
(8)

5. 自旋投影算符

上面得到的组态函数可能包含其它多重态的贡献,为了消除这种影响,引入投影算符

$$\hat{P}_{q} = \prod_{t \neq q} \frac{\hat{S}^{2} - S_{t}}{S_{q} - S_{t}},\tag{9}$$

式中 S_t 、 S_a 是自旋算符 S^a 的本征值, t、q表示多重度。将 \hat{P}_a 作用在所选择的组态函数 上,得到的只是 q重组态函数。在我们的计算中, q=3, 于是

$$\hat{P}_{3} = -\frac{1}{8\hbar^{4}} \hat{S}^{2} (\hat{S}^{2} - 6\hbar^{2})_{o}$$
⁽¹⁰⁾

最后解久期方程可得激发态的波函数 $X_i(r)$ 及能量 E_i 。

三、计算及结果

1. 氨分子基态的能量及波函数

选用一组正交归一化的斯莱特函数为原子轨道波函数

$$\begin{aligned}
\mathbf{1s} &= (\xi_{1}^{3}/\Pi)^{\frac{1}{2}} \exp(-\xi_{1}r), \\
2s &= (1-t^{2})^{-\frac{1}{2}} [(\xi_{2}^{5}/3\Pi)^{\frac{1}{2}}r \exp(-\xi_{2}r) - t(\xi_{1}^{3}/\Pi)^{\frac{1}{2}} \exp(-\xi_{1}r)], \\
2p\sigma &= (\xi_{2}^{5}/\Pi)^{\frac{1}{2}}r \cos\theta \cdot \exp(-\xi_{2}r), \\
2p\Pi &= (\xi_{2}^{5}/\Pi)^{\frac{1}{2}}r \sin\theta \cdot \cos\varphi \cdot \exp(-\xi_{2}r), \\
2p\overline{\Pi} &= (\xi_{2}^{5}/\Pi)^{\frac{1}{2}}r \sin\theta \cdot \sin\varphi \cdot \exp(-\xi_{2}r), \\
\end{aligned}$$
(11)

式中 $\xi_1 = 6.7, \xi_2 = 1.95, t = 0.2279213,$ 核间距 B = 2.0675 a.u.。分子轨道波函数的计算 结果如表1所示。

	Table 1 The molecular-orbital wave functions for N ₂	
分子轨道波函数	原子轨道波函数的线性组合	轨道能 (a.u.)
φ_1	$0.99899(\sigma_g 1s) + 0.01160(\sigma_g 2s) + 0.00257(\sigma_g 2p)$	-15.72188
φ_2	$\frac{1.00249(\sigma_u 1s) + 0.02719(\sigma_u 2s) + 0.01215(\sigma_u 2p)}{1.00249(\sigma_u 1s) + 0.02719(\sigma_u 2s) + 0.01215(\sigma_u 2p)}$	-15.71978
φ ₃	$-\frac{-0.08153(\sigma_{g} l_{s}) + 0.67228(\sigma_{g} l_{s}) + 0.33907(\sigma_{g} l_{p})}{-0.08153(\sigma_{g} l_{s}) + 0.67228(\sigma_{g} l_{s}) + 0.33907(\sigma_{g} l_{p})}$	- 1,45270
φ_4	$0.01052(\sigma_u 1s) + 1.02041(\sigma_u 2s) - 0.37622(\sigma_u 2p)$	- 0,73059
	0.8831 3(<i>U</i> _u 2 _{<i>T</i>})	- 0.57973
φ_{ℓ}	$0.88313 (ar{I}_u 2_f)$	- 0.57973
φ.	$0.04299 (\sigma_g 1s) + 0.55883 (\sigma_g 2s) - 0.85312 (\sigma_g 2p)$	- 0.54458
φ_8	$1.18031 (\Pi_g 2p)$	0.27293
<i>\$</i> 9	1.18031($ar{II}_{g}2p angle$	0,27293
\$°10	$0.23418(\sigma_u l_s) + 1.66328(\sigma_u 2s) + 1.72053(\sigma_u 2p)$	1.10267

表1 №。分子的分子轨道波函数

$$\begin{split} \sigma_{g} 1s &= (1s_{a} + 1s_{b}) / \sqrt{2}, \\ \sigma_{s} 2p &= (2p\sigma_{a} + 2p\sigma_{b}) / \sqrt{2}, \\ \sigma_{n} 1s &= (1s_{a} - 1s_{b}) / \sqrt{2}, \\ \sigma_{n} 2p &= (2p\sigma_{a} - 2p\sigma_{b}) / \sqrt{2}, \\ \Pi_{u} 2p &= (2p\Pi_{a} + 2p\Pi_{b}) / \sqrt{2}, \\ \Pi_{g} 2p &= (2p\Pi_{g} - 2p\Pi_{b}) / \sqrt{2}. \end{split}$$

 $\sigma_{g}2s = (2s_{o} + 2s_{b})/\sqrt{2},$ $\sigma_{n}2s = (2s_{o} - 2s_{b})/\sqrt{2},$ $\overline{\Pi}_{u}2p = (2p\overline{\Pi}_{a} + 2p\overline{\Pi}_{b})/\sqrt{2},$ $\overline{\Pi}_{g}2p = (2p\overline{\Pi}_{a} - 2p\overline{\Pi}_{b})/\sqrt{2},$ (12)

基态能 Eo=-108.57376 a.u.。

将 φ_1 、 φ_2 、 φ_3 、 φ_4 、 φ_5 、 φ_6 和 φ_7 代入(3)式即得基态波函数 $\Phi_0(r)$ 。

2. 氮分子 B³Ⅱ。</sup>态的能量及波函数

B³Π,态的主要组态函数是一个电子由 φ₇ 轨道激发到 φ₈(或 φ₉)轨道所致,根据选择组态函数的准则可得如下组态函数:

$$\begin{aligned}
\Psi_{1}(r) &= \|\varphi_{1}\varphi_{1} \ \varphi_{2}\varphi_{2} \ \varphi_{3}\varphi_{3} \ \varphi_{4}\varphi_{4} \ \varphi_{5}\varphi_{5} \ \varphi_{6}\varphi_{6} \ \varphi_{7}\varphi_{8}\|, \\
\Phi_{2}(r) &= \|\varphi_{1}\overline{\varphi_{1}} \ \varphi_{2}\overline{\varphi_{2}} \ \varphi_{3}\overline{\varphi_{3}} \ \varphi_{4}\overline{\varphi_{4}} \ \varphi_{5}\overline{\varphi_{5}} \ \varphi_{6}\overline{\varphi_{6}} \ \varphi_{7}\varphi_{9}\|, \\
\Phi_{3}(r) &= \|\varphi_{1}\overline{\varphi_{1}} \ \varphi_{2}\overline{\varphi_{2}} \ \varphi_{3}\overline{\varphi_{3}} \ \varphi_{4}\overline{\varphi_{4}} \ \varphi_{5}\overline{\varphi_{5}} \ \varphi_{6}\overline{\varphi_{6}} \ \varphi_{7}\overline{\varphi_{7}}\|, \\
\Phi_{4}(r) &= \|\varphi_{1}\overline{\varphi_{1}} \ \varphi_{2}\overline{\varphi_{2}} \ \varphi_{3}\overline{\varphi_{3}} \ \varphi_{4}\overline{\varphi_{4}} \ \varphi_{5}\overline{\varphi_{5}} \ \varphi_{6}\overline{\varphi_{6}} \ \varphi_{7}\overline{\varphi_{7}}\|, \\
\Phi_{5}(r) &= \|\varphi_{1}\overline{\varphi_{1}} \ \varphi_{2}\overline{\varphi_{2}} \ \varphi_{3}\varphi_{8} \ \varphi_{4}\overline{\varphi_{4}} \ \varphi_{5}\overline{\varphi_{5}} \ \varphi_{6}\overline{\varphi_{6}} \ \varphi_{7}\overline{\varphi_{7}}\|, \\
\Phi_{6}(r) &= \|\varphi_{1}\varphi_{8} \ \varphi_{2}\overline{\varphi_{2}} \ \varphi_{3}\overline{\varphi_{3}} \ \varphi_{4}\overline{\varphi_{4}} \ \varphi_{5}\overline{\varphi_{5}} \ \varphi_{6}\overline{\varphi_{6}} \ \varphi_{7}\overline{\varphi_{7}}\|, \\
\Phi_{5}(r) &= \|\varphi_{1}\varphi_{8} \ \varphi_{2}\overline{\varphi_{2}} \ \varphi_{3}\overline{\varphi_{3}} \ \varphi_{4}\overline{\varphi_{4}} \ \varphi_{5}\overline{\varphi_{5}} \ \varphi_{6}\overline{\varphi_{6}} \ \varphi_{7}\overline{\varphi_{7}}\|, \\
\Phi_{8}(r) &= \|\varphi_{1}\varphi_{9} \ \varphi_{2}\overline{\varphi_{2}} \ \varphi_{3}\overline{\varphi_{3}} \ \varphi_{4}\overline{\varphi_{4}} \ \varphi_{5}\overline{\varphi_{5}} \ \varphi_{6}\overline{\varphi_{6}} \ \varphi_{7}\overline{\varphi_{7}}\|, \\
\end{bmatrix}$$
(13)

将投影算符(9)式分别作用在(13)式中各个组态函数上,均得自身。于是(13)式即为 $B^{3}\Pi_{g}$ 态的组态函数。 $B^{3}\Pi_{g}$ 组态互作用哈密顿矩阵元如表 2 所示,组态互作用本征 值及本征

	表 2	₿П,组态	。 互作用哈鲁	密橫矩阵		
Table 2	The Hamilt	on matrix	elements of	CI for the	$B^3\Pi_g$ state	
			<u> </u>	<u> </u>		

$\mathcal{D}_{k}(r)$ $\mathcal{D}_{j}(r)$	$\mathcal{D}_1(r)$	$\mathcal{Q}_2(r)$	$\mathcal{Q}_{3}(r)$	$\mathcal{O}_4(r)$	$\mathcal{B}_5(\tau)$	$\mathcal{D}_6(r)$	$\mathcal{O}_7(r)$	$arPsi_{8}(r)$
$\Phi_1(r)$	-131.99717	0	0.00062	0	0.02946	0	0.00517	0
$\Phi_2(\tau)$	0	-131.99717	0	0.00062	0	0.02946	0	0.00517
$\mathcal{D}_3(\tau)$	0.00062	0	-131.21333	0	-0.06148	0	-0.01112	0
$\mathcal{D}_4(r)$	0	0.00062	0	-131.21333	0	-0.06148	0	-0.01112
$I_5(r)$	0.02946	0	-0.06148	0	-131.14547	0	0.00576	0
$\mathcal{D}_{\ell}(r)$	0	0.02946	0	-0.06148	0	-131.14547	0	0.00576
	0.00517	0	-0.01112	0	0.00576	0	-117.00842	0
$\Phi_8(r)$	0	0.00517	0	-0.01112	0	0.00576	0	-117.00842

表3 B⁸II。组态互作用本征值及本征函数

Table 3 The eigen values and eigen functions of CI for the $B^3 \Pi_p$ state

$X_i(r)$	$X_1(\tau)$	$X_2(r)$	$X_3(r)$	$X_4(r)$	$X_5(r)$	$X_6(r)$	$X_7(r)$	$X_8(r)$			
$\overline{\mathcal{G}_{k}(r)}^{E_{i}(\mathbf{a}.\mathbf{v}.)}$	-131.99820	-131.9982(-131.24931	-131.24931	-131.10848	-131.10848	-117.00841	-117.00841			
$arPsi_1(r)$	0.99939	0	0.02061	0	0.02823	0	0,00035	0			
$\Phi_2(r)$	0	0.99939	0	0.02061	0	0.02823	0	0,00035			
	-0.00352	0	0,86286	0	0.50543	0	-0.00078	0			
$\overline{\mathcal{O}_4(\tau)}$	0	-0.00352	0	0.86286	0	-0.50543	0	-0.00078			
$\mathcal{Q}_{E}(r)$	-0.03478	0	0,50502	0	0.86241	0	0.00041	0			
$\mathcal{I}_{\epsilon}(r)$	0	-0.03478	0	0.50502	0	0.86241	0	0.00041			
$\boldsymbol{\varphi}_{l}(r)$	-0.00033	0	0,00046	0	-0.00076	0	1.00000	0			
$\mathcal{D}_8(\tau)$	0	-0.00033	0	0.00046	0	-0.00076	0	1.00000			

矢如表3所示。

¢

8

 $B^{3}\Pi_{\rho}$ 态的能量 $E(B^{3}\Pi_{\rho}) = -108.29808$ a. u.; $B^{3}\Pi_{\rho}$ 态相对于基态的能量为 $E(B^{3}\Pi_{\rho}) - E_{0} = 7.50172$ eV (实验值为 7.39288 eV)^[3]; $X_{1}(r), X_{2}(r), ..., X_{s}(r)$ 均为 ${}^{3}\Pi_{\rho}$ 态的波 函数, 故 $B^{3}\Pi_{\rho}$ 态的波函数应为与最小能量本征值对应的本征矢, 即

$$\begin{aligned} X_1(B^3\Pi_g) &= B_1 \Phi_1(r) + B_2 \Phi_3(r) + B_3 \Phi_5(r) + B_4 \Phi_7(r), \\ X_2(B^3\Pi_g) &= B_1 \Phi_2(r) + B_2 \Phi_4(r) + B_3 \Phi_6(r) + B_4 \Phi_8(r), \end{aligned}$$
(14)

式中 $B_1 = 0.99939$, $B_2 = -0.00352$, $B_3 = -0.03478$, $B_4 = -0.00033$ 。

3. 氮分子 C³Ⅱ。态的能量及波函数

 $C^{3}\Pi_{v}$ 态的主要组态函数是一个电子由 φ_{4} 轨道激发到 $\varphi_{8}(\sigma, \varphi_{0})$ 轨道所致,根据选择组

4

态函数的准则可得如下组态函数:

$$\begin{split} & \Phi_1(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \varphi_8 \ \varphi_5 \overline{\varphi_5} \ \varphi_6 \overline{\varphi_6} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \|, \\ & \Phi_2(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_3 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \varphi_9 \ \varphi_5 \overline{\varphi_5} \ \varphi_6 \overline{\varphi_6} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \|, \\ & \Phi_3(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_3 \varphi_9 \ \varphi_8 \overline{\varphi_8} \ \varphi_4 \overline{\varphi_6} \ \varphi_5 \overline{\varphi_5} \ \varphi_6 \overline{\varphi_6} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \|, \\ & \Phi_4(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_3 \varphi_9 \ \varphi_8 \overline{\varphi_8} \ \varphi_4 \overline{\varphi_6} \ \varphi_5 \overline{\varphi_5} \ \varphi_6 \overline{\varphi_6} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \|, \\ & \Phi_5(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_5 \overline{\varphi_5} \ \varphi_6 \overline{\varphi_6} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \|, \\ & \Phi_5(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_5 \overline{\varphi_5} \ \varphi_6 \overline{\varphi_6} \ \varphi_9 \overline{\varphi_{10}} \|, \\ & \Phi_5(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_6 \overline{\varphi_6} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \ \varphi_6 \overline{\varphi_{10}} \|, \\ & \Phi_6(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_6 \overline{\varphi_6} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \ \varphi_9 \overline{\varphi_{10}} \|, \\ & \Phi_9(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_6 \overline{\varphi_6} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \ \varphi_9 \overline{\varphi_{10}} \|, \\ & \Phi_{10}(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_6 \overline{\varphi_6} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \ \varphi_9 \overline{\varphi_{10}} \|, \\ & \Phi_{10}(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_6 \overline{\varphi_6} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \ \varphi_9 \overline{\varphi_{10}} \|, \\ & \Phi_{10}(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_6 \overline{\varphi_6} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \ \varphi_9 \overline{\varphi_{10}} \|, \\ & \Phi_{11}(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_5 \overline{\varphi_7} \ \varphi_6 \overline{\varphi_8} \ \varphi_9 \overline{\varphi_8} \|, \\ & \Phi_{12}(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_5 \overline{\varphi_7} \ \varphi_6 \overline{\varphi_8} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \|, \\ & \Phi_{13}(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_5 \overline{\varphi_7} \ \varphi_6 \overline{\varphi_7} \ \varphi_5 \overline{\varphi_9} \|, \\ & \Phi_{13}(r) = \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \ \varphi_5 \overline{\varphi_6} \ \varphi_8 \overline{\varphi_{10}} \|, \\ & + \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \ \varphi_5 \overline{\varphi_6} \ \varphi_9 \overline{\varphi_{10}} \|, \\ & + \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \ \varphi_5 \overline{\varphi_6} \ \varphi_9 \overline{\varphi_{10}} \|, \\ & + \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \ \varphi_2 \overline{\varphi_2} \ \varphi_3 \overline{\varphi_3} \ \varphi_4 \overline{\varphi_4} \ \varphi_7 \overline{\varphi_7} \ \varphi_5 \overline{\varphi_6} \ \varphi_9 \overline{\varphi_{10}} \|, \\ & + \|\varphi_$$

(15)

1	1											T			Ŧ											
	$arDelta_{m 0}(r)$	0,02387 0	0.00867 0	0.02782	0.02411	-30.77088	0.05092	0	0.00438	0.09160	00	0.0		$\varpi_{18}(r)$		00	0	00	0.00438	0.09160	0	e e	c (00	0.04700	0.04700 - 129.99471
	$arDelta_8(r)$	0 0.02387	0.00867	0 09789	0 120.77.028	0	0.02411	0.05092	00	0	0	0.09160		$\varphi_{17}(r)$		-0.11845	0	0.0012	0.09160	0.00438	0		c		0.02507	-131.54040 0.04700
	$arDelta_{7}(au)$	0.02387 0	0,00867	0.02782	- 130,84756	0.02411	0 05092	0	00	c	0.0	a c		$w_{\mathrm{i6}}(r)$		00	c	.	00	De	c		c		-131.61709	0.02507 0.04700
the C ⁹ II, state	Ø6(r)	0 0.12423	0 00334	0 70090		0.02182	0.02782	0.22415	00	00	0	0.00160		$\Phi_{18}(r)$		00	0	0.00438	00	00	0,09160	00	0 0	0.04700	11566-62T-	00
tents of CI for	$arDelta_b(au)$	-0.12423	-0.00334	-130,79089	0.02782	0.02782	0 0 99415	0	0.09160	0.00438	0	0 C		$\mathcal{Q}_{14}(r)$		00	0	00		00	0	c	c	0.02507	0.04700	0 0
ton matrix elen	$\mathcal{D}_4(\tau)$	0.00740	0	0	- 0, 000 P	0.00807	0.00867	-0,00835	00	00	0	0,00312 0		$\Phi_{13}(r)$		-0.11845 0	0.00312	0 0 09160	0	ec	0.00438	cc	c	131.54040 0.02507	0.04700	00
4 The Hamil	$\mathcal{D}_3(r)$	0.00740	-117.01028	-0.00334	0.00867	0.00867	0	0	0.00312	00	0	0 0		$\Phi_{12}(r)$		0 -0.01196	0	-0.00835	0.22415	0.05092	c	0.05092	-130.38500	00	00	00
Table	$\mathfrak{D}_{2}(r)$	-131_80883	0 00740		() () ()	0.02387	0.02387	-0,01196	00	00	0	-0.11845		$\varphi_{11}(r)$		-0.01196	-0.00835	0 0 99415	0	0,05092	0.05092	0 - 130, 38509	0	00	00	000
	$\varphi_1(r)$	-131.80883	0.00740	-0.12423	0.02387	0.02387	0 01106	0	-0.11845	00	0	00		$\varpi_{10}(r)$		0 02387	0	0.00867	0.2782	0.02411	c	-130.84756	0.05092	00	00	000
	$\omega_{i}(r)$	$\hat{\theta}_{1}^{(r)}$	66		e E E E	5. E.E.	010(1)	949 (1) (1)	019 (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	5.5 5.5	$\Phi_{16}(r)$	$\theta_{17}(r)$ $\theta_{18}(r)$	$\varphi_k(r)$	**/	$\varphi_s(r)$	01(r)	$\mathcal{O}_{3}(r)$	() () () () () () () () () () () () () (() () () () () () () () () () () () () (£.£	Ø0(T)	$\Theta_{10}(r)$	() 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	9 ¹² (3)	0 19 19 19 19 19	001 (1) (1)

3 期

1

1

I

ī

.

4

i.

氦分子第二正带系振子强度的理论计算

199

200								光			学		孚	: 	报										3 卷
	$X_{\mathfrak{g}}(r)$	-130,85754	U.01598	-0.00050	0.02092	0,96180	0 -0.25709	0 0.08548	0.00031	0.00169	0.0200	00	$X_{18}(r)$	-117.01026		0.00050	1.0000	0	0	0.00063	0.00063	0.00082	0	00	0 0.00021 0.00001
	$X_{B}(r)$	-130,86396	-0.13014	0	0.00	0.88752	0.01506	-0.04966	-0.41501	00	0.00386	0.14224 - 0.01395	$\lambda_{17}(r)$	-117.01026	0 00050	0000	0000-1	-0.00025	0.00063	0 00063	0	-0.0002	0.00021	0.0001	000
te	$X_{T}(r)$	-130.86396	-0.13014 0	0.00002	0.88752	0 - 0.049 66	0.01506	0 - 0.41501	0.14224	0.00386	0 0	00	$\Lambda_{16}(r)$	-129.98084		-0.00208	-0,00007	0 0.02108	0	0.11773	0.00550	0.02727	00	00	0.02897 0.03207 0.99149
or the C ¹ II _n st	$X_{6}(r)$	-131,51593	0 - 0.29402	0	-0.000	-0.17616 0	0.01235 0	0.01506 0	0.03057 0	00	0.21028	0.91420 - 0.03498	$A_{16}(r)$		-0.00208	0	0	0.02108	0.00550	0 11773	0	0.02121	0.03207	0.99149	000
nctions of CI f	$X_{b}(r)$	-131.51593	-0.29402	-0.00009	-0.17616	0.01506	0.01235	0.03057	0 0.91420	0.21028	-0.0498 0	00	$X_{14}(r)$	-130.26976	0	-0.03937	0.00055	0 0 41143	0	0.10847	0.10172	0.89652	00	00	-0.00108 0.03191 0.04794
ss and eigen fu	$N_4(r)$	- 131,62300	00 009509	000	00	0.03659 0	0.00001	-0.00387	-0.00555	èc	0.97665	-0.18766 -0.02287	$\Lambda_{13}(r)$	-130,26976	0.03037	0	0.00	0.41143	0.10172	0 10847		0.89052	0.03191	+62+0.0-	000
The eigen value	$\Lambda_{8}(r)$	-131.62300	0.09502) - (0.03659	-0.00387	0.0001	0 -0.00555	0 -0.18766	0.97665	-0.0228/	00	$X_{12}(r)$	-130.78237	=	0.03740	-0.00086	0	0	0,95257	0.24735	0 -0 19245	0	00	-0.00657 -0.01381 -0.10926
Table 5	$X_2(r)$	-131.86206	0 0 94041	15050 G	-0,00049	0.08309	-0.02277	-0.02369	-0.00340	000	-0.03216	0.52642 -0.00648	$X_{11}(r)$	-130.78237	0.03740	0	-0.00000	-0.05358	0.24735	0 0 05957	0.00	0.12240	-0.01381	-0.10926	000
	$X_1(r)$	-131.86206	0.94041	-0.00049	0.08309	-0.02369	0.02277	0.00340	0 0.32642	-0.03216	-0.00648	00	$\underline{X}_{10}(r)$	- 130.85754		0.01598	-0.00050	0 0000	0.0	-0.25709	0.96186	0 08548		00	0.00169 0.00031 0.02708
	$X_{\bullet}(r)$	$\varphi_k(r) = \frac{H_k(a.u.)}{\Phi_k(r)}$	(i) (i) (i)	55	9.61 (1)) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-				0 ¹³ (7)	$\theta_{\mathrm{ls}}(r)$		$X_1(r)$	E_{i_1} E_{i_2} E_{i_3} $(a.u.)$	() (m)	56	0 ² (r) 0 ⁴ (r)	e e e	$\theta_1(r)$	0°(1)		5 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	296 (E)	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	000 555 555

表 5 C³II。组态互作用本征值及本征函数

200

.

将投影算符 (9) 式分别作用在 (15) 式中的各个组态函数上,发现 $\sigma_{19}(r)$ 、 $\sigma_{20}(r)$ 、 $\sigma_{21}(r)$ 、 $\sigma_{22}(r)$ 对三重态无贡献。于是 $C^3 \Pi_{\bullet}$ 态的 组态函数为 $\sigma_{1}(r)$, $\sigma_{2}(r)$, $\sigma_{3}(r)$,…, $\sigma_{16}(r)$, $\sigma_{17}(r)$, $\sigma_{18}(r)$ 。 $C^3 \Pi_{\bullet}$ 组态互作用哈密顿矩阵元如表 4 所示,组态互作用本征值及本征矢 如表 5 所示。

 $C^{3}\Pi_{u}$ 态的能量 $E(C^{3}\Pi_{u}) = -108.16194$ a. u.; $C^{3}\Pi_{u}$ 态相对于基态的能量为 $E(C^{3}\Pi_{u}) - E_{0} = 11.20632 \text{ eV}(实验值为 11.05296 \text{ eV})^{23}$; $X_{1}(r), X_{2}(r), \dots, X_{18}(r)$ 均为 $^{3}\Pi_{u}$ 态的 波函数,故 $C^{3}\Pi_{u}$ 态的波函数应为与最小能量本征值对应的本征矢,即

$$X_{1}(C^{3}\Pi_{\bullet}) = C_{1}\Phi_{1}(r) + C_{2}\Phi_{3}(r) + C_{3}\Phi_{5}(r) + C_{4}\Phi_{7}(r) + C_{5}\Phi_{9}(r) + C_{6}\Phi_{11}(r) + C_{7}\Phi_{13} + C_{8}\Phi_{14}(r) + C_{9}\Phi_{15}(r),$$

$$X_{2}(C^{3}\Pi_{\bullet}) = C_{1}\Phi_{2}(r) + C_{2}\Phi_{4}(r) + C_{3}\Phi_{6}(r) + C_{5}\Phi_{8}(r) + C_{4}\Phi_{10}(r) + C_{6}\Phi_{12}(r) + C_{8}\Phi_{16}(r) + C_{7}\Phi_{17}(r) + C_{9}\Phi_{18}(r),$$
(16)

式中 $C_1 = 0.94041$, $C_2 = -0.00049$, $C_3 = 0.08309$, $C_4 = -0.02369$, $C_5 = -0.02277$, $C_6 = -0.00340$, $C_7 = 0.32642$, $C_8 = -0.03216$, $C_9 = -0.00648$ 。

对于自旋组合 $\beta\beta$ 及 $\alpha\beta+\beta\alpha$ 的支能态,计算结果与上相同,因此 $B^{3}\Pi_{g}$ 、 $C^{3}\Pi_{u}$ 均是三 重简并态,其能差为 $\Delta E (C^{3}\Pi_{u}-B^{3}\Pi_{g}) = 3.70460 \text{ eV}(实验值为 3.66006 \text{ eV})^{12}$ 。

4. 振子强度

考虑到分子轨道波函数的对称性后,由(2)式不难得到 $O^{3}\Pi_{u} - B^{3}\Pi_{o}$ 的跃迁矩分量为 $D_{x} = 0$,

 $D_y=0,$

ĩ

$$D_{\mathbf{z}} = -B_1 C_1 \langle \varphi_4(l) | z(l) | \varphi_7(l) \rangle - B_1 C_2 \langle \varphi_2(l) | z(l) | \varphi_7(l) \rangle$$

 $-(B_{1}C_{3}+B_{2}C_{9})\langle \varphi_{10}(l) | z(l) | \varphi_{7}(l) \rangle - B_{3}C_{1}\langle \varphi_{4}(l) | z(l) | \varphi_{3}(l) \rangle$

 $-B_{3}C_{2}\langle \varphi_{2}(l) | z(l) | \varphi_{3}(l) \rangle - B_{4}C_{1}\langle \varphi_{4}(l) | z(l) | \varphi_{1}(l) \rangle$

 $-B_{4}C_{2}\langle\varphi_{2}(l)|z(l)|\varphi_{1}(l)\rangle + (B_{1}C_{7}+B_{2}C_{5})\langle\varphi_{5}(l)|z(l)|\varphi_{8}(l)\rangle$

由(1)式得 N₂分子第二正带系的振子强度为 $f(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g) = 0.09739$ 。

四、讨 论

(1) 本文的理论计算值 f=0.09739 与 KB^{L00} 的实验值 0.1 及 KCKW^{L11} 的实验值 0.09 颇相符合。可见,用本文提出的计算分子电子态跃迁的 振子 强度 是较为有效的方法。

(2) 在本文的计算中,基函数(原子轨道波函数)取为十个。若将基函数的数目扩大,可 选取更多的组态函数,这可以进一步提高计算精度。

(3) 本文的计算使得求解双原子分子电子态的波函数及能量成为现实。本文提出的方 法原则上可以应用于所有双原子分子。

本文的计算是在 TQ-16 电子计算机及 CROMEMCO 微处理机上进行的。 计算中得到 昆明物理研究所郭建中、云南大学数学系沈勤祖的帮助,在此表示感谢。

^{=1.03590}

多考文献

- [1] Max Garbuny; «Optics Physics» (Academic Press, 1965)
- [2] G. Herzberg; «Molecular Spectra & Molecular Structure I. Diatomic Molecules», (Van Nostrand, New York, 1950).
- [3] B. N. Zare, E. D. Larsson et al.; J. Molec. Spectrosc., 1965, 15, No. 2 (Feb), 117.
- [4] S. A. Golden; J. QS & RT, 1967, 7, No. 1 (Jan/Feb), 225.
- [5] C. W. Allen; «Astrophysical Quantities», (University of London, The Athlone Press, 3rd edition, 1973).
- [6] C. C. J. Roothaan; Rev. Mod. Phys., 1951, 23, No. 1 (Jan), 69.
- [7] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff; Theoret. Chim. Acta, 1974, 35, No. 1 (30 Aug), 33.
- [8] Henry F. Schaefer III; «Methods of Electronic Structure Theory», (New York, Plenum, 1977).
- [9] C. W. Scherr; J. Chem. Phys., 1955, 23, No. 3 (Mar,), 569.
- [10] B. Kivel, K. Bailey; AVCO Res. Repert, 1957, No. 21 (December).
- [11] J. C. Keek, J. C. Camm et al.; Ann. Phys., 1959, 7, No. 1 (May), 1.
- [12] J. A. Pople, D. L. Beveridge; «Approximate Molecular Orbital Theory», (McGraw-Hill, 1970)

Theoretic calculation of the oscillator strength of the second positive band system of the nitrogen molecule

TIAN XINGSHIN AND XIONG YE

(Department of Physics, Yunnan University, Kunming)

(Received 1 March 1982)

Abstract

By means of the configuration interaction the energies and the wave functions for the excited $C^3\Pi_u$ and $B^3\Pi_g$ states of the nitrogen molecule are calculated with the electronic computers TQ-16 and CROMEMCO. The set of criteria for selecting configuration function are presented. The effects of other multiplicate states on the excited $C^3\Pi_u$ and $B^3\Pi_g$ states are excluded by using the projection operator. In the dipolar approximation the calculated value of the oscillator strength for the second positive band system of the nitrogen molecule is 0.09739, being in good agreement with experimental value. The presented method in the paper can be applied to all diatomic molecules.