

氮分子第二正带系振子强度的理论计算*

田兴时 熊 焯
(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CBOMEMCO微处理机计算了氮分子激发态 $O^3\Pi_u$ 、 $B^3\Pi_g$ 的能量及波函数,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,氮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^[5](文中采用原子单位)

$$f_{mn} = \frac{2}{3} \frac{|E_m - E_n|}{g_m} \sum_i \sum_j |D_{m,n}|^2, \quad (1)$$

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

$$D_{m,n} = \int X_m^*(r) \sum_i r_i X_n(r) dr, \quad (2)$$

收稿日期: 1982年3月1日

* 本文曾于1981年5月在“全国第二届激光管会议”上宣读。

式中 $X_{m_i}(r)$ 、 $X_{n_i}(r)$ 分别是 m_i 、 n_i 支能态的波函数; r_i 是第 i 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, 12]

$$\Phi_0(r) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \times \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\beta(1) & \cdots & \varphi_n(1)\alpha(1) & \varphi_n(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\beta(2) & \cdots & \varphi_n(2)\alpha(2) & \varphi_n(2)\beta(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_1(2n)\alpha(2n) & \varphi_1(2n)\beta(2n) & \varphi_2(2n)\alpha(2n) & \varphi_2(2n)\beta(2n) & \cdots & \varphi_n(2n)\alpha(2n) & \varphi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix}.$$

为了简洁起见, 上式可用下面的缩写符号代替

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

式中 α 、 β 是电子的自旋波函数; φ_i 是分子轨道波函数, 由下式确定

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

$m \geq n$, ψ_{ν} 是原子轨道波函数, 可以通过解久期方程求得 $C_{\nu i}$, $\varphi_i \in i$, 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, 必须由组态相互作用确定。

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 φ_g ($g=1, 2, \cdots, n$), 其中 φ_g 即为基态轨道。剩下的 φ_e ($e=n+1, n+2, \cdots, m-n$) 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:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1(r) &= \|\varphi_1\bar{\varphi}_1 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \cdots \varphi_g\varphi_e \cdots \varphi_n\bar{\varphi}_n\|, \quad \Phi_2(r) = \|\varphi_1\bar{\varphi}_1 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \cdots \bar{\varphi}_g\bar{\varphi}_e \cdots \varphi_n\bar{\varphi}_n\|, \\ \Phi_3(r) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\|\varphi_1\bar{\varphi}_1 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \cdots \varphi_g\bar{\varphi}_e \cdots \varphi_n\bar{\varphi}_n\| + \|\varphi_1\bar{\varphi}_1 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \cdots \bar{\varphi}_g\varphi_e \cdots \varphi_n\bar{\varphi}_n\|], \\ \Phi_4(r) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\|\varphi_1\bar{\varphi}_1 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \cdots \varphi_g\bar{\varphi}_e \cdots \varphi_n\bar{\varphi}_n\| - \|\varphi_1\bar{\varphi}_1 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \cdots \bar{\varphi}_g\varphi_e \cdots \varphi_n\bar{\varphi}_n\|]. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

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 $\Phi_k(r)$ 的线性组合来表示:

$$X_i(r) = \sum_k A_k \Phi_k(r), \quad (6)$$

式中 $\Phi_k(r)$ 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_p (轨道能为 ϵ_p) 激发到空轨道 φ_s 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 $S, S-1, \dots, -S$ 、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_p 的所有基态轨道上能得到自旋分量为 $S, S-1, \dots, -S$ 、轨道角动量在分子轴方向的投影量子数为 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}_z 的本征方程

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

式中

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}^2 &= \frac{1}{2} \sum_i^{2n} \sum_k^{2n} (\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_k^- + \hat{\sigma}_i^- \hat{\sigma}_k^+) + \hat{S}_n, \\ \hat{\sigma}_i^+ &= \hat{S}_{iz} + i\hat{S}_{iy}, \quad \hat{\sigma}_i^- = \hat{S}_{iz} - i\hat{S}_{iy}, \quad \hat{S}_z = \sum_i^{2n} \hat{S}_{iz}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

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

$$\hat{P}_q = \prod_{t \neq q} \frac{\hat{S}^2 - S_t}{S_q - S_t}, \quad (9)$$

式中 S_t, S_q 是自旋算符 \hat{S}^2 的本征值, t, q 表示多重度。将 \hat{P}_q 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

$$\hat{P}_3 = -\frac{1}{8\hbar^4} \hat{S}^2 (\hat{S}^2 - 6\hbar^2). \quad (10)$$

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. 氮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^[9]

$$\left. \begin{aligned} 1s &= (\xi_1^3/\Pi)^{\frac{1}{2}} \exp(-\xi_1 r), \\ 2s &= (1-t^2)^{-\frac{1}{2}} [(\xi_2^3/3\Pi)^{\frac{1}{2}} r \exp(-\xi_2 r) - t(\xi_1^3/\Pi)^{\frac{1}{2}} \exp(-\xi_1 r)], \\ 2p\sigma &= (\xi_2^3/\Pi)^{\frac{1}{2}} r \cos\theta \cdot \exp(-\xi_2 r), \\ 2p\Pi &= (\xi_2^3/\Pi)^{\frac{1}{2}} r \sin\theta \cdot \cos\varphi \cdot \exp(-\xi_2 r), \\ 2p\bar{\Pi} &= (\xi_2^3/\Pi)^{\frac{1}{2}} r \sin\theta \cdot \sin\varphi \cdot \exp(-\xi_2 r), \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

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

表 1 N_2 分子的分子轨道波函数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	$1.00249(\sigma_u 1s) + 0.02719(\sigma_u 2s) + 0.01215(\sigma_u 2p)$	-15.71978
φ_3	$-0.08153(\sigma_g 1s) + 0.67228(\sigma_g 2s) + 0.33907(\sigma_g 2p)$	-1.45270
φ_4	$0.01052(\sigma_u 1s) + 1.02041(\sigma_u 2s) - 0.37622(\sigma_u 2p)$	-0.73059
φ_5	$0.88313(\Pi_u 2p)$	-0.57973
φ_6	$0.88313(\bar{\Pi}_u 2p)$	-0.57973
φ_7	$0.04299(\sigma_g 1s) + 0.55883(\sigma_g 2s) - 0.85312(\sigma_g 2p)$	-0.54458
φ_8	$1.18031(\Pi_g 2p)$	0.27293
φ_9	$1.18031(\bar{\Pi}_g 2p)$	0.27293
φ_{10}	$0.23418(\sigma_u 1s) + 1.66328(\sigma_u 2s) + 1.72053(\sigma_u 2p)$	1.10267

$$\left. \begin{aligned}
 \sigma_g 1s &= (1s_a + 1s_b) / \sqrt{2}, & \sigma_g 2s &= (2s_a + 2s_b) / \sqrt{2}, \\
 \sigma_g 2p &= (2p\sigma_a + 2p\sigma_b) / \sqrt{2}, \\
 \sigma_u 1s &= (1s_a - 1s_b) / \sqrt{2}, & \sigma_u 2s &= (2s_a - 2s_b) / \sqrt{2}, \\
 \sigma_u 2p &= (2p\sigma_a - 2p\sigma_b) / \sqrt{2}, \\
 \Pi_u 2p &= (2p\Pi_a + 2p\Pi_b) / \sqrt{2}, & \bar{\Pi}_u 2p &= (2p\bar{\Pi}_a + 2p\bar{\Pi}_b) / \sqrt{2}, \\
 \Pi_g 2p &= (2p\Pi_a - 2p\Pi_b) / \sqrt{2}, & \bar{\Pi}_g 2p &= (2p\bar{\Pi}_a - 2p\bar{\Pi}_b) / \sqrt{2}.
 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

基态能 $E_0 = -108.57376$ a.u.。

将 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$ 和 φ_7 代入 (3) 式即得基态波函数 $\Phi_0(r)$ 。

2. 氮分子 $B^3\Pi_g$ 态的能量及波函数

$B^3\Pi_g$ 态的主要组态函数是一个电子由 φ_7 轨道激发到 φ_8 (或 φ_9) 轨道所致, 根据选择组态函数的准则可得如下组态函数:

$$\left. \begin{aligned}
 \Phi_1(r) &= \|\varphi_1\bar{\varphi}_1 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \varphi_3\bar{\varphi}_3 \varphi_4\bar{\varphi}_4 \varphi_5\bar{\varphi}_5 \varphi_6\bar{\varphi}_6 \varphi_7\varphi_8\|, \\
 \Phi_2(r) &= \|\varphi_1\bar{\varphi}_1 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \varphi_3\bar{\varphi}_3 \varphi_4\bar{\varphi}_4 \varphi_5\bar{\varphi}_5 \varphi_6\bar{\varphi}_6 \varphi_7\varphi_9\|, \\
 \Phi_3(r) &= \|\varphi_1\bar{\varphi}_1 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \varphi_3\bar{\varphi}_3 \varphi_4\bar{\varphi}_4 \varphi_5\varphi_{10} \varphi_6\bar{\varphi}_6 \varphi_7\bar{\varphi}_7\|, \\
 \Phi_4(r) &= \|\varphi_1\bar{\varphi}_1 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \varphi_3\bar{\varphi}_3 \varphi_4\bar{\varphi}_4 \varphi_5\bar{\varphi}_5 \varphi_6\varphi_{10} \varphi_7\bar{\varphi}_7\|, \\
 \Phi_5(r) &= \|\varphi_1\bar{\varphi}_1 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \varphi_3\varphi_8 \varphi_4\bar{\varphi}_4 \varphi_5\bar{\varphi}_5 \varphi_6\bar{\varphi}_6 \varphi_7\bar{\varphi}_7\|, \\
 \Phi_6(r) &= \|\varphi_1\bar{\varphi}_1 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \varphi_3\varphi_9 \varphi_4\bar{\varphi}_4 \varphi_5\bar{\varphi}_5 \varphi_6\bar{\varphi}_6 \varphi_7\bar{\varphi}_7\|, \\
 \Phi_7(r) &= \|\varphi_1\varphi_8 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \varphi_3\bar{\varphi}_3 \varphi_4\bar{\varphi}_4 \varphi_5\bar{\varphi}_5 \varphi_6\bar{\varphi}_6 \varphi_7\bar{\varphi}_7\|, \\
 \Phi_8(r) &= \|\varphi_1\varphi_9 \varphi_2\bar{\varphi}_2 \varphi_3\bar{\varphi}_3 \varphi_4\bar{\varphi}_4 \varphi_5\bar{\varphi}_5 \varphi_6\bar{\varphi}_6 \varphi_7\bar{\varphi}_7\|.
 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

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。 $B^3\Pi_g$ 组态相互作用哈密顿矩阵元如表 2 所示, 组态相互作用本征值及本征

表 2 $B^3\Pi_u$ 组态相互作用哈密顿矩阵
Table 2 The Hamilton matrix elements of CI for the $B^3\Pi_u$ state

$\Phi_k(r)$ \ $\Phi_j(r)$	$\Phi_1(r)$	$\Phi_2(r)$	$\Phi_3(r)$	$\Phi_4(r)$	$\Phi_5(r)$	$\Phi_6(r)$	$\Phi_7(r)$	$\Phi_8(r)$
$\Phi_1(r)$	-131.99717	0	0.00062	0	0.02946	0	0.00517	0
$\Phi_2(r)$	0	-131.99717	0	0.00062	0	0.02946	0	0.00517
$\Phi_3(r)$	0.00062	0	-131.21333	0	-0.06148	0	-0.01112	0
$\Phi_4(r)$	0	0.00062	0	-131.21333	0	-0.06148	0	-0.01112
$\Phi_5(r)$	0.02946	0	-0.06148	0	-131.14547	0	0.00576	0
$\Phi_6(r)$	0	0.02946	0	-0.06148	0	-131.14547	0	0.00576
$\Phi_7(r)$	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 $B^3\Pi_u$ 组态相互作用本征值及本征函数
Table 3 The eigen values and eigen functions of CI for the $B^3\Pi_u$ state

$X_k(r)$ \ $X_j(r)$	$X_1(r)$	$X_2(r)$	$X_3(r)$	$X_4(r)$	$X_5(r)$	$X_6(r)$	$X_7(r)$	$X_8(r)$
$E_i(\text{a.u.})$	-131.99820	-131.99820	-131.24931	-131.24931	-131.10848	-131.10848	-117.00841	-117.00841
$\Phi_1(r)$	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
$\Phi_3(r)$	-0.00352	0	0.86286	0	-0.50543	0	-0.00078	0
$\Phi_4(r)$	0	-0.00352	0	0.86286	0	-0.50543	0	-0.00078
$\Phi_5(r)$	-0.03478	0	0.50502	0	0.86241	0	0.00041	0
$\Phi_6(r)$	0	-0.03478	0	0.50502	0	0.86241	0	0.00041
$\Phi_7(r)$	-0.00033	0	0.00046	0	-0.00076	0	1.00000	0
$\Phi_8(r)$	0	-0.00033	0	0.00046	0	-0.00076	0	1.00000

矢如表 3 所示。

$B^3\Pi_u$ 态的能量 $E(B^3\Pi_u) = -108.29808 \text{ a. u.}$; $B^3\Pi_u$ 态相对于基态的能量为 $E(B^3\Pi_u) - E_0 = 7.50172 \text{ eV}$ (实验值为 7.39288 eV)^[2]; $X_1(r), X_2(r), \dots, X_8(r)$ 均为 $^3\Pi_u$ 态的波函数, 故 $B^3\Pi_u$ 态的波函数应为与最小能量本征值对应的本征矢, 即

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

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

3. 氮分子 $C^3\Pi_u$ 态的能量及波函数

$C^3\Pi_u$ 态的主要组态函数是一个电子由 φ_4 轨道激发到 φ_8 (或 φ_6) 轨道所致, 根据选择组

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 $\Phi_{19}(r)$ 、 $\Phi_{20}(r)$ 、 $\Phi_{21}(r)$ 、 $\Phi_{22}(r)$ 对三重态无贡献。于是 $C^3\Pi_u$ 态的组态函数为 $\Phi_1(r)$ 、 $\Phi_2(r)$ 、 $\Phi_3(r)$ 、 \dots 、 $\Phi_{16}(r)$ 、 $\Phi_{17}(r)$ 、 $\Phi_{18}(r)$ 。 $C^3\Pi_u$ 组态相互作用哈密顿矩阵元如表4所示,组态相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 $E(C^3\Pi_u) - E_0 = 11.20632$ eV(实验值为 11.05296 eV)^[2]; $X_1(r)$ 、 $X_2(r)$ 、 \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

$$\left. \begin{aligned} X_1(C^3\Pi_u) &= C_1\Phi_1(r) + C_2\Phi_3(r) + C_3\Phi_5(r) + C_4\Phi_7(r) + C_5\Phi_9(r) \\ &\quad + C_6\Phi_{11}(r) + C_7\Phi_{13} + C_8\Phi_{14}(r) + C_9\Phi_{15}(r), \\ X_2(C^3\Pi_u) &= C_1\Phi_2(r) + C_2\Phi_4(r) + C_3\Phi_6(r) + C_5\Phi_8(r) + C_4\Phi_{10}(r) \\ &\quad + C_6\Phi_{12}(r) + C_8\Phi_{16}(r) + C_7\Phi_{17}(r) + C_9\Phi_{18}(r), \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

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 $\Delta E(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g) = 3.70460$ eV(实验值为 3.66006 eV)^[2]。

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 $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ 的跃迁矩分量为

$$\begin{aligned} D_x &= 0, \\ D_y &= 0, \\ D_z &= -B_1C_1\langle\varphi_4(l)|z(l)|\varphi_7(l)\rangle - B_1C_2\langle\varphi_2(l)|z(l)|\varphi_7(l)\rangle \\ &\quad - (B_1C_3 + B_2C_9)\langle\varphi_{10}(l)|z(l)|\varphi_7(l)\rangle - B_3C_1\langle\varphi_4(l)|z(l)|\varphi_3(l)\rangle \\ &\quad - B_3C_2\langle\varphi_2(l)|z(l)|\varphi_3(l)\rangle - B_4C_1\langle\varphi_4(l)|z(l)|\varphi_1(l)\rangle \\ &\quad - B_4C_2\langle\varphi_2(l)|z(l)|\varphi_1(l)\rangle + (B_1C_7 + B_2C_5)\langle\varphi_5(l)|z(l)|\varphi_8(l)\rangle \\ &= 1.03590. \end{aligned}$$

由(1)式得 N_2 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^[10]的实验值0.1及KCKW^[11]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。

参 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; *Asiropysical 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] E. 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 $O^3\Pi_u$ 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 $O^3\Pi_u$ 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.