

# 计算 SnO 分子振动光谱的一种新方法

胡承正 贺英侠  
(武汉大学物理系)

## 提 要

本文利用代数方法计算了 SnO 分子几个低位电子态的振动能级和它们之间跃迁产生的光谱带, 所得结果与传统方法<sup>[1]</sup>和测量值一致。

## 一、引 言

本世纪七十年代初, 利用电子跃迁化学发光反应寻求可见激光体系的工作开始有所发展。近年来对高光子产率的化学反应  $\text{Sn} + \text{N}_2\text{O}$  进行了大量的研究<sup>[1]</sup>, 不少人用传统方法计算过 SnO 的振动转动能级和光谱。这两三年, F. Iachello 等人将 IBM 理论推广到分子物理领域<sup>[2]</sup>。他们利用分子动力学对称性和一系列代数技巧研究了分子的振动-转动能谱。这种不同于传统方法的代数方法在处理多原子分子时具有只产生一组耦合代数方程的明显优点。本文结合这两方面的工作, 利用代数方法计算了 SnO 分子几个低位电子态的振动能级和它们之间跃迁产生的振动光谱带, 得到与传统方法和测量值一致的结果。

## 二、计算方法

近年来, F. Iachello 等人建议<sup>[2]</sup>, 在描写分子的振动-转动能谱时可以利用一种代数方法, 又称为“振转模型”(vibron model)。分子的振动-转动光谱来源于分子整体准刚性平衡构型的转动和组成分子各原子核围绕平衡位置的内部振动。在双原子分子这一简单情形中, 共有三个自由度, 以原子核的间距  $r$  表示。F. Iachello 等人认为, 这种振动-转动谱结构可以等价地由四个玻色子产生(湮没)算符的集合描写。它们是角动量  $L=0$  的  $\sigma$  玻色子和角动量  $L=1$  的  $\pi$  玻色子, 在扣除总玻色子数确定这一限制条件后, 系统仍然只有三个独立自由度。二次量子化后, 系统的哈密顿量可以用这些玻色子算符  $\sigma^+, \sigma, \tilde{\pi}_\mu^+, \pi_\mu (\mu=0, \pm 1)$  的线性乘积展开, 即它的谱生成群为  $U(4)$ 。对于双原子分子, 包含一体和二体项的哈密顿量最一般形式为

$$H = h_0 + e_1 n_\pi + e_2 n_\pi^2 + e_3 J^2 + e_4 D^2. \quad (1)$$

其中,  $h_0, e_1, e_2, e_3, e_4$  为参数,

粒子数算符	$n_\pi = \sqrt{3} [\pi^+ \times \tilde{\pi}]_0^{(0)},$	} (2)
角动量算符	$J_\mu = \sqrt{2} [\pi^+ \times \tilde{\pi}]_\mu^{(1)},$	
偶极矩算符	$D_\mu = [\pi^+ \times \tilde{\sigma} + \sigma^+ \times \tilde{\pi}_\mu^{(1)}],$	
球张量	$\tilde{\sigma} = \sigma, \tilde{\pi}_\mu = (-1)^{1-\mu} \pi_{-\mu}.$	

收稿日期: 1986年1月7日; 收到修改稿日期: 1986年3月3日

动力学对称群  $U(4)$  有两个可能的子群链

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad & U(4) \supset O(4) \supset O(3) \supset O(2), \\ \text{(II)} \quad & U(4) \supset U(3) \supset O(3) \supset O(2). \end{aligned} \quad (3)$$

这两种子群链是两种极限情况, 它反映了双原子分子两种动力学对称  $O(4)$  和  $U(3)$ 。分子的状态可以用这两个群链进行完全分类。对显示  $O(4)$  对称性的双原子分子, 相应的哈密顿量变为

$$H^{(I)} = F + AC_2(O4) + BC_2(O3), \quad (4)$$

其中  $F, A, B$  是参量,  $C_2(O4), C_2(O3)$  分别是  $O(4), O(3)$  群的 Casimir 算子

$$\begin{aligned} C_2(O4) &= D^2 + J^2, \\ C_2(O3) &= J^2, \end{aligned} \quad (5)$$

在以群链 I 的各个子群的不可约表示完全分类的本征函数  $|N\omega JM\rangle$  标记的状态中, 其能量本征值  $E^{(I)}$  是

$$E^{(I)}(N\omega JM) = F + A\omega(\omega + 2) + BJ(J + 1). \quad (6)$$

而振动量子数

$$\nu = \frac{1}{2}(N - \omega). \quad (7)$$

对显示  $U(3)$  对称性的双原子分子, 相应的哈密顿量变为

$$H^{(II)} = F + \epsilon C_1(U3) + \alpha C_2(U3) + \beta C_2(O3), \quad (8)$$

其中  $F, \epsilon, \alpha, \beta$  是参量,  $C_1(U3), C_2(U3)$  分别是  $U(3)$  群的一次、二次 Casimir 算子

$$C_1(U3) = n_x, \quad C_2(U3) = n_x^2 + 3n_x. \quad (9)$$

在以群链 II 的各个子群的不可约表示完全分类的本征函数  $|Nn_x JM\rangle$  标记的状态中, 其能量本征值  $E^{(II)}$  为

$$E^{(II)}(Nn_x JM) = F + \epsilon n_x + \alpha n_x(n_x + 3) + \beta J(J + 1). \quad (10)$$

### 三、计算结果

本文利用公式 (2) 计算了 SnO 分子电子态  $X^1\Sigma^+(O^+)$  和  $a^3\Sigma^+(1)$  的振动能级, 结果

Table 1. Vibrational levels for the  $X^1\Sigma^+(O^+)$  and  $a^3\Sigma^+(1)$  states of SnO ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu$	vibrational levels for state	
	$X^1\Sigma^+(O^+)$	$a^3\Sigma^+(1)$
0	410.3	20890.1
1	1225.3	21440.7
2	2032.9	21985.7
3	2833.0	22524.8
4	3625.7	23058.3
5	4410.8	23586.0
6	5188.5	24108.0
7	5958.7	24624.2
8	6721.4	25134.7
9	7476.6	25639.5

Table 2 The band heads of the  $a^3\Sigma^+(1) \rightarrow X^1\Sigma^+(0^+)$  system of  $\text{SnOcm}^{-1}$ 

$v'$	$v''$	measured	calculated	measured-calculated
0	1	19666	19664.8	1.2
0	2	18859	18857.2	1.8
0	3	18058	18057.1	0.9
0	4	17265	17264.4	0.6
0	5	16480	16479.3	0.7
0	6	15700	15701.6	-1.6
0	7	14930	14931.4	-1.4
0	8	14168	14168.7	-0.7
0	9	13413	13413.5	-0.5
0	10	12667	12665.7	1.3
1	0	21031	21030.4	0.6
1	1	20219	20215.4	3.6
1	2	19412	19407.8	4.2
1	3	18611	18607.7	3.3
1	4	17814	17815.0	-1.0
1	7	15478	15482.0	-4.0
1	8	14718	14719.3	-1.3
1	9	13964	13964.1	-0.1
1	10	13216	13216.3	-0.3
1	11	12473	12476.0	-3.0
2	0	21576	21575.4	0.6
2	1	20763	20760.4	2.6
2	2	19956	19952.8	3.2
2	6	16796	16797.2	-1.2
2	10	13762	13761.3	0.7
2	12	12280	12288.2	-8.2
3	0	22113	22114.5	-1.5
3	1	21304	21299.5	4.5
3	2	20487	20491.9	-4.9
3	12	12818	12827.3	-9.3
4	0	22649	22648.0	1.0
4	1	21837	21833.0	4.0
5	0	23175	23175.7	-0.7
5	1	22363	22360.7	2.3
6	0	23702	23697.7	4.3
9	3	22800	22806.5	-6.5

列于表1。公式(6)中的参数,对 $X^1\Sigma^+(0^+)$ 态选为 $N=218$ ,  $F=45238.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A=-0.9347 \text{ cm}^{-1}$ ,对 $a^3\Sigma^+(1)$ 态选为 $N=192$ ,  $F=47596.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A=-0.717 \text{ cm}^{-1}$ 。表2给出了它们之间跃迁产生的振动带的带头,表中测量值取自文献[3]。计算表明,对文献[3]所给出的其他光谱跃迁系,用代数方法得到的结果和用传统方法所得到的结果以及实验观测到的结果都是比较一致的。

本文作者衷心感谢王治梁教授所给予的指教。

## 参 考 文 献

- [1] 楼南泉:《应用激光》, 1982, **2**, No. 1 (Feb), 5。  
[2] F. Iachello and R. D. Levine; *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, No. 6 (Sep), 3046。  
[3] 王秀岩等;《中国科学》(B), 1985, No. 8 (Aug), 695。

## A new method for calculating vibrational spectra of diatomic molecule SnO

HU CHENGZHENG AND HO YINGXIA

(Department of Physics, Wuhan University, Wuhan)

(Received 7 January 1986; revised 3 March 1986)

### Abstract

The vibrational levels of some low-lying electronic states of diatomic SnO and the vibrational bands that arise from transitions between such levels have been calculated by using algebraic techniques. The results thus obtained are in agreement with experiments and the results of classical analysis.