

以 Ne 原子为联合原子的系列分子 里德伯能级结构*

杨焕旺 刘 磊 李家明

山东大学物理系, 济南, 250014 中国科学院物理研究所, 北京, 100080

1991 年 2 月 8 日收到

本文在独立电子近似的基础上, 利用多重散射自洽场理论方法, 系统地计算了含 10 个电子的分子 $B_2, HF, H_2O, NH_3, CH_4$ 的里德伯能级结构. 通过分析这些分子量子数亏损的变化规律, 阐明了其激发态的电子能级结构. 根据分子电子组态的联合原子极限, 确定了各里德伯初始态的主量子数. 量子数亏损的计算值与已有的实验值符合良好.

PACC: 3150

一、引 言

对分子的超激发态的研究具有很重要的意义. 分子的超激发态分为两类: (1) 无数个分子里德伯态、自电离态以及相应的连续态, 形成分子的电离通道, 它的电子组态由分子离子和分子里德伯轨道所构成; (2) 若干分子的非里德伯态, 它的电子组态含有分子的激发价键轨道, 构成分子的解离通道. 在多通道量子数亏损的理论框架下, 可对这些激发态统一处理^[1,2]. 在电离通道中, 无数个里德伯态、自电离态以及相应的连续态, 可以用一组紧致的物理参数(本征通道量子数亏损 μ_α 和相应的转换矩阵 $U_{i\alpha}$) 统一描述, 下标 α 表示本征通道, 它对应于分子点群的不可约表示, 下标 i 表示激发电子与分子离子实在作用域外形成的各种分解通道. 量子数亏损绝对值的大小, 表示激发电子与分子离子实在作用域内相互作用的强弱, 而其符号的正负反映了分子离子实对激发电子波函数的吸引或排斥. 转换矩阵 $U_{i\alpha}$ 表示各种库仑驻波线性叠加的权重系数. 如果定量求得转换矩阵 $U_{i\alpha}$ 和量子数亏损 μ_α , 则可定量分析里德伯能级结构和分子激发态的动力学特征. 转换矩阵 $U_{i\alpha}$ 和量子数亏损 μ_α 一般包括分子的转动、振动, 以及电子部分, 这里主要计算分子的电子部分. 利用多重散射自洽场理论方法^[3], 首先求得分子自洽势, 从而求得量子数亏损和相应的转换矩阵. 以前我们曾利用这一理论方法成功地计算了一些分子的量子数亏损^[4-7], 定量地分析了其分子的里德伯能级结构和激发态的动力学特征. 本文系统地计算了含 10 个电子的分子 $B_2, HF, H_2O, NH_3, CH_4$ 的量子数亏损, 分析了其分子的里德伯能级结构和激发态的动力学特征.

* 国家自然科学基金和中国科学院重大项目基金资助的课题.

二、理论计算方法及分析

在独立电子近似的基础上, 利用多重散射自洽场理论方法^[3], 首先求得分子自洽势, 从而求得量子数亏损和相应的转换矩阵。这时, 分子的里德伯态和其相应的连续态形成一个本征通道。由于分子自洽势不具有中心对称性, 而具有点群对称性, 因此轨道角动量 l 不再是好量子数。本征通道应该用点群的不可约表示 τ 来表示。但为了进一步分析本征通道的动力学特性, 我们还可以用绝对值最大的 $U_{i\alpha}$ 所对应的分波 l 来标识该本征通道, 各本征通道可用 $l\tau$ 来表示。各本征通道 $l\tau$ 的量子数亏损 μ 的绝对值随 l 的增大而减小, 因为该本征通道的激发电子感受到较强的离心势。当分子的各原子核相互靠近而成为一联合原子时, 我们称之为分子的联合原子极限。对于联合原子, 这里的 l 变为好量子数, 本征通道则用 l 来表示。量子数亏损随 l 的变化规律与分子的情况相同。这时分子的里德伯系列对应着某本征通道。量子数亏损和里德伯能级的关系为 $\epsilon_n = -1/(n - \mu)^2$, 能量以里德伯为单位, n 为主量子数, 可由分子的电子组态的联合原子极限(以后称为电子组态的极限)来确定。分子的电子组态的极限所对应的原子与分子的联合原子不同, 下面将以具体例子来说明。由于量子数亏损 μ 是随能量缓变的函数, 在阈值上下连续相接, 因此可用阈值处的量子数亏损来说明里德伯电子结构。表 1 列出含 10 个电子的分子 $B_2, HF, H_2O, NH_3, CH_4$ 在阈值处的量子数亏损, 这些分子的联合原子为 Ne 原子。本文将逐一分析这些分子的里德伯能级结构。

从 Ne 原子分成相同的两部分, 形成中性 B_2 分子。其对称性为 $D_{\infty h}$, 不可约表示 τ 为 $\sigma_g, \sigma_u, \pi_u, \pi_g$ 等; 因此, 各里德伯系列(本征通道)表示为 $l\tau$, 即 $s\sigma_g, p\sigma_u, p\pi_u$ 等。B 原子的价电子轨道为 $2s$ 和 $2p$, 两个 $2p$ 价电子轨道叠加可形成 4 个键轨道, 分别为两个成键分子轨道 $3\sigma_g(2p\sigma - 2p\sigma), 1\pi_u(2p\pi - 2p\pi)$ 和两个反键分子轨道 $1\pi_g^*(2p\pi - 2p\pi), f\sigma_u^*(2p\sigma - 2p\sigma)$, 其中 $f\sigma_u^*$ 反键轨道被排斥在阈值以上, 形成所谓的势形共振^[5]。由于 B 原子的 $2s$ 和 $2p$ 价电子轨道存在强烈的杂化, 使得 $3\sigma_g$ 成键的轨道能高于 $1\pi_u$ 成键的轨道能, 因此 B_2 分子的基态电子组态为 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$ 。 B_2 分子涉及 $1\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_g, 2\sigma_u, 1\pi_u, 1\pi_g^*, 3\sigma_g$ 等 7 个分子键轨道。这些分子键轨道最多可容纳 18 个电子, 对应于容纳 18 个电子的 Ar 原子。该分子的电子组态的极限则对应着 Ar 原子的电子组态, 因此 B_2 分子的 $s\sigma_g, p\sigma_u, p\pi_u$ 里德伯系列的初始态的主量子数应为 4。 $l \geq 2$ 以上的 $l\tau$ 里德伯系列, 由于量子数亏损趋近于零而类似于 H 原子的里德伯系列, 则应按 H 原子来确定初始态的主量子数, 即 $d\tau$ 各系列的初始态的主量子数应取为 3, 而 $f\tau$ 各系列的初始态的主量子数应取为 4。除上述的里德伯系列外, 在 σ_g 对称块内, 存在着一个成键分子轨道 $3\sigma_g$; 在 π_g 对称块内, 还存在着一个反键轨道 $1\pi_g^*$ 它们都不属于里德伯态。表 1 表明: B_2 分子 $s\sigma_g$ 里德伯系列的量子数亏损比 Ne 原子相应里德伯系列的量子数亏损大。这是由于 σ_g 对称块存在成键分子轨道 $3\sigma_g$, 使该里德伯系列的波函数受到分子离子实更强烈的吸引作用, 导致量子数亏损增大。 B_2 分子的 $p\tau$ 系列分为两个里德伯系列, 即平行于分子轴的 $p\sigma_u$ 系列和垂直于分子轴的 $p\pi_u$ 系列。由于 $p\pi_u$ 里德伯系列的波函数在分子作用区内与 $1\pi_u$ 成键轨道的波函数相似, 而 $p\sigma_u$ 里德伯系列的波函数在分子作用区内与 $2\sigma_u^*$

($2s\sigma - 2s\sigma$) 反键轨道的波函数相似, 因此 $\mu(p\sigma_u) < \mu(p\pi_u)$ 。 $d\tau$ 分为 $d\sigma_g, d\pi_g$ 和 $d\delta_g$ 三个里德伯系列量子数亏损的大小则依赖于分子动力学更细致的特性, 一般情况 $\mu(d\sigma) < \mu(d\pi) < \mu(d\delta)$ ^[7]。 但是, B_2 分子在 π_g 对称块内存在着一个反键轨道 $1\pi_g^*$, 使 $d\pi_g$ 里德伯系列的能级受到向上的排斥作用, 其量子数亏损为负值, 从而 $\mu(d\pi_g) < \mu(d\sigma_g) < \mu(d\delta_g)$ 。 对于 B_2 分子, 目前尚缺乏实验测量。

表 1 阈值处的量子数亏损

分子不可约表示 τ	分子里德伯态 $l\tau$		
	$s\tau$	$p\tau$	$d\tau$
Ne (联合原子)	1.246	0.775	0.004
B_2 σ^o	1.668	1.339	0.048
π		1.467	-0.244
δ			0.100
HF σ	1.277(1.450*)	0.772(0.870*)	0.048(-0.040*)
π		0.758(0.470*)	0.013
δ			0.012
H_2O $a1$	1.271(1.470*)	0.726(0.720*)	0.032 ^b 0.061 ^c
$a2$			0.030
$b1$		0.724(0.640*)	0.030(0.01*)
$b2$		0.750	0.158
NH_3 $a1$	1.207(1.250*)	0.671(0.540*)	0.095
e		0.680(0.800*)	0.067 ^d 0.119 ^e
CH_4 $a1$	1.065		
e			0.100
$t2$		0.602	0.345

注: * 对于同核双原子分子, 若 l 为偶, 则取 g ; 若 l 为奇, 则取 u ; ^b 表示 $d_g a1$; ^c 表示 $d_u a1$; ^d 表示 $d_g e$; ^e 表示 $d_u e$; * 表示 $3l\tau$ 激发态的实验值, 对于 $3d\tau$ 激发态, 实验无法区分。

从 Ne 原子分出一个 H 原子而形成 HF 分子, 其对称性为 $C_{\infty v}$, 不可约表示为 σ, π, δ 等, 因此, 各里德伯系列表示为 $s\sigma, p\sigma, p\pi$ 等。 F 原子的 $2p$ 价电子轨道与 H 原子的 $1s$ 轨道叠加的结果形成一个 $3\sigma(2p\sigma - 1s)$ 成键, 一个 $1\pi(2p\pi)$ 非键和一个 $\sigma^*(2p\sigma - 1s)$ 反键轨道, 因此该分子的基态电子组态为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4$ 。 HF 分子涉及 $1\sigma, 2\sigma, 3\sigma, 1\pi, \sigma^*$ 等 5 个分子轨道, 这些分子轨道最多可容纳 12 个电子, 对应于含 12 个电子的 Mg 原子, 分子的电子组态的极限应对应着 Mg 原子的电子组态, 因此 $s\sigma$ 系列的初始态的主量子数取为 4, 而 $p\sigma$ 和 $p\pi$ 系列的初始态的主量子数取为 3。 $l \geq 2$ 以上的 $l\tau$ 里德伯系列与 B_2 分子的情形一样, $d\tau$ 各系列的初始态的主量子数应取为 3, 而 $f\tau$ 各系列的初始态的主量子数应取为 4。 在 σ 对称块内, 有一个反键分子轨道 σ^* , 它在分子作用区内与 $s\sigma$ 系列波函数的波形相似, 可以充当 $s\sigma$ 系列的初始态。 由于其具有里德伯态和键态的双重特性, 故称之为前兆态。 它还是分子的解离态^[8], $s\sigma$ 里德伯系列的初始态的主量子数则变为 3。 表 1 表明: HF 分子 $s\sigma$ 里德伯系列的量子数亏损比 B_2 分子的 $s\sigma$ 里德伯系列的量子数亏损小, 几乎接近 Ne 原子的 s 系列的量子数亏损。 这是由于 HF 分子的 $s\sigma$ 系列的第

一里德伯态为前兆态, 即 σ^* 反键轨道, 使 $s\sigma$ 里德伯系列的能级受到向上的排斥, 减弱了分子离子实对 $s\sigma$ 系列波函数的吸引, 因此量子数亏损较小. HF 分子的 $p\tau$ 系列的量子数亏损接近于联合原子极限 Ne 原子的 p 系列的量子数亏损, 并且分为两个里德伯系列, 即平行于分子轴的 $p\sigma$ 系列和垂直于分子轴的 $p\pi$ 系列. 由于 $p\sigma$ 里德伯系列的波函数在分子作用区内与 3σ 成键轨道的波函数相似, 而 $p\pi$ 里德伯系列的波函数在分子作用区内与 1π 非键轨道的波函数相似, 因此 $\mu(p\sigma) > \mu(p\pi)$. $d\tau$ 系列分为 $d\sigma$, $d\pi$ 和 $d\delta$ 三个里德伯系列. 由于 $nd\sigma$ 与 $(n+1)p\sigma$ 里德伯系列存在较强的相互作用, 而 $nd\pi$ 与 $(n+1)p\pi$ 里德伯系列也存在较强的相互作用, 使得 $d\tau$ 系列的量子数亏损的大小次序为 $\mu(d\sigma) > \mu(d\pi) > \mu(d\delta)$. 量子数亏损的计算值与实验^[8]定性符合良好, 但定量上尚存差异. 实验结果表明 $s\sigma$ 通道的初始态 $3s\sigma$ 是个解离态, 这与我们的计算结果是定性一致的. 但是, 量子数亏损的计算值比实验值(1.45)偏低, 误差在 -12% 左右. 而 $4s\sigma$ 里德伯态的计算值比实验值(1.04)偏高, 误差在 22% 左右. 对于 $p\tau$ 里德伯系列, 实验结果为 $\mu(p\sigma) > \mu(p\pi)$, 这与计算结果也是定性一致的. 但对于 $3p\sigma$ 和 $4p\sigma$ 里德伯态, 计算值比实验值(0.83)偏低, 误差在 -6% 左右, 而对于 $3p\pi$ 和 $4p\pi$ 里德伯态, 计算值比实验值(0.58)偏高, 误差在 35% 左右. 对于 $d\tau$ 各系列, 实验无法分辨各里德伯系列的大小次序, 量子数亏损的计算结果和实验也是定性一致的, 两者都趋于零. 目前的理论计算是在自洽的层次上进行的, 如果要求理论计算与实验进一步定量符合, 尚需进行超越自洽的理论计算.

从 Ne 原子分出两个 H 原子而形成中性 H_2O 分子. 取分子平面为反射面 P_m , 则另一个反射面 $P\sigma$ 包含分子对称轴 C_2 并垂直于分子平面, 其对称性为 C_{2v} , 其不可约表示为 a_1, a_2, b_1, b_2 . a_1 对反射面 P_m 和 $P\sigma$ 都对称; a_2 对反射面 P_m 和 $P\sigma$ 都反对称; b_1 对反射面 $P\sigma$ 对称, 而对反射面 P_m 反对称; b_2 对反射面 $P\sigma$ 反对称, 而对反射面 P_m 对称. 因此, 各里德伯系列表示为 sa_1, pa_1, pb_1 等. 为了更好地说明 H_2O 分子的电子结构, 可以从 OH 基再加一个 H 原子的角度来讨论. OH 基与 HF 分子类似, 其基态分子轨道为 $1\sigma_g(1s), 2\sigma(2s\sigma - 1s), 3\sigma(2p\sigma - 1s)$ 和 $1\pi(2p\pi)$. 在 OH 上如果再加一个 H 原子, 而形成“线性 H—O—H 分子”, 则该“线性分子”的基态电子组态为 $(1\sigma_g)^2(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2$. 根据 Renner-Teller 定理, 该“线性分子”不稳定, 因此会弯曲而形成 H_2O 分子, 其对称性变为 C_{2v} . 如果取“线性分子”轴为 z 轴, 则“线性 H—O—H 分子”的 $1\sigma_g$ 分子轨道对应于 H_2O 分子的 $1a_1$ 轨道, $2\sigma_g$ 对应于 $2a_1$, $1\sigma_u$ 对应于 $1b_2$, $3\sigma_g$ 对应于 $3a_1$, $1\pi_u$ 对应于 $1b_1$ 非键轨道和 $4a_1$ 轨道. 由于 $4a_1$ 轨道和 $3a_1$ 轨道存在较强的相互作用, $3a_1$ 近似成为成键轨道, 而 $4a_1$ 轨道成为反键轨道 a_1^* , 因此 H_2O 分子的基态电子组态为 $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$. H_2O 分子的分子轨道涉及 $1a_1, 2a_1, 1b_2, 3a_1, 1b_1, a_1^*$ 等 6 个分子轨道, 这些分子轨道最多可容纳 12 个电子, 因此其电子组态的极限对应着 Mg 原子的电子组态. 各里德伯系列的初始态的主量子数与 HF 分子一样, 即 sa_1 里德伯系列的初始态的主量子数取为 4, 而 $p\tau$ 和 $d\tau$ 各系列的初始态的主量子数应取为 3, $f\tau$ 各系列的初始态的主量子数应取为 4. 由于反键态 a_1^* 为 sa_1 里德伯系列的前兆态, sa_1 里德伯系列的初始态的主量子数则变为 3. 表 1 表明: H_2O 分子的 sa_1 里德伯系列的量子数亏损比 B_2 分子 $s\sigma_g$ 里德伯系列的量子数亏损小, 几乎接近 HF 分子和相应的 Ne

原子的 s 系列的量子数亏损, 这是由于 H_2O 分子的 $sa1$ 系列有一前兆态 $a1^*$ 的缘故。 H_2O 分子的 $p\tau$ 里德伯系列分为 $pa1$, $pb1$ 和 $pb2$ 三个系列。为了更好地说明该系列量子数亏损的大小关系, 我们可以从 OH 基再加一个 H 原子的角度来讨论。类似于 HF 分子, OH 基的 $p\tau$ 里德伯系列的量子数亏损的大小次序为 $\mu(p\sigma) > \mu(p\pi)$ 。当从 OH 基再加一个 H 原子而弯曲成 H_2O 分子后, OH 基的 $p\sigma$ 系列将通过“线性 H—O—H 分子”的 $p\sigma_a$ 系列而对应于 H_2O 分子的 $pb2$ 系列, 而 $p\pi$ 则通过 $p\pi_a$ 而对应于 H_2O 分子的 $pa1$ 和 $pb1$ 两个系列, 因此 $pb2$ 系列的量子数亏损 $\mu(pb2)$ 应最大, 而 $\mu(pa1)$ 和 $\mu(pb1)$ 应次之。由于 $pb1$ 系列和 $pa1$ 系列的波函数在分子作用区内分别与 $1b1$ 非键轨道的波函数和 $3a1$ 成键轨道的波函数相似, 则 $\mu(pa1) > \mu(pb1)$ 。最后, H_2O 分子的 $p\tau$ 系列的量子数亏损次序为 $\mu(pb2) > \mu(pa1) > \mu(pb1)$, 这表明 $pb2$ 波沿分子平面并垂直分子轴的方向较容易穿入分子离子实, 而 $pb1$ 波沿垂直分子平面方向较难穿入分子离子实。 H_2O 分子的 $d\tau$ 里德伯系列分为 d_2a1 , d_0a1 , $da2$, $db1$, $db2$ 五个系列。我们仍从 OH 基再加一个 H 原子的角度来讨论。OH 基的 $d\tau$ 里德伯系列的量子数亏损为 $\mu(d\sigma) > \mu(d\pi) > \mu(d\delta)$ 。当从 OH 基再加一个 H 原子而弯曲成 H_2O 分子后, $d\sigma$ 系列通过“线性 H—O—H 分子”的 $d\sigma_g$ 系列而对应于 H_2O 分子 d_2a1 系列; $d\pi$ 则通过 $d\pi_g$ 而对应于 $db2$ 和 $da2$; $d\delta$ 则通过 $d\delta_g$ 而对应于 d_0a1 和 $db1$ 系列, 且 $\mu(d_0a1) > \mu(db1)$ (与 $pa1$ 和 $pb1$ 系列的量子数亏损次序相同)。因此, H_2O 分子的 d_2a1 里德伯系列的量子数亏损应较大。由于 $ndb2$ 与 $(n+1)pb2$ 里德伯态存在较强的相互作用, 使 $ndb2$ 的能级变低, 则量子数亏损 $\mu(db2)$ 变大。最后, H_2O 分子的 $d\tau$ 系列的量子数亏损次序为 $\mu(db2) > \mu(d_2a1) > \mu(d_0a1) > \mu(db1) > \mu(da2)$ 。根据实验结果^[9,10], 在吸收波长为 120nm 附近的峰是个解离峰, 对应于 $3sa1$ 里德伯态。计算结果表明: $3sa1$ 里德伯态也是个解离态, 两者定性一致。但是, 量子数亏损的计算值比实验值(1.47)^[10] 偏低, 误差在 -15% 左右, 而 $4sa1$ 里德伯态的计算值比实验值(1.11)偏高, 误差在 12% 左右。对于 $p\tau$ 里德伯系列, 实验结果为 $\mu(pa1) > \mu(pb1)$ 。这与计算的量子数亏损的次序是定性一致的。 $3pa1$ 里德伯态的实验值为 0.72, 计算值的误差在 3% 左右, 而 $3pb1$ 态的实验值为 0.64, 计算值的误差在 15% 左右。 $d\tau$ 系列量子数亏损次序的实验结果为 $\mu(d_2a1) > \mu(db1) > \mu(da2)$, 这与计算的量子数亏损的次序也是定性一致的, 其值都在 0.01 左右, 两者也定量符合良好。

从 Ne 原子分出三个 H 原子而形成中性 NH_3 分子, 其对称性为 C_{3v} , 不可约表示为 $a1, a2, e$ 。因此, 各里德伯系列表示为 $sa1, pa1, pe$ 等。为了更好地说明 NH_3 分子的电子结构, 可以从 NH 基再加两个 H 原子的角度来讨论。NH 基和 HF 分子相近, NH 基的基态分子轨道为 $1\sigma(1s), 2\sigma(2s-1s), 3\sigma(2p\sigma-1s)$ 和 $1\pi(2p)$ 。当从 NH 基再加两个 H 原子而形成“正三角形 NH_3 分子”后, 则 NH 基的 $1\sigma(1s)$ 分子轨道对应于“正三角形 NH_3 分子”的 $1a1'$ 分子轨道; 2σ 对应于 $2a1'$ 。 1π 分成垂直于分子平面和平行于分子平面的两个分子轨道, 即 $1\pi(y)$ 和 $1\pi(x)$, 其中 3σ 和 $1\pi(x)$ 对应于 $1e1'$, $1\pi(y)$ 则对应于 $1a2''$ 。该“正三角形 NH_3 分子”的基态电子组态为 $(1a1')^2(2a1')^2(1e1')^4(1a2'')^2$ 。由于 $1a2''$ 为反键分子轨道, 根据 Walsh 原理, 该平面结构不稳定而应变成锥形结构^[11]。当由“正三角形 NH_3 分子”变为锥形 NH_3 分子后, $1a1'$ 分子轨道变为 $1a1$; $2a1'$ 变为 $2a1$; $1e1'$ 变为 $1e$; $1a2''$ (能量降低) 变为 $3a1$, 因此分子的基态电子组态为 $(1a1)^2(2a1)^2(1e1)^4$

$(3a_1)^2$ 。NH₃ 分子的轨道涉及 $1a_1, 2a_1, 1e_1, 3a_1$ 4 个分子轨道, 这些分子轨道最多可容纳 10 个电子, 对应于 Ne 原子填满壳层的情况, 其电子组态的极限应对应着 Ne 原子的电子组态, 因此, $sa_1, p\tau, d\tau$ 各系列的初始态的主量子数取为 3, 而 $f\tau$ 各系列的初始态的主量子数应取为 4。由于 NH₃ 分子比 H₂O 分子多分出一个 H 原子, 使得里德伯电子感受到的中心势减小, 因此 NH₃ 分子的量子数亏损比 H₂O 分子的量子数亏损略小。NH₃ 分子的 $p\tau$ 系列分为 pa_1 和 pe 两个里德伯系列。同样地可以从 NH 基再加两个 H 原子的角度来讨论。类似于 HF 分子, NH 基的 $p\tau$ 里德伯系列的量子数亏损的大小次序为 $\mu(p\sigma) > \mu(p\pi)$ 。当从 NH 基再加两个 H 原子而形成 NH₃ 分子后, NH 基的 $p\sigma$ 和 $p\pi(x)$ 分子轨道将通过“正三角形 NH₃ 分子”的 pe' 分子轨道变为 NH₃ 分子的 pe 分子轨道, 而 $p\pi(y)$ 则通过 pa_2' 变为 pa_1 , 因此 $\mu(pe) > \mu(pa_1)$ 。这表明 pe 系列的波沿垂直分子对称轴方向较容易穿入分子离子实, 而 pa_1 系列的波沿分子对称轴方向较难穿入分子离子实。NH₃ 分子的 $d\tau$ 系列分为 da_1, d_2e 和 d_1e 三个里德伯系列。类似于 HF 分子, NH 基的 $d\tau$ 里德伯系列的量子数亏损为 $\mu(d\sigma) > \mu(d\pi) > \mu(d\delta)$ 。当从 NH 基再加两个 H 原子而形成“正三角形 NH₃ 分子”后, $d\sigma$ 和 $d\pi(xz)$ 对应于“正三角形 NH₃ 分子”的 d_2e' 分子轨道, $d\pi(yz)$ 和 $d\delta(xy)$ 对应于 d_1e' , $d\delta(x^2 - y^2)$ 对应于 da_1' 。当由“正三角形 NH₃ 分子”变为锥形 NH₃ 分子后, d_2e' 对应于 NH₃ 分子的 d_2e, d_1e'' 对应于 d_1e, da_1' 对应于 da_1 , 因此, 其量子数亏损的次序为 $\mu(d_2e) > \mu(d_1e) > \mu(da_1)$ 。但是由于 nd_1e 与 npe 里德伯态存在较强的相互作用, 使 nd_1e 的能级变高, 则量子数亏损 $\mu(d_1e)$ 变小。最后, $d\tau$ 里德伯系列的量子数亏损的次序为 $\mu(d_2e) > \mu(da_1) > \mu(d_1e)$ 。由于电子的激发, NH₃⁺ 离子将变为平面结构, 其对称性变为 D_{3h} 。我们目前的计算是按 C_{3v} 来完成的, 对称性的变化对计算结果能够产生一定的影响。然而, 目前量子数亏损的计算值与实验^[10]还是基本符合的。对于 $3sa_1$ 里德伯态, 量子数亏损的计算值比实验值(1.25)偏低, 误差在 -6% 左右。对于 $3pe$ 里德伯态, 计算值比实验值(0.80)偏低, 误差在 -13% 左右。对于 $3pa_1$ 里德伯态, 计算值比实验值(0.54)偏高, 误差在 29% 左右。对称性变化对量子数亏损产生的定量变化, 值得进一步研究。

从 Ne 原子分出四个 H 原子而形成中性 CH₄ 分子, 其对称性为 T_d , 不可约表示为 a_1, a_2, e, t_1, t_2 , 因此, 各里德伯系列表示为 sa_1, pt_2 等。4 个 H 原子的 $1s$ 轨道与 C 原子的 $2s, 2p$ 价电子轨道叠加的结果形成两个分子轨道 $2a_1$ 和 $1t_2$, 因此, 分子的基态电子组态为 $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6$ 。CH₄ 分子的分子轨道涉及 $1a_1, 2a_1, 1t_2$ 三个分子轨道。这些分子轨道最多可容纳 10 个电子, 其电子组态的极限与 NH₃ 一样, 应对应着 Ne 原子的电子组态, 因此, $sa_1, p\tau, d\tau$ 各里德伯系列的初始态的主量子数取为 3, $f\tau$ 各里德伯系列的初始态的主量子数取为 4。由于 CH₄ 分子比 NH₃ 分子从 Ne 原子多分出一个 H 原子, 里德伯电子感受到的中心势进一步减小, 因此 CH₄ 分子的量子数亏损比 NH₃ 分子的量子数亏损进一步减小。 $p\tau$ 里德伯系列只有一个系列 pt_2 , 即为三重简并态, 这是由于 CH₄ 分子的对称性较高, 其分子自洽势趋于中心对称势的缘故。 $d\tau$ 里德伯系列分为 de 和 dt_2 两个系列 de , 其量子数亏损的大小次序为 $\mu(dt_2) > \mu(de)$ 。CH₄ 分子各透入里德伯系列(即 sa_1, pt_2)的量子数亏损与 C 原子相应的各透入里德伯系列的量子数亏损相差较小, 这说明了 4 个 H 原子对 C 原子里德伯电子的影响较小。对于 CH₄ 分子, 如果电

子从内壳层激发,由 Jahn-Teller 定理知, CH_4^+ 离子可保持 T_d 群对称性. 如果电子从外壳层激发,则 CH_4^+ 离子的对称性降低,由 T_d 群对称性变为 C_{2v} 或 C_{3v} 对称性^[12]. 目前的计算没有考虑对称性的变化. 对称性变化对量子数亏损产生的定量变化,值得进一步研究. 但是,从 NH_3 分子与实验的比较来看, CH_4 分子的量子数亏损的计算值仍有较重要的参考价值.

三、结 论

通过分析以 Ne 原子为联合原子的系列分子的里德伯能级结构(即量子数亏损),可得如下结论:(1) 计算中我们提出了电子组态的联合原子极限这一概念,并利用该概念成功地确定了分子各里德伯系列初始态的主量子数.(2) 分子各里德伯系列 $l\tau$ 的量子数亏损的绝对值随 l 的增大而减小,与联合原子各里德伯系列 l 的量子数亏损的变化规律相同. 这是由于 l 的增大,里德伯电子感受到的离心势也随着增大,致使里德伯电子波函数不容易穿入分子离子实,相应的量子数亏损也就减小.(3) 从 Ne 原子分出的 H 原子个数增多,各分子的透入里德伯系列的量子数亏损减小. 这说明了分出的 H 原子个数增多,里德伯电子感受到的中心势就变小,相应的量子数亏损也就减小.(4) 对于相同的 l ,可分裂不同的里德伯系列. 我们根据作用域内分子动力学特性而阐明了各里德伯系列量子数亏损的大小关系.

最后,讨论量子数亏损计算值的精确度. 量子数亏损一般是无量纲的数值,因此,我们可用其与实验差别的小数位数来评价其精确度,而不用其与实验的相对误差来评价. 例如: H_2O 分子的 $3d\tau$ 里德伯态量子数亏损的计算值为 0.02 左右,而其实验值为 0.01 左右. 理论与实验相差在小数点后第二位数,而其相对误差为 100%,其里德伯能级相对误差仅为 0.7%,因此本文的量子数亏损的计算值与已有的实验值符合良好. 目前,我们只计算了分子的电子部分而忽略了分子的转动、振动部分. 对于 NH_3 和 CH_4 分子,目前的计算中没有考虑对称性的变化. 对称性变化对量子数亏损产生的定量变化,值得进一步研究. 还有,目前的理论计算是在自洽的层次上进行的,如果要求理论计算与实验进一步符合,尚需进行超越自洽的理论计算.

- [1] U. Fano, *Phys. Rev.*, **A2**(1970), 353; *ibid.*, **A15**(1977), 817.
- [2] C. M. Lee (J. M. Li), *Phys. Rev.*, **A16**(1977), 109.
- [3] 潘晓川、梁晓玲、李家明, *物理学报*, **36**(1987), 426.
- [4] Jia-Ming Li, Invited Progress Report, XIV international Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collision, Stanford University, 1985, eds. D. C. Lorents, W. E. Meyerhof and J. R. Peterson, Elsevier Science Publisher, B. V., Amsterdam, (1986), p. 621.
- [5] X. L. Liang, X. C. Pan, J. M. Li, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 545.
- [6] W. L. Guo, X. L. Ling, J. M. Li, *Chinese Phys. Lett.*, **3**(1986), 441.
- [7] L. Liu, J. M. Li, *Chinese Phys. Lett.*, **8**(1991), 127; Biao Sun, J. M. Li, to be published.
- [8] A. P. Hitchcock, C. E. Brion, *Chem. Phys.*, **61**(1981), 281.
- [9] L. C. Lee, M. Suto, *Chem. Phys.*, **110**(1986), 161.
- [10] G. Herzberg, *Electronic spectra of polyatomic molecules* (Van Nostrand, Princeton) page 585, page 509.
- [11] R. L. Dekock, H. B. Gray, *Chemical Structure and Bonding* (the Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. Lond, 1980), p. 288.
- [12] K. Takeshita, *J. Chem. Phys.*, **86**(1987), 329.

ELECTRONIC STRUCTURES OF RYDBERG STATES FOR MOLECULES WITH Ne AS THEIR UNITED ATOMS

YANG HUAN-WANG

Department of Physics, Shandong Normal University, Jinan, 250014

LIU LEI LI JIA-MING

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 8 February 1991)

ABSTRACT

Based on the multiple-scattering self-consistent-field theory, we have studied the molecular Rydberg states of the molecules B_2 , HF, H_2O , NH_3 and CH_4 with Ne as their united atoms. From the united atomic limite of molecular electronic configuration, we set a convention to determine the principal quantum number of the initial states of a Rydberg series. The dynamics of the excited molecules are elucidated. The theoretical calculations are in fair agreement with the available experimental results.

PACC: 3150