

以 Si 为联合原子的分子系列双原子分子的 里德伯能级结构*

孙 颢 李家明

中国科学院物理研究所, 北京 100080

1991 年 5 月 30 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, 计算一些以 Si 为联合原子的双原子分子 N_2 , CO, BF, AlH, LiNa, “BeNe”, “MgHe” 的里德伯能级结构. 根据分子的电子组态极限, 确定了各里德伯系列初始态的主量子数. 阐明了这些双原子分子里德伯能级结构的变化规律. 理论计算结果与已有的实验数据符合得较好, 从而为超越独立电子近似的计算打下基础.

PACC: 3150

一、引 言

分子超激发态的研究是分子物理的一个重要前沿. 多通道量子亏损理论是研究这一问题的有力工具^[1,2]. 在该理论中, 可用一组紧致的物理参数(即本征量子数亏损 μ , 相应的转换矩阵 U 和电振耦合参数 ξ) 来统一描述分子中两类不同的超激发态结构, 即电离通道和解离通道. 本征量子数亏损 μ 和相应的转换矩阵 U 通常可分为三个部分——电子部分、振动部分和转动部分. 在电离通道中, 主要的贡献来自电子部分, 振动和转动部分的贡献较小, 本文将着重讨论 μ 和 U 的电子部分. 但若要考虑解离通道的问题, 则必须考虑振动和转动两个部分. 上述物理参数既可以通过拟合精确的实验结果得到, 也可以根据第一原理计算求得. 本文将通过后一种方法获得上述参数的电子部分. 对于电子数相同的双原子分子, 影响其电子结构的因素有两个: (1) 原子的核电荷数 ($Z(1), Z(2); Z(1)+Z(2) = 14$), (2) 原子核间距 R . 为了清楚地探讨含 14 个电子的双原子分子的电子结构随原子核电荷数变化的规律, 首先计算固定核间距的分子激发态结构 ($R = 2.113a. u.$, 为 CO 分子平衡核间距). 为了较完整地研究电子结构的变化, 还进行了这种核间距下 “BeNe” 和 “MgHe” 体系的计算. 虽然目前认为不存在这两种 “分子” 的稳定基态或激发态, 但其计算结果对于研究 “BeNe⁺ + e” 和 “MgHe⁺ + e” 相互作用的瞬态体系将是很有用的. 对于稳定存在的 N_2 , CO, BF, LiNa, AlH, 我们对其里德伯能级结构进行了仔细的分析. 最后还讨论了这些分子的里德伯能级结构随核间距的变化. 目前分子里

* 中国科学院 LWTZ-1298 经费, 中国原子分子数据联合体和国家自然科学基金资助的课题.

德伯能级结构的实验数据十分缺乏,本文理论结果与已有的实验数据 (N_2, CO, BF) 符合得较好。

二、理论计算结果与分析

在独立电子近似的基础上,利用多重散射自洽场理论方法,首先可以求得分子自洽势,从而求得分子里德伯态能级结构及其电子波函数。然后获得相应的量子数亏损和转换矩阵^[4,5]。分子的里德伯态和其相应的连续态形成一个本征通道 α 。由于分子自洽势不具有中心对称性而是具有点群对称性,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 来标识。为了能更清楚地分析本征通道的动力学特性,用转换矩阵 $U_{i\alpha}$ 的绝对值最大的矩阵元所对应的分波 l 来进一步标识该本征通道,即本征通道 $\alpha \equiv l\tau$ ^[4]。在独立电子近似下,一个本征通道便对应着一个里德伯系列。该系列各里德伯态的能量可表示为

$$\varepsilon_n = -1/(n - \mu)^2, \quad (1)$$

式中能量以里德伯为单位。 μ 为本征量子数亏损, n 为里德伯态的主量子数。在下面的分析中,采用分子的电子组态极限来确定各里德伯系列初始态的主量子数。分子的电子组态极限和分子的联合原子含义不同,虽然对某些分子两者可能对应于同一原子。在下面的分析实例中,会清楚地看到两者的区别。根据多通道量子亏损理论,量子数亏损值随激发能平缓变化,并与阈值处的短程相移(以 π 为单位)相接。因此表 1 只给出阈值处和里德伯系列初始态的量子数亏损(首先讨论固定核间距,即 $R = 2.113a.u.$)。具体地将分成三组来讨论:(1) N_2, CO, BF (价电子总数为 10), (2) AlH (价电子总数为 4), (3) $LiNa, "BeNe", "MgHe"$ (价电子总数为 2)。

表 1 阈值处和里德伯初始态的量子数亏损值 ($R = 2.113a.u.$)

		N_2	CO	BF	$BeNe$	$LiNa$	$MgHe$	AlH	Si
s	σ	2.16	2.19	2.21	1.51	1.50	1.53	1.72	1.80
		2.14	2.02	2.03	1.53	1.54	1.55	1.76*	
p	σ	1.55	1.54	1.51	1.95	1.89	1.81	1.42	1.36
	π	1.61	1.59	1.55	2.01	1.91	1.89	1.43	
d	σ	1.66	1.65	1.59	1.41	1.23	1.20	1.27	0.10
		1.70	1.68	1.59	1.31*	1.25*	1.32*	1.44*	
	π	-0.13	-0.13	-0.10	0.08	0.04	0.11	0.18	
d	π	-0.09	-0.09	-0.06	0.02	0.06	0.12	0.13	
		-0.06	-0.06	-0.04	0.01	0.04	0.07	0.06	
	δ	0.06	0.07	0.10	0.12	0.11	0.13	0.13	
		0.03	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.06	

注:同一通道中上行为阈值处的量子数亏损;下行为里德伯初始态,注*者为前兆态。

1. N_2, CO, BF 的电子激发态结构

N_2 的联合原子为 Si 。 Si 原子的原子核分成相同的两个部分而形成 N_2 分子。其对

称群为 $D_{\infty h}$, 不可约表示为 $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u, \delta_g, \delta_u \dots$. 因此各里德伯系列(即本征通道)表示为 $s\sigma_g, p\sigma_u, p\pi_u, d\sigma_g, d\pi_g, d\delta_g, f\sigma_u, f\pi_u, f\delta_u \dots$ (对于同核双原子分子, 下标 g 表示波函数具有中心反演对称性, u 表示波函数具有中心反演反对称性.) N原子的价电子轨道为 $2s$ 和 $2p$, 两个 N原子的 $2s$ 轨道可形成两个分子轨道, 即成键轨道 $2\sigma_g(2s\sigma-2s\sigma)$ 和反键轨道 $2\sigma_u^*(2s\sigma-2s\sigma)$. 两个原子的 $2p$ 轨道可形成四个分子轨道, 分别是两个成键分子轨道: $3\sigma_g(2p\sigma-2p\sigma), 1\pi_u(2p\pi-2p\pi)$ 和两个反键分子轨道: $1\pi_u^*(2p\pi-2p\pi), f\sigma_u^*(2p\sigma-2p\sigma)$. 其中 $f\sigma_u^*$ 反键轨道被排在阈值以上, 形成 f 波的势形共振^[7,8]. 在形成分子的过程中, 由于 N原子的 $2s$ 和 $2p$ 价轨道间强烈的杂化, 使得 $3\sigma_g$ 的轨道能高于 $1\pi_u$ 的轨道能. 因此, N_2 分子的基态电子组态为 $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2$. 在阈值以下连同一个还未占有的 $1\pi_u^*$ 轨道共涉及 7 个局域分子轨道. 这些分子轨道总共可容纳 18 个电子, 其电子组态极限便对应于基态组态填了 18 个电子的 Ar 原子. 考虑到分子和其组态极限原子之间的联系, 采用以下的约定来确定分子里德伯系列初始态的主量子数: 即 N_2 分子中 $l\tau$ 里德伯系列初始态的主量子数和其组态极限 Ar 原子中 l 里德伯系列初始态的主量子数相同. 具体讲, $s\sigma$ 里德伯系列初始态的主量子数为 4, $p\tau$ 各系列初始态的主量子数为 4, $d\tau$ 各系列初始态的主量子数为 3, $f\tau$ 各系列初始态的主量子数为 4...

根据表 1, N_2 分子各本征通道的量子数亏损可以按照各通道 l 的特征—— $s, p, d \dots$ 进行分组. $l=0$ 的 s 组的量子数亏损最大, 约为 2.15 左右; 其次为 $l=1$ 的 p 组, $p\sigma$ 通道和 $p\pi$ 通道量子数亏损分别为 1.6 和 1.7 左右; d 组的量子数亏损较小, 其绝对值约为 0.06 左右. 即量子数亏损随 l 的增大而减小. 这反映了作用域内这样的动力学特征: 随着 l 的增大, 激发电子感受到的离心势 $l(l+1)/r^2$ 越来越大, 使得具有高 l 分波特性的电子波函数越来越不易于穿透到分子实内区, 因此感受到内区的吸引程度逐渐减弱; 相应地量子数亏损逐步减小. 其联合原子 Si 的量子数亏损也遵循同样的规律, 即随着轨道角动量 l 的增大而逐步减小. s 通道的量子数亏损约为 1.8 左右; 而 p 通道的量子数亏损只为 1.4 左右; 到 d 通道, 量子数亏损仅为 0.1 左右. N_2 分子 $s\sigma_g$ 里德伯系列的量子数亏损比其联合原子 Si 的 s 通道里德伯系列的量子数亏损大. 这是因为 $3\sigma_g$ 分子轨道具有成键特性, 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. N_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. $p\pi_u$ 里德伯系列的波函数在分子作用域内区与 π_u 成键轨道波函数的特征相似, 而 $p\sigma_u$ 里德伯系列波函数在分子作用域内区特征与反键轨道 $\sigma_u^*(2s\sigma-2s\sigma)$ 的特征相似. 这就导致 $\mu(p\sigma_u) < \mu(p\pi_u)$. N_2 分子的 $d\tau$ 系列又分为 $d\sigma_g, d\pi_g, d\delta_g$ 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. 在一般情况下, $\mu(d\sigma_g) < \mu(d\pi_g) < \mu(d\delta_g)$ ^[6,9,10].

从联合原子 Si, 按不同的比例分成两部分, 还可形成异核的 CO 分子或 BF 分子. 这两种分子所属对称群皆为 $C_{\infty v}$, 不可约表示为 $\sigma, \pi, \delta \dots$, 各里德伯系列可表示为 $s\sigma, p\sigma, p\pi, d\sigma, d\pi, d\delta, f\sigma, f\pi, f\delta \dots$. CO 和 BF 的成键方式略有不同, 因此下面分别讨论.

对 CO 来讲, C 和 O 原子的 $2s$ 价轨道形成两个局域分子轨道: 成键轨道 $3\sigma(2s\sigma-2s\sigma)$ 和反键轨道 $4\sigma^*(2s\sigma-2s\sigma)$. C 和 O 原子的 $2p$ 价轨道形成 4 个局域分子轨道, 分别

是两个成键分子轨道： $1\pi(2p\pi-2p\pi)$ ， $5\sigma(2p\sigma-2p\sigma)$ 和两个反键分子轨道： $2\pi^*(2p\pi-2p\pi)$ ， $f\sigma^*(2p\sigma-2p\sigma)$ 。 $f\sigma^*$ 反键轨道被排斥在阈值之上，这将与 N_2 分子时的情形一样导致势形共振。同样，由于 $s-p$ 轨道杂化的缘故，使得 5σ 轨道的能量高于 1π 。故而 CO 的基态电子组态为： $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma^*)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$ ，在阈值以下连同二个还未占有的 $2\pi^*$ 反键轨道共涉及 7 个局域分子轨道，这些分子轨道总共可容纳 18 个电子，其电子组态亦对应于基态组态填了 18 个电子的 Ar 原子。

在形成 BF 分子时，由于 B 原子的 $2s$ 轨道能级在 F 原子的 $2p$ 轨道能级之上（即两原子价轨道能级相互错位比较大），使其方式不同于 CO 分子。由 B 原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道杂化形成的两个原子轨道（以下将仍以 $2s\sigma$ 和 $2p\sigma$ 标记）将分别与 F 原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道结合，形成 6 个局域分子轨道，即非键轨道 $3\sigma(2s\sigma-2s\sigma)$ ， $4\sigma(2s\sigma-2p\sigma)$ ， $1\pi(2p\pi-2p\pi)$ ，成键轨道 $5\sigma(2p\sigma-2p\sigma)$ ，非键轨道 $2\pi(2p\pi-2p\pi)$ 和反键轨道 $f\sigma^*(2p\sigma-2p\sigma)$ 。 $f\sigma^*$ 反键轨道被排斥在阈值之上，导致势形共振。各轨道的能级次序与 CO 分子一样，因此 BF 的基态电子组态与 CO 的基态电子组态一样，为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$ 。这样 BF 分子的电子组态的极限也是 Ar 原子。因此 CO 和 BF 分子 $s\sigma$ 里德伯系列初始态的主量子数为 4， $p\tau$ 各系列初始态的主量子数为 4， $d\tau$ 各系列初始态的主量子数为 3， $f\tau$ 各系列初始态的主量子数为 4...

从表 1 可以看到，对 CO 和 BF 分子，按 l 划分的各组的量子数亏损的大小关系是： $\mu(s) > \mu(p) > \mu(d)$ 。 $s\sigma$ 里德伯系列的量子数亏损都大于其联合原子极限 Si 的 s 通道的量子数亏损。原因同前面 N_2 分子时类似，不再赘述。而它们 p 通道的两个系列的量子数亏损的大小关系是 $\mu(p\sigma) < \mu(p\pi)$ ，原因亦同前面 N_2 分子。在 d 通道中，量子数亏损的大小关系为 $\mu(d\sigma) < \mu(d\pi) < \mu(d\delta)$ 。

2. AlH 的电子激发态结构

再来看 AlH。其所属对称群为 $C_{\infty v}$ ，不可约表示为 $\sigma, \pi, \delta \dots$ 。各里德伯系列可表示为 $s\sigma, p\sigma, p\pi, d\sigma, d\pi, d\delta, f\sigma, f\pi, f\delta \dots$ 。Al 原子的价电子轨道为 $3s$ 和 $3p$ 。它们和 H 原子的 $1s$ 轨道共形成 4 个局域分子轨道： $4\sigma, 5\sigma, 2\pi, 6\sigma^*$ 。AlH 的基态电子组态为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(4\sigma)^2(5\sigma)^2$ 。在阈值以下连同二个还未占有的局域分子轨道 2π 和 $6\sigma^*$ ，共涉及 8 个局域分子轨道，这些分子轨道总共可容纳 20 个电子，其电子组态对应于基态组态填了 20 个电子的 Ca 原子。所以其 $s\sigma$ 系列初始态的主量子数为 5， $p\tau$ 各系列初始态的主量子数为 4， $d\tau$ 各系列初始态的主量子数为 3， $f\tau$ 各系列初始态的主量子数为 4...

在阈值以下的二个还未占有的局域分子轨道 2π 和 $6\sigma^*$ ，将分别成为 $s\sigma$ 和 $p\pi$ 通道中的前兆态^[10]。所谓前兆态本是阈值以下未占有的局域分子轨道，但由于其波函数的内区特征与某一里德伯系列的波函数相似，因此又可以充当该里德伯系列的初始态。对于前兆态，其主量子数取为 n_0-1 ， n_0 为由电子组态极限确定的原初始态主量子数。具体讲，AlH 的 $s\sigma$ 和 $p\pi$ 通道中的前兆态的主量子数则分别取为 4 和 3。

表 1 展示出，各组间量子数亏损的大小次序为 $\mu(s) > \mu(p) > \mu(d)$ ，这与前面谈的 N_2 、CO 和 BF 类似。但在 $s\sigma$ 通道里，由于存在反键的前兆态，所以其量子数亏损小于

联合原子 Si 的 s 通道的值, 这与其 N_2 , CO 和 BF 不同。在 P 组内, 看到与第 1 类分子有所不同。由于 $p\pi$ 通道在激发态内区主要是重球 $p\pi$ 的非键特性, $p\sigma$ 通道激发态在内区主要具有轻球 $s\sigma$ 和重球 $p\pi$ 的成键特性, 所以 $\mu(p\sigma) \geq \mu(p\pi)$ 。对于 d 通道, 量子数亏损大小关系为 $\mu(d\sigma) > \mu(d\pi) > \mu(d\delta)$ 。

3. LiNa, “BeNe”, “MgHe” 的电子激发态结构

LiNa 的价电子总数为 2。在 “BeNe” 和 “MgHe” 中, 若将惰性原子的价电子数视为零, 则这两种“分子”(实验上未发现 BeNe 和 MgHe 的稳定基态或激发态) 的价电子数亦可算为 2。因此把它们与 LiNa 一起分析。

在 LiNa 中, 由于 Li 和 Na 的 LUAO (最低未占有原子轨道)(分别为 2p 和 3p) 与它们各自的 HOAO (最高占有原子轨道)(分别为 2s 和 3s) 之间的能级差很小, 所以在考虑形成分子局域轨道时应将 LUAO 的贡献一同考虑。因此对 Li 原子应考虑轨道 $2p\pi$ 和 $2sp\sigma$ (‘2sp’ 代表 ‘HOAO’ 2s 和 ‘LUAO’ 2p 杂化形成的两个杂化轨道, 以下 ‘3sp’ 为 Na 的杂化轨道); 对 Na 原子则为 $3p\pi$ 和 $3sp\sigma$ 。这与第 1, 2 类分子有所不同。这时只需考虑 Li2sp 和 Na3sp 形成的一个成键分子轨道 5σ 以及 Li2p π 和 Na3p π 形成的一个非键局域分子轨道 2π 。LiNa 的基态电子组态为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$ 。在阈值以下连同还未占有的 2π , 共涉及 7 个局域分子轨道。这些分子轨道总共可容纳 18 个电子, 故其电子组态极限对应于基态组态填了 18 个电子的 Ar 原子。其各里德伯系列初始态的主量子数 $s\sigma$ 为 4, $p\pi$ 为 4, $d\pi$ 为 3, $f\pi$ 为 4。局域分子轨道 2π 形成了 $p\pi$ 通道的前兆态, 它的主量子数应为 3。在 “BeNe” 中, 只有 Be 的 LUAO 和其 HOAO 的能级差很小, 因此这时只需考虑 $2s(\text{Be})$ 和 $2p(\text{Be})$, 它们可形成一个非键的局域分子轨道, 即 $5\sigma(2s\sigma)$ 和 $2\pi(2p\pi)$ 。虽然 “BeNe” 构成局域分子轨道的方式不同于 LiNa, 但其基态电子组态和组态极限与 LiNa 一样。因而它与 LiNa 具有完全相同的里德伯系列初始态的主量子数以及前兆态。至于 “MgHe”, 则完全类似 “BeNe”, 其基态电子组态、组态极限、里德伯系列初始态主量子数的确定以及前兆态完全与 “BeNe” 相同。

对于 LiNa, “BeNe” 和 “MgHe”, 各组的量子数亏损的大小关系为 $\mu(s) \approx \mu(p) > \mu(d)$, 与第 1, 2 类分子不同; 具体讲, $\mu(s\sigma) < \mu(p\sigma)$ 而 $\mu(s\sigma) > \mu(p\pi)$ 。如取权重平均 $\mu(p) = \{\mu(p\sigma) + 2\mu(p\pi)\}/3$, 对于 LiNa 和 MgHe 体系, $\mu(s) > \mu(p)$, 然而对 BeNe, $\mu(s) < \mu(p)$ 。在 P 组内, 量子数亏损大小次序为 $\mu(p\sigma) > \mu(p\pi)$, 与第 2 类分子相同。在 d 组内的量子数亏损大小次序, LiNa 和 “MgHe” 基本为 $\mu(d\sigma) \leq \mu(d\pi) \leq \mu(d\delta)$, 而 “BeNe” 则是 $\mu(d\pi) < \mu(d\sigma) < \mu(d\delta)$ 。

对于 CO, BF, LiNa 和 AlH, 还分别计算了它们在离子平衡核间距和中性分子平衡核间距时的电子结构。分子离子平衡核间距的量子数亏损最适于描述该分子里德伯能级结构, 因里德伯分子的平衡核间距与分子离子的平衡核间距相同。表 2 列出计算结果。对透入通道(即 $s\sigma$, $p\sigma$ 和 $p\pi$), 其量子数亏损值随核间距的变化较缓。其 $d\mu/dR$ 反映着激发分子的电振相互作用, 这值得进一步的研究。对临界透入通道(即 $d\sigma$, $d\pi$ 和 $d\delta$), 例如在 LiNa 和 AlH 的三个 d 系列中, 量子数亏损随 R 的增加有较大的增大。由

表 2 双原子分子不同核间距下的量子数亏损值

分子		CO		BF			LiNa			AlH		
R (a.u.)		2.113°	2.108+	2.113	2.287+	2.386°	2.113	5.310°	6.689	2.113	3.026+	3.114°
s	σ	2.19	2.19	2.21	2.24	2.27	1.50	1.56	1.51	1.72	1.70	1.71
		2.02	2.02	2.03	2.06	2.08	1.54	1.49	1.62	1.76*	1.73*	1.73*
p	σ	1.54	1.53	1.51	1.50	1.49	1.89	1.88	1.97	1.42	1.23	1.23
		1.59	1.59	1.55	1.54	1.54	1.91	2.02	2.10	1.43	1.21	1.22
p	π	1.65	1.65	1.59	1.59	1.60	1.23	1.81	1.79	1.27	1.23	1.23
		1.68	1.68	1.59	1.46	1.48	1.25*	1.61*	1.85*	1.44*	1.39*	1.39*
d	σ	-0.13	-0.13	-0.10	-0.11	-0.12	0.04	0.19	0.30	0.18	0.52	0.53
		-0.09	-0.09	-0.07	-0.08	-0.08	0.03	0.27	0.55	0.10	0.51	0.53
	π	-0.09	-0.09	-0.06	-0.06	-0.06	0.06	0.33	0.44	0.13	0.15	0.15
		-0.06	-0.06	-0.04	-0.04	-0.04	0.04	0.33	0.40	0.06	0.08	0.09
	δ	0.07	0.07	0.10	0.09	0.09	0.11	0.06	0.05	0.13	0.15	0.15
		0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.12	0.05	0.06	0.08	0.08

注: 同一通道中上行为阈值处的量子数亏损; 下行为里德伯初始态. 注 * 者为前兆态, 上注 “+” 者为分子离子平衡核间距, “°” 为中性分子平衡核间距.

于理论计算采用圆球分区方法^[4], 在较大的球隙区采用了平均常数势近似, 该近似对 d 分波有较明显的影响. 其量子数亏损随 R 的变化主要由该近似引起, 不完全反映电振相互作用. 总的讲, 核间距的变化并不影响对上述三类分子里德伯能级结构的定性分析. 目前关于上述三类分子激发态的实验数据还很缺乏, 尤其是第 2, 3 两类可以说几乎没有. 表 3 列出理论计算结果与已有的实验结果的比较. 对 N_2 和 CO, 理论与实验符合良好. 对于 BF 分子, $4s\sigma$ 的量子数亏损与实验相互符合在 3% 之内. $p\tau$ 通道中, $4p\sigma$ 误差为 -13%, 而 $4p\pi$ 为 -7%, 理论与实验皆获得相同的大小次序 (即 $\mu(4p\pi) < \mu(4p\sigma)$). 对于临界 $d\tau$ 通道, 其量子数亏损相差较大 (其绝对误差也在 10^{-1} 之内). 同时理论与实验获得的大小次序相同, 皆为 $\mu(d\sigma) < \mu(d\pi) < \mu(d\delta)$. 对 BF 的 $p\tau$ 通道再作一些补充说明: 当 $R = 2.113$ a.u., $\mu(4p\pi) > \mu(4p\sigma)$. 当 R 增至 2.287 a.u. (离子平衡核间距), $\mu(4p\pi) < \mu(4p\sigma)$. 这是因为 BF 局域分子轨道形成的方式与 N_2 , CO 不同之故. 根据理论计算, $\mu(p\sigma)$ 随轨道能增加而减小, 但 $\mu(p\pi)$ 随轨道能增加而增大. 由于理论计算的 $\Delta\mu = \mu(4p\sigma) - \mu(4p\pi) = 0.08$, 比实验测得的 $\Delta\mu = 0.2$ 小, 因此当轨道能增加至阈

表 3 N_2 , CO 和 BF 分子量子数亏损理论值与实验值的比较 (R 皆为离子平衡核间距)

分子 $n\ell\tau$	N_2			CO		BF	
	实验 ^[11]	实验 ^[12]	理论	实验 ^[13]	理论	实验 ^[14]	理论
$4s\sigma$	2.1		2.01			2.00	2.06
$4p\sigma$		1.73	1.61			1.77	1.54
$4p\pi$	1.7	1.73	1.69	1.7	1.65	1.57	1.46
$3d\sigma$				-0.1	-0.11	-0.19	-0.08
$3d\pi$						0.09	-0.04
$3d\delta$						0.14	0.05

值处时,则理论的次序变成 $\mu(p\pi) > \mu(p\sigma)$ 。总之,独立电子近似的分子自洽场理论计算的分子里德伯能级结构与已有的实验结果之间的符合是令人鼓舞的。欲获得更好的符合,必须进一步考虑电子关联作用对分子激发态能级的影响,本文独立电子自洽场理论计算的结果应可作为其基础。

三、结 论

1. 在独立电子近似下,一个本征通道对应着一个里德伯系列。该系列各里德伯态的能量可用里德伯公式(1)表示。通过分子的电子组态极限确定各里德伯系列初始态的主量子数。在这种约定下,得到各系列的量子数亏损值(即里德伯系列能级结构)。对于本文探讨的三类分子,其量子数亏损的一个共同规律为:各本征通道(以 $l\tau$ 表示)的量子数亏损通常可以按照 l (其定义见前)的特征——s, p, d... 进行分组。一般随着 l 的增大,激发电子感受到的离心势 $l(l+1)/r^2$ 越来越大,使得具有高 l 分波特征

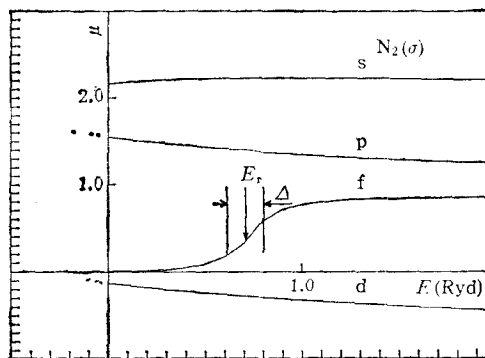


图 1

的电子波函数越来越不易于穿透到分子实内区,从而导致分子离子实和激发电子的相互作用强度减弱,相应地量子数亏损逐步减小。然而,对 LiNa, MgHe, BeNe 等第 3 类分子体系,其情况稍有不同;即 $\mu(s) \approx \mu(p) > \mu(d)$ 。在具有相同 l 的不同里德伯系列之间,三类分子的量子数亏损的大小关系有着各自的规律性。以从 $p\tau$ 分出的 $p\sigma$ 和 $p\pi$ 系列为例。对于 N_2 等含 10 个价电子的分子,参与形成分子的两原子最外层轨道是 p-p 型。它们的 $p\pi$ 通道激发态在内区具有成键特性,感受吸引较强; $p\sigma$ 通道激发态在内区具反键特性,感受吸引较弱。所以 $\mu(p\pi) > \mu(p\sigma)$ 。BF 分子由于其局域分子轨道形成的方式与 N_2, CO 不同而较特殊(见第 1 类分子)。对于 LiNa 等含 2 个价电子的分子,参与形成分子的两原子最外层轨道为 s-s 型。它们的 $p\pi$ 通道量子数亏损值小于 $p\sigma$ 通道的量子数亏损值。对于含 4 个价电子的 AlH, 参与形成分子的两原子最外层轨道为 p-s 型。它的 $p\pi$ 通道量子数亏损值小于等于 $p\sigma$ 通道的量子数亏损值。

2. 对于 N_2, CO , 两个原子的 2p 原子轨道形成 4 个局域分子轨道,即成键分子轨道 $\pi(2p\pi-2p\pi), \sigma(2p\sigma-2p\sigma)$ 和反键分子轨道 $\pi^*(2p\pi-2p\pi), \sigma^*(2p\sigma-2p\sigma)$ 。其中反键分子轨道 $\pi^*(2p\pi-2p\pi)$ 处于阈值以下,未被占有;而反键分子轨道 $\sigma^*(2p\sigma-2p\sigma)$ 则被推至阈值以上,形成 f 波的势形共振^[5,6,7,8,10]。BF 分子形成分子局域轨道的方式与 N_2, CO 不同(见第 1 类分子)。它的未占有轨道是非键分子轨道 $\pi(2p\pi-2p\pi)$ 和反键分子轨道 $\sigma^*(2p\sigma-2p\sigma)$,但其 σ^* 仍同样形成 f 波的势形共振。以 N_2 分子为例 ($R = 2.113$ a. u.), 图 1 中其共振能 E_r (共振发生处的轨道能)为 0.71Ryd, 其半宽 Δ 约为 0.2Ryd。对于同样的 $R(2.113$ a. u.), CO 和 BF 的 (E_r, Δ) 分别为 (0.74Ryd, ~ 0.3 Ryd) 和 (0.83Ryd, \sim

0.5Ryd). 当分子局域反键轨道嵌在连续中而导致势形共振时, 其 E_r 和 Δ 皆随核间距 R 增大而减小.

3. 独立电子近似下分子自洽场理论计算的分子里德伯能级结构与已有的实验结果之间的符合是令人鼓舞的. 因此可作为进一步超越独立电子近似的基础. 量子数亏损 μ 和转换矩阵 U 随核间距的变化反映着激发分子的电振相互作用, 值得进一步研究.

作者感谢熊明同志提供了他最初的计算数据, 同时也感谢中国科学院计算中心的同志们提供的帮助.

- [1] U. Fano, *Phys. Rev.*, **A2**(1970), 353; *ibid.*, **15**(1977), 817.
- [2] C. M. Lee (Jia-Ming Li) *Phys. Rev.*, **A16**(1977), 109.
- [3] 李家明, 物理学报, **29**(1980), 419.
- [4] 潘晓川、梁晓玲、李家明, 物理学报, **36**(1987), 426.
- [5] Liang Xiao-Ling, Pan Xiao-Chuan and Li Jia-Ming, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 545.
- [6] Liu Lei and Li Jia-Ming, *Chinese Phys. Lett.*, **8**(1991), 129.
- [7] T. Gustafsson and H. J. Levinson, *Chem. Phys. Lett.*, **78**(1981), 28.
- [8] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Phys. B.*, **14**(1981), 4399.
- [9] Lei Liu and Jia-Ming Li, *J. Phys. B.*, **24**(1991), 1893.
- [10] 杨焕旺、刘磊、李家明, 物理学报, **41**(1992), 10.
- [11] A. Bianconi *et al.*, *Phys. Rev.*, **A17**(1978), 1907.
- [12] K. P. Huber and Ch. Jungen, *J. Chem. Phys.*, **92**(1990), 850.
- [13] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.*, **18**(1980), 1.
- [14] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, IV. Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1979), pp. 84—87.

ELECTRONIC STRUCTURE OF MOLECULAR RYDBERG STATES OF DIATOMIC MOLECULES WITH Si AS THEIR UNITED ATOM

SUN BIAO LI JIA-MING

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 30 May 1991)

ABSTRACT

Based on the independent-particle-approximation (i.e. the multiple scattering self-consistent-field theory), we studied the electronic structures of Rydberg series of the diatomic molecules with Si as their united atom, such as N₂, CO, BF, AlH, LiNa, "BeNe" and "MgHe". The principal quantum number of the first state of the Rydberg series is determined from the limit atom of the molecular electronic configuration. The dynamics of the excited molecules has been elucidated. Our theoretical results prove to be in fair agreement with the existing experimental measurements, thus it can provide a reliable basis for future refined calculations such as the configuration interaction methods.

PACC: 3150