

## VN 分子 R 线系跃迁结构的研究与分析\*

付佳<sup>1)</sup> 樊群超<sup>2)†</sup> 孙卫国<sup>1)2)‡</sup> 胡石<sup>2)</sup> 江永红<sup>1)</sup>

1) (四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

2) (西华大学物理与化学学院, 先进计算研究中心, 成都 610039)

(2013 年 7 月 20 日收到; 2013 年 9 月 6 日收到修改稿)

本文借助孙卫国课题组建立的能精确计算双原子分子 R 线系发射谱线的物理公式, 利用实验上获得的低振动态跃迁谱线数据研究了电极材料 VN 分子电子态  $f^1\Phi - a^1\Delta$  以及电子态  $d^1\Sigma^+ - X^3\Delta_1$  等跃迁体系的 (0, 0) 跃迁带的 R 线系发射谱线. 从理论上预言了实验上难以获得的该跃迁带 R 线系高振转激发态的跃迁结构, 为急需 VN 分子内部结构的其他研究领域提供了重要的结构信息. 从这些公式出发, 我们定义了表征实验测定谱线对新谱线的贡献度  $C$  (contribution) 参数, 进一步分析了高激发振转跃迁谱线的相互依赖关系, 结果表明该物理公式不仅很好地复现了已知的实验数据, 正确地预言了实验未能测定的高激发振转跃迁谱线, 而且还能了解不同实验谱线对新谱线的贡献程度. 基于这些贡献度, 实验学家可以将有限的资源更好地进行分配, 重点研究那些贡献度大的振转跃迁谱线.

关键词: 双原子分子, 跃迁谱线, 贡献度, VN

PACS: 33.15.Mt, 34.50.Ez, 33.20.Sn, 33.20.Wr

DOI: 10.7498/aps.62.233301

## 1 引言

氮化钒是一种重要的冶金材料, 可以在微合金化钢的生产中替代钒铁, 能使钢的强度、韧性、延展性及抗热疲劳性等综合机械性能得到显著提高<sup>[1]</sup>, 使其拥有良好的可焊性. 氮化钒的添加可以节约钢材中钒的加入量, 从而收到降低成本和环境资源保护的双重效益. 近年来研究又发现, 氮化钒具有低的功函数<sup>[2]</sup>, 较高的导电性与优良的超电容行为<sup>[3]</sup>, 从而成为深受重视的电极材料. 但是 VN 分子在实际的研究和应用中仍存在一些待解决的问题, 例如实验表明在氮化钒电极过程中存在着慢速不可逆的法拉第反应, 随着扫描速率和 VN 面密度的增加其倍率性能明显下降<sup>[4]</sup>等. 另外, 金属氮化物的制备由于要打开键能很大的 N-N 三键而变得十分困难, 因此限制超级电容器进一步发展的一个重要问题是如何制备具有高比表面积的纳米级 VN 电极材料<sup>[5]</sup>. 这些问题均涉及到复杂的分子动力学微观过程. 要解决这些疑问就需要深入研究

VN 分子的微观结构, 而光谱分析正是获得分子微观信息的最有效手段之一, 因此获得 VN 分子更多的光谱信息就显得十分必要. 目前, 虽然在实验上也获得了一些 VN 的谱线数据<sup>[6-12]</sup>, 但大多都是较低振转态的谱线数据, 进而限制了其在微观领域进一步的研究与应用. 本文利用孙卫国课题组建立的精确预言双原子分子 R 线系发射谱线的物理公式<sup>[13]</sup>, 获得了该分子 R 线系高振转激发态的跃迁结构, 为急需 VN 分子内部结构的其他研究领域提供了重要的结构信息. 同时也利用该公式定义了 R 线系振转光谱的贡献度概念来表征哪些实验谱线对理论预测更重要.

## 2 理论与方法

对于双原子分子体系, 由于受实验设备条件的局限所致, 现代光谱实验技术往往只能获得体系部分精确的较低能级跃迁谱线数据, 但对于高振转激发态的跃迁谱线却很难获得. 近年来, 孙卫国课题组基于微分思想, 结合经典的双原子分子跃迁谱

\* 国家自然科学基金(批准号: 11074204, 11204244)和四川省科技厅青年基金(批准号: 2012JQ0055)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: fanqunchao@mail.xhu.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: weiguosun@x263.net

线表达式, 从理论上建立了能精确计算双原子分子 R 线系跃迁谱线的物理新公式<sup>[13]</sup>

$$\begin{aligned} \nu_{J_{16}} = & (\nu_{J_{15}} + \nu_{J_{14}} - \nu_{J_{13}}) + (\nu_{J_{12}} - \nu_{J_{11}} - \nu_{J_{10}} + \nu_{J_9}) \\ & \times \frac{R_5}{R_6} + (\nu_{J_8} - \nu_{J_7} - \nu_{J_6} + \nu_{J_5}) \frac{R_2}{R_6} \\ & - (\nu_{J_4} - \nu_{J_3} - \nu_{J_2} + \nu_{J_1}) \frac{R_1}{R_6} \\ & + D_{v'} \left( \frac{R_7}{R_6} - \frac{R_3}{R_6} \right) - D_{v''} \left( \frac{R_8}{R_6} - \frac{R_4}{R_6} \right), \quad (1) \end{aligned}$$

式中  $(\nu_{J_1} \cdots \nu_{J_{15}})$  表示从实验上获得的有限数据中筛选出的 15 条能最好地表征体系真实的跃迁带物理信息的跃迁谱线,  $\nu_{J_{16}}$  为对应于转动量子态  $J_{16}$  的未知谱线数据, 函数  $(R_1 \cdots R_8)$  只与转动量子数  $(J_1 \cdots J_{16})$  有关,  $(D_{v'}, D_{v''})$  对应于体系某跃迁带上下振动态的离心畸变为主要贡献的转动常数. (1) 式是通过多重差分方法得到的<sup>[13]</sup>, 利用这种方法, 忽略掉高阶光谱项, 很自然地, 未知跃迁谱线仅需要用 15 组已知光谱线的线性组合表示. 另一方面, 每一谱线符号的正负值也是由采用的多重差分方法决定的. 为了表达线性组合的思想, 便于对公式分析, 本文将系数相同的谱线做了组合. 由于涉及符号的下标较多, 且有正有负, 文中遵循脚标按从大到小的原则排列, 且规定组合项 (如  $(\nu_{J_{15}} + \nu_{J_{14}} - \nu_{J_{13}})$ ,  $(\nu_{J_{12}} - \nu_{J_{11}} - \nu_{J_{10}} + \nu_{J_9})$ ,  $(\frac{R_8}{R_6} - \frac{R_4}{R_6})$  等) 的第一项符号为正, 由此确定组合项的符号. 从 (1) 式中可以看出, 对于某双原子分子电子跃迁的 R 线系跃迁带, 只要获知 15 条精确的跃迁谱线以及较高振动态和较低振动态对应的离心畸变转动常数  $D_{v'}$  和  $D_{v''}$  的正确数据, 在确保展开系数  $(R_1 \cdots R_8)$  不为零的前提下, 就可以计算出精确的未知跃迁谱线  $\nu_{J_{16}}$ , 并且计算结果只随转动量子数  $J_{16}$  的取值不同而不同.

如已知某双原子分子电子态的  $m$  ( $m \geq 15$ ) 条跃迁谱线的实验数据, 则可从  $m$  条已知谱线中筛选出 15 条跃迁谱线, 且共有  $N = C_m^{15}$  种组合, 然后用上述方程计算  $N$  次. 其中总会有一组跃迁谱线组合能最好地满足以下判据<sup>[13]</sup>:

$$|\nu_{J,\text{expt}} - \nu_{J,\text{cal}}| \rightarrow 0, \quad (2)$$

$$|\Delta_{J,\text{expt}} - \Delta_{J,\text{cal}}| \rightarrow 0, \quad \Delta_J = \nu_{J-1} - \nu_J. \quad (3)$$

$$|\Delta_{J,\text{expt}}/\nu_{J-1,\text{expt}}| - |\Delta_{J,\text{cal}}/\nu_{J-1,\text{cal}}| \rightarrow 0. \quad (4)$$

那么这组跃迁谱线数据就是该分子体系真实跃迁谱线集合的一组最佳物理表象. 在方程 (1) 的推导过程中, 没有使用任何数学模型和新的物理近似.

通过反复求解方程 (1), 寻找满足物理判据 (2)—(4) 式的跃迁谱线的最佳子集  $[\nu_J]$ , 从而获得含有该双原子分子特定电子跃迁的高振转激发跃迁信息的谱线集合. 通过这种方法求出来的新的谱线集合的精确度几乎唯一地由选取的 15 条实验谱线的精确度所决定. 实验谱线的误差越小, 所产生的新谱线的误差就越小. 在前期的研究工作中, 我们利用 (1) 式从体系有限的实验数据出发, 研究了 CO, TiCl, TiF, IrN, NbN 等<sup>[13-18]</sup> 一批双核体系材料分子的高激发振转态的跃迁结构, 获得了很满意的研究结果.

由 (1) 式可以看出, 所预言的谱线  $\nu_{J_{16}}$  是所选取的 15 条实验谱线的线性组合, 满足如下通式:

$$\begin{aligned} \nu_{J_{16}} = & (\nu_{J_{15}} + \nu_{J_{14}} - \nu_{J_{13}}) \\ & - (\nu_{J_4} + \nu_{J_1} - \nu_{J_2} - \nu_{J_3}) F_1 \\ & + (\nu_{J_8} + \nu_{J_5} - \nu_{J_6} - \nu_{J_7}) F_2 \\ & + (\nu_{J_{12}} + \nu_{J_9} - \nu_{J_{10}} - \nu_{J_{11}}) F_3 + 1 \cdot F_4. \quad (5) \end{aligned}$$

从上式中可以看出, 如果将  $\nu_{J_{16}}$  看成是一个物理“态”, 那么这个态将由

$$\begin{aligned} & (\nu_{J_{15}} + \nu_{J_{14}} - \nu_{J_{13}}), \quad (\nu_{J_4} + \nu_{J_1} - \nu_{J_2} - \nu_{J_3}), \\ & (\nu_{J_8} + \nu_{J_5} - \nu_{J_6} - \nu_{J_7}), \quad (\nu_{J_{12}} + \nu_{J_9} - \nu_{J_{10}} - \nu_{J_{11}}) \end{aligned}$$

这四个“特定叠加态”以及“常态”“1”叠加而成. 如果给定了光谱常数  $D_{v'}$ ,  $D_{v''}$ , 当选定了 15 组实验数据和需要预言的  $\nu_{J_{16}}$  的具体转动量子数之后, 系数  $F_1$ — $F_4$  就是可以直接算出的常数. 与量子力学中态的叠加原理类比, 我们可以根据系数的相对值定义出特定叠加态所对应的实验光谱线对预测谱线的贡献度  $C$  (contribution), 即每条谱线的贡献度可以由一个与其展开系数  $F_i$  的绝对值成正比的实数表示. 我们将所有谱线的展开系数相加作为分母, 将每条谱线的展开系数作为分子, 那么其比值就是一个表示该实验谱线对预测谱线  $\nu_{J_{16}}$  的贡献度的无量纲量, 用  $C$  表示. 对于跃迁谱线  $\nu_{J_1}$ ,  $\nu_{J_2}$ ,  $\nu_{J_3}$ ,  $\nu_{J_4}$ , 对应相同的系数, 每条谱线的贡献度  $C$  为

$$C_{\nu_{J_1-4}} = \frac{|F_1|}{3 + 4|F_1| + 4|F_2| + 4|F_3| + |F_4|}. \quad (6)$$

同理对于  $\nu_{J_5}$ ,  $\nu_{J_6}$ ,  $\nu_{J_7}$ ,  $\nu_{J_8}$  有

$$C_{\nu_{J_5-8}} = \frac{|F_2|}{3 + 4|F_1| + 4|F_2| + 4|F_3| + |F_4|}. \quad (7)$$

对于  $\nu_{J_9}$ ,  $\nu_{J_{10}}$ ,  $\nu_{J_{11}}$ ,  $\nu_{J_{12}}$  有

$$C_{\nu_{J_9-12}} = \frac{|F_3|}{3 + 4|F_1| + 4|F_2| + 4|F_3| + |F_4|}. \quad (8)$$

对于  $\nu_{J_{13}}, \nu_{J_{14}}, \nu_{J_{15}}$  有

$$C_{\nu_{J_{13-15}}} = \frac{1}{3 + 4|F_1| + 4|F_2| + 4|F_3| + |F_4|}. \quad (9)$$

由贡献度  $C$  的定义有

$$\begin{aligned} C_{\nu_{J_{1-4}}} &= |F_1|C_{\nu_{J_{13-15}}}, & C_{\nu_{J_{5-8}}} &= |F_2|C_{\nu_{J_{13-15}}}, \\ C_{\nu_{J_{9-12}}} &= |F_3|C_{\nu_{J_{13-15}}}. \end{aligned} \quad (10)$$

可见, 如果以  $\nu_{J_{13}}, \nu_{J_{14}}, \nu_{J_{15}}$  的贡献度  $C_{\nu_{J_{13-15}}}$  为相对基准, 那么系数  $F_i$  的绝对值就表征了它们对应的光谱线相对于该基准对预测谱线  $\nu_{J_{16}}$  所作的数值贡献.

由 (1) 式和 (5) 式知, 系数  $F_i$  所对应的几条实验跃迁谱线对预测谱线  $\nu_{J_{16}}$  的贡献相等, 相当于它们具有“简并”贡献. 即每一条跃迁谱线  $\nu_{J_{16}}$  可以理解为是由若干“简并叠加态”构成的, 而系数  $F_i$  就是第  $i$  个简并叠加态对跃迁谱线  $\nu_{J_{16}}$  的贡献.

### 3 应用与讨论

本文利用 (1) 式研究了 VN 分子在  $f^1\Phi - a^1\Delta$  与  $d^1\Sigma^+ - X^3\Delta_1$  跃迁体系中 (0, 0) 跃迁带的 R 支发射光谱, 获得了很好的理论计算结果. 表 1 中列出了实验上获得的离心畸变常数 ( $D_{\nu'}, D_{\nu''}$ ), 以及通过计算后可以最好地表征各跃迁带谱线集合真实物理信息的两组 15 条发射谱线 (已在表 2 中用黑体标出) 所对应的转动量子数 ( $J_1 \cdots J_{15}$ ). 在利用 (1) 式进行计算时, 对 15 条发射谱线的选取没有特别的约束, ( $J_1 \cdots J_{15}$ ) 的选取只是为了使最终计算结果能最好地满足 (2)—(4) 式的物理判据. 选取的转动量子数 ( $J_1 \cdots J_{15}$ ) 只须保证函数  $R_1 - R_8$  不为零即可. 对于某些包含重要跃迁信息的光谱数据甚至可以重复选取<sup>[13]</sup>, 所以可选择的实验组数可以大于  $C_m^{15}$ .

表 2 列出了文献 [6] 中 VN 分子  $f^1\Phi - a^1\Delta$  体系 (0, 0) 振转跃迁带的 R 支发射光谱的实验谱线  $\nu_{J, \text{exp}}$ , 同时还列出了利用 (1) 式计算得到的包含高振转激发态  $J = 80$  在内的发射光谱线的理论数据  $\nu_{J, \text{cal}}$ . 同样,  $d^1\Sigma^+ - X^3\Delta_1$  体系的实验谱线数据<sup>[6]</sup> 也在表 2 中给出. 从表 2 可以看出, 利用 (1) 式计算得到的发射光谱不仅能够精确地重复已知实验光谱, 满足判据式 (2), 而且获得了实验上难以得到的高激发态谱线数据. Ram 小组<sup>[6,7]</sup> 从实验上观测得到了  $f^1\Phi - a^1\Delta$  体系 (0, 0) 跃迁带的 30 条 R 线系跃迁谱线, 而对  $d^1\Sigma^+ - X^3\Delta_1$  体系 (0, 0) 跃迁带

只获得了 26 条 R 线系跃迁谱线. 我们分别以这 2 组谱线作为输入数据, 利用 (1) 式计算了包含高激发转动态  $J = 80$  在内的 81 条跃迁谱线, 将这些理论谱线与已知的实验谱线相比较, 绝对误差均不大于  $0.04 \text{ cm}^{-1}$ , 其中还包括实验上尚未给出的多条较低跃迁谱线. 例如对于  $f^1\Phi - a^1\Delta$  体系 R 线系转动量子数  $J = 30$  的转动态, 由于种种原因文献 [6] 并未给出该实验谱线数据, 但我们利用 (1) 式预言了其发射光谱  $\nu_{j=30} = 17453.4092 \text{ cm}^{-1}$ . 在不久的将来, 若实验上能用同样的方法获得该转动态精确的谱线数据, 其实验数值应与此计算值误差不超过  $0.04 \text{ cm}^{-1}$ , 除非所选取的 15 条实验光谱数据有着不可忽视的测量误差.

表 1 VN 分子  $f^1\Phi - a^1\Delta$  与  $d^1\Sigma^+ - X^3\Delta_1$  电子态跃迁 (0, 0) 跃迁带的转动常数  $D_\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 以及利用 (1) 式计算选取的 15 条 R 支实验谱线对应的转动量子数  $J_k$

$D_\nu$	$f^1\Phi - a^1\Delta$		$d^1\Sigma^+ - X^3\Delta_1$	
	$1.1284 \times 10^{-6}$	( $\nu = 0$ )	$4.088 \times 10^{-6}$	( $\nu = 0$ )
	<b><math>0.9033 \times 10^{-6}</math></b>	( $\nu = 0$ )	<b><math>6.644 \times 10^{-7}</math></b>	( $\nu = 0$ )
	R 支		R 支	
$J_1$	13		1	
$J_2$	21		5	
$J_3$	22		7	
$J_4$	12		8	
$J_5$	24		4	
$J_6$	25		6	
$J_7$	33		11	
$J_8$	38		12	
$J_9$	34		14	
$J_{10}$	36		15	
$J_{11}$	37		18	
$J_{12}$	14		20	
$J_{13}$	40		9	
$J_{14}$	41		24	
$J_{15}$	42		25	

光谱常数  $D_\nu$  的取值来自文献 [6] 与 [7].

一般来说, 实验总会有误差, 由 (5) 式所预言的谱线  $\nu_{J_{16}}$  的可能误差将由计算它的 15 条已知谱线的实验误差决定

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{J_{16}} &= (\Delta\nu_{J_{15}} + \Delta\nu_{J_{14}} - \Delta\nu_{J_{13}}) \\ &\quad - (\Delta\nu_{J_4} + \Delta\nu_{J_1} - \Delta\nu_{J_2} - \Delta\nu_{J_3})F_1 \\ &\quad + (\Delta\nu_{J_8} + \Delta\nu_{J_5} - \Delta\nu_{J_6} - \Delta\nu_{J_7})F_2 \\ &\quad + (\Delta\nu_{J_{12}} + \Delta\nu_{J_9} - \Delta\nu_{J_{10}} - \Delta\nu_{J_{11}})F_3. \end{aligned} \quad (11)$$

表2 VN 分子  $f^1\Phi-a^1\Delta$  与  $d^1\Sigma^+-X^3\Delta_1$  电子态跃迁 (0, 0) 跃迁带 R 支跃迁谱线的实验与理论数据比较 (单位  $\text{cm}^{-1}$ )

$f^1\Phi-a^1\Delta$			$d^1\Sigma^+-X^3\Delta_1$								
$J$	$\nu_{J,\text{expt}}$	$\nu_{J,\text{cal}}$	$J$	$\nu_{J,\text{expt}}$	$\nu_{J,\text{cal}}$						
0		17433.5341	40	<b>17452.3260</b>	17452.3277	0		16221.4471	40		16272.4343
1		17434.7317	41	<b>17451.9910</b>	17451.9941	1	<b>16222.7070</b>	16222.7076	41		16273.2263
2		17435.8930	42	<b>17451.6200</b>	17451.6186	2	16223.9880	16223.9817	42		16273.9576
3		17437.0181	43	17451.1850	17451.2009	3	16225.2740	16225.2692	43		16274.6245
4		17438.1069	44	17450.7410	17450.7407	4	<b>16226.5820</b>	16226.5697	44		16275.2234
5		17439.1593	45		17450.2379	5	<b>16227.8930</b>	16227.8829	45		16275.7507
6		17440.1754	46		17449.692	6	<b>16229.2170</b>	16229.2082	46		16276.2025
7		17441.1550	47		17449.1029	7	<b>16230.5580</b>	16230.5450	47		16276.5750
8		17442.0982	48		17448.4703	8	<b>16231.9060</b>	16231.8927	48		16276.8642
9		17443.0047	49		17447.7938	9	<b>16233.2680</b>	16233.2505	49		16277.0661
10		17443.8746	50		17447.0732	10	16234.6380	16234.6176	50		16277.1765
11		17444.7077	51		17446.3082	11	<b>16236.0010</b>	16235.9929	51		16277.1913
12	<b>17445.4950</b>	17445.5040	52		17445.4985	12	<b>16237.3820</b>	16237.3757	52		16277.1062
13	<b>17446.2670</b>	17446.2634	53		17444.6437	13	16238.7580	16238.7647	53		16276.9168
14	<b>17446.9870</b>	17446.9857	54		17443.7437	14	<b>16240.1580</b>	16240.1588	54		16276.6187
15	17447.6670	17447.6710	55		17442.7979	15	<b>16241.5510</b>	16241.5568	55		16276.2073
16	17448.3190	17448.3190	56		17441.8062	16	16242.9500	16242.9573	56		16275.6780
17	17448.9390	17448.9297	57		17440.7682	17	16244.3360	16244.3589	57		16275.0262
18	17449.5130	17449.5029	58		17439.6835	18	<b>16245.7430</b>	16245.7601	58		16274.2471
19	17450.0520	17450.0386	59		17438.5518	19	16247.1490	16247.1594	59		16273.3358
20	17450.5330	17450.5365	60		17437.3728	20	<b>16248.5330</b>	16248.5551	60		16272.2873
21	<b>17450.9970</b>	17450.9966	61		17436.1462	21	16249.9210	16249.9455	61		16271.0968
22	<b>17451.4190</b>	17451.4187	62		17434.8714	22	16251.3120	16251.3286	62		16269.7589
23	17451.8000	17451.8026	63		17433.5483	23	16252.6920	16252.7027	63		16268.2687
24	<b>17452.1480</b>	17452.1483	64		17432.1764	24	<b>16254.0670</b>	16254.0658	64		16266.6208
25	<b>17452.4600</b>	17452.4555	65		17430.7554	25	<b>16255.4320</b>	16255.4157	65		16264.8098
26	17452.7120	17452.7242	66		17429.2848	26	16256.7880	16256.7504	66		16262.8304
27	17452.9500	17452.9540	67		17427.7644	27		16258.0675	67		16260.6770
28	17453.1390	17453.1449	68		17426.1936	28		16259.3649	68		16258.3440
29	17453.3060	17453.2967	69		17424.5722	29		16260.6401	69		16255.8257
30		17453.4092	70		17422.8997	30		16261.8905	70		16253.1165
31		17453.4821	71		17421.1756	31		16263.1138	71		16250.2104
32		17453.5154	72		17419.3997	32		16264.3071	72		16247.1016
33	<b>17453.5030</b>	17453.5088	73		17417.5715	33		16265.4679	73		16243.7840
34	<b>17453.4570</b>	17453.4621	74		17415.6905	34		16266.5932	74		16240.2515
35	17453.3860	17453.3751	75		17413.7563	35		16267.6802	75		16236.4980
36	<b>17453.2430</b>	17453.2476	76		17411.7686	36		16268.7260	76		16232.5172
37	<b>17453.0800</b>	17453.0793	77		17409.7268	37		16269.7275	77		16228.3029
38	<b>17452.8720</b>	17452.8700	78		17407.6305	38		16270.6815	78		16223.8485
39	17452.6260	17452.6196	79		17405.4793	39		16271.5849	79		16219.1476
			80		17403.2727				80		16214.1936

由 (11) 式可以进一步看出, 特定“简并叠加态”的误差, 在产生预测值的过程中, 被展开系数  $F_i$  调制着. 所以展开系数  $F_i$  在预测光谱的过程中也起着重要的作用, 它也表征了特定“简并叠加态”的重要性, 决定了贡献度  $C$  系数的大小. 这里为了呈现  $F_i$  系数所表征的预测谱线与已知实验谱线间的依赖关系, 我们以表 2 中  $f^1\Phi—a^1\Delta$  体系的 R 支为例, 计算其相应的  $F_i$  值并呈现于图 1 中.

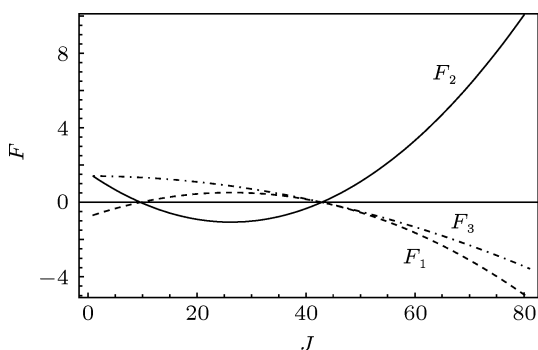


图 1 VN 分子  $f^1\Phi—a^1\Delta$  电子态跃迁 (0, 0) 跃迁带 R 支谱线展开系数  $F_k$  随转动量子态  $J$  的变化

由图 1 可以看出, 在有实验数据的阶段 ( $J < 45$ ), 所有的  $F_i$  绝对值几乎都被控制在 1.5 以内, 说明“简并叠加态”带来的误差整体被  $F_i$  系数缩小, 从而得到了比“简并叠加态”的误差更小的预言值. 由此看来  $J$  在 50 以内的计算值都是非常可靠的. 当  $J > 50$  时,  $F$  值的绝对值均快速增加, 当到达  $J = 80$  时,  $F_2$  已经增长至 10.0 左右, 说明“叠加态”的误差已经被放大了不能忽视的地步, 所以为了可靠地控制预言谱线  $\nu_{J_{16}}$  的误差, 我们计算到  $J = 80$ . 另一方面, 当  $J > 50$  时,  $F_i$  的绝对值有着一致的单调性, 且  $F_2$  值的增加速度明显快于  $F_1$  和  $F_3$ , 说明  $F_2$  所代表的“简并叠加态”的精度至关重要, 所以人们应该更关注这个“简并叠加态”所对应的 4 条实验跃迁谱线. 当然, 各条“简并叠加态”对预言谱线  $\nu_{J_{16}}$  的误差  $\Delta\nu_{J_{16}}$  的最终影响除了其系数  $F_i$  外, 还取决于该简并态中各条已知实验谱线误差  $\Delta\nu_{J_k}$  的数值及其线性组合. 图 2 列出了各光谱线的贡献度  $C$  随量子数  $J$  的变化, 可见  $C_3$  在低量子态处起主导, 而  $C_2$  在高量子态起主导.

为了更加直观地比较实验数据和本文计算获得的理论值, 我们在图 3 画出了  $f^1\Phi—a^1\Delta$  体系 R 线系实验值与计算值的逐差 ( $\Delta J = \nu_{J-1} - \nu_J$ ) 比较图.

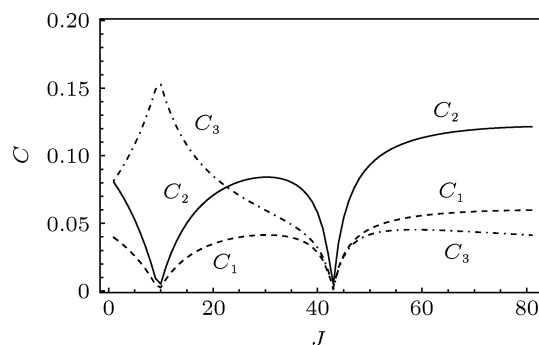


图 2 VN 分子  $f^1\Phi—a^1\Delta$  电子态跃迁 (0, 0) 跃迁带 R 支谱线贡献度  $C_k$  随转动量子态  $J$  的变化

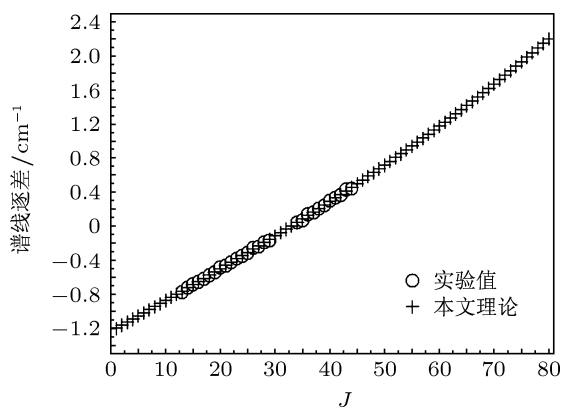


图 3 VN 分子  $f^1\Phi—a^1\Delta$  电子态跃迁 (0, 0) 跃迁带 R 支跃迁谱线逐差  $\Delta J = \nu_{J-1} - \nu_J$  (“○”, 实验值; “+”, 理论值)

从图中我们可以看出理论值的逐差满足判据式 (3), 并很好地延续了低阶实验值的线性趋势. 因此, 本文的理论计算值不仅在低阶范围内与已知实验值符合得很好, 还保持了实验值的变化趋势, 所以计算的高转动态跃迁谱线的计算值依然是可信的.

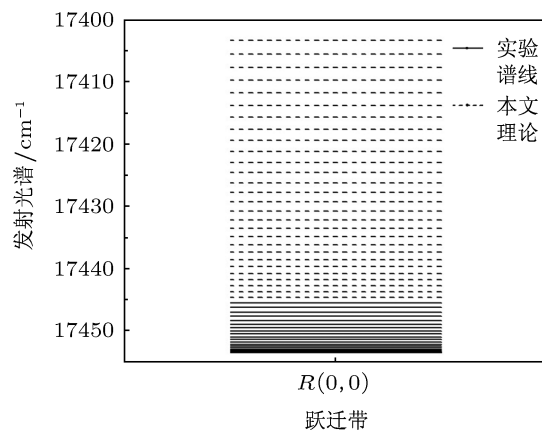


图 4 VN 分子  $f^1\Phi—a^1\Delta$  电子态跃迁 (0, 0) 跃迁带 R 支发射谱线 (“—”, 实验值; “...”, 理论值)

在图 4 我们又画出了  $f^1\Phi—a^1\Delta$  体系 R 线系已知的实验发射谱线 (“—”) 和预言的理论发射谱线 (“...”). 从图 3 与图 4 中可以看出理论谱线与实

验谱线不仅符合得很好,同时预测的理论结果也正确延续和反映了实验数据所包含的物理信息.类似地,我们还可以画出  $d^1\Sigma^+ - X^3\Delta_1$  体系 R 线系的逐差图与谱线图.由此,我们从已知实验数据<sup>[6,7]</sup>中挑选出了表 1 中的 2 组 15 条精确谱线,确保了(1)式中的  $R_k \neq 0$ ,从计算出的表 2 数据中可以看出计算结果满足判据式(2)—(4),这些结果的比较进一步反应了我们研究获得的理论数据是正确可信的.

## 4 结论

本文利用孙卫国课题组建立的能正确计算双核分子体系跃迁谱线的新公式(1),利用实验上获得的有限的精确跃迁谱线,对电极材料 VN 分子  $f^1\Phi - a^1\Delta$  与  $d^1\Sigma^+ - X^3\Delta_1$  跃迁体系中(0, 0)跃迁带的 R 线系跃迁谱线进行了理论研究和分析,计算结果不仅能很好地重现已知的实验数据,而且还

正确地预测了跃迁带包含了转动量子数  $J = 80$  在内的 R 线系发射光谱,所获得的理论数据与已知的实验数据最大误差不超过  $0.04 \text{ cm}^{-1}$ .为人们能进一步正确认识 VN 分子的微观结构提供了新的物理信息.通过对(1)式进行深入分析,本文定义了评价实验测定谱线对未知新谱线贡献大小的数学参量贡献度  $C_n$ .通过计算  $C_n$  我们可以知道在预测某一特定谱线时,哪些已知实验谱线对应的转动量子态及其构成的“简并叠加态”对被预测的谱线具有更重要的贡献,从而更加便于清晰地分析某个确定跃迁体系中各条跃迁谱线(或各个转动量子态)之间相互影响的关系.孙卫国等建立的(1)式为人们深入研究双核分子体系的高振转激发态跃迁谱线、探索分子内部结构和研究各个转动量子态之间的相互影响关系提供了一种经济简单有效的物理方法.

- 
- [1] Munoz Riofano R M, Casteletti L C, Nascente P A P 2006 *Surf. Coat. Technol.* **200** 6101
- [2] Li T, Qin Z X, Xu Z Y, Shen B, Zhang G Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 046101
- [3] Zhao B R, Chen L, Luo H L, Jack M D, Mullin D P 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6198
- [4] Zhou X P, Chen H Y, Shu D, Chun H, Nan J M 2009 *J. Phys. Chem. Solids.* **70** 495
- [5] Zhou X P 2009 *M. S. Dissertation* (Guangzhou: South China Normal University)
- [6] Ram R S, Bernath P F, Davis S P 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 163
- [7] Ram R S, Bernath P F, Davis S P 2001 *J. Mol. Spectrosc.* **210** 110
- [8] Peter S L, Dunn T M 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 5333
- [9] Simard B, Masoni C, Hackett P A 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **136** 44
- [10] Balfour W J, Merer A J, Niki H, Simard B, Hackett P A 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 3288
- [11] Mattar S M, Doleman B J 1993 *Chem. Phys. Lett.* **216** 369
- [12] Harrison J F 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 3513
- [13] Li H D, Sun W G, Fan Q C, Feng H 2011 *Spectrochim. Acta A* **83** 136
- [14] Sun W G, Fan Q C, Li H D, Feng H 2011 *Spectrochim. Acta A* **79** 35
- [15] Fan Q C, Wang Q, Sun W G, Li H D, Feng H 2012 *Spectrochim. Acta A* **87** 199
- [16] Fan Q C, Sun W G, Li H D, Feng H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 023301
- [17] Fan Q C, Sun W G, Li H D, Feng H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 063301 (in Chinese) [樊群超, 孙卫国, 李会东, 冯颢 2011 物理学报 **60** 063301]
- [18] Wang Q, Fan Q C, Sun W G, Feng H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 043301 (in Chinese) [王琪, 樊群超, 孙卫国, 冯颢 2012 物理学报 **61** 043301]

# Studies on the R-branch emission spectral lines of VN molecules\*

Fu Jia<sup>1)</sup> Fan Qun-Chao<sup>2)</sup>† Sun Wei-Guo<sup>1)2)</sup>‡ Hu Shi<sup>2)</sup> Jiang Yong-Hong<sup>1)</sup>

1) (School of Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

2) (School of Physics and Chemistry, Research Center for Advanced Computation, Xihua University, Chengdu 610039, China)

( Received 20 July 2013; revised manuscript received 6 September 2013 )

## Abstract

Vanadium nitride is an important metallurgical additive and a good electrode material. Studying its interior microstructure is necessary for fully understanding its intrinsic nature and for better applications. Two groups of known experimental transition data of low-lying rotational quantum states and the analytical formula derived by Sun group in their previous works are used in this work to predict the high-lying accurate R-branch emission spectra of the (0, 0) band in the  $f^1\Phi-a^1\Delta$  and  $d^1\Sigma^+-X^3\Delta_1$  systems of the VN molecule. Theoretical results not only reproduce all known experimental spectral lines accurately, but also generate correct values of the unknown spectral lines up to  $J = 80$  that are not available experimentally. This study defines a contribution degree  $C$  to measure the contributions of known experimental spectral lines to the predicted line. The contribution degree  $C$  makes it easier for one to understand the relationships and influences among the transition lines (rotational states) of the given system.

**Keywords:** diatomic molecule, emission spectral lines, contribution degree, VN

**PACS:** 33.15.Mt, 34.50.Ez, 33.20.Sn, 33.20.Wr

**DOI:** 10.7498/aps.62.233301

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos: 11074204, 11204244), and the Youth Foundation of the Department of Science and Technology of Sichuan Province, China (Grant No: 2012JQ0055).

† Corresponding author. E-mail: fanqunchao@mail.xhu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: weiguosun@x263.net