

⑧ 34324-330

第3期
1999年5月无机化学学报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 3
May, 1999

分子长程作用导致的电子态转移半径量子理论

张 昀 闵志元[✓] 李重德^{*}

(南京大学化学化工学院, 南京 2100936)

以半经典量子力学方法发展了一个广义的理论, 用来描述分子间长程作用下碰撞导致的电子态跃迁过程。运用分子间特别是线性分子间的一级静电 Hamiltonian 推导碰撞导致的电子态跃迁矩阵元的表达式, 分别考虑了共振和近共振两种能量转移的情形, 获得了对应于电子和分子转动运动的选择律。并将理论表达式用于碰撞导致的碘分子 I_2 带 E_k 和 D_{0u}^+ 离子对态的数值计算。

关键词: 分子间长程作用

碰撞导致的电子态跃迁

能量转移

分类号: O641

0 引言

分子间相互作用与态-态跃迁动力学关系的研究在过去几十年中一直被人们关注。在许多情况下, 分子间的短程排斥相互作用在碰撞导致的态-态跃迁过程中起着更为重要的作用。这样的态-态跃迁是非绝热过程。另一方面, 当存在长程相互作用时, 大多是近共振的, 与分子某一特定振动模式相关的态-态跃迁是完全绝热或部分绝热的, 所以可能完全独立于分子的振动, 这样的绝热近似在某些情况下大大简化了从初态到终态跃迁的理论研究^[1,2]。

在态-态跃迁动力学中, 碰撞导致的 V-V、V-R 和 V-T 过程已得到广泛研究。然而, 当涉及碰撞导致的电子态跃迁时, 情况就相当复杂了。因为有时要获得终态的信息相当困难, 几乎不可能知道终态是否通过分子间单次作用集聚。在以往的研究中, 碰撞导致的电子态跃迁只能由动力学数据推测, 尚无有关这样跃迁的选择规律^[3]。

1 理论部分

假设分子 A 和 B 通过长程相互作用接近。在无微扰存在时, 体系含时间的 Shrodinger 方程为:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^0(\hat{r}_{1A}, Q_{mA}; \hat{r}_{1B}, Q_{nB}; t)}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi^0(\hat{r}_{1A}, Q_{mA}; \hat{r}_{1B}, Q_{nB}; t) \quad (1-1)$$

$$\Psi^0 = (\hat{r}_{1A}, Q_{mA}; \hat{r}_{1B}, Q_{nB}; t) = \Psi_A^0(\hat{r}_{1A}, Q_{mA}; t) \Psi_B^0(\hat{r}_{1B}, Q_{nB}; t) \quad (1-2)$$

这里 $\Psi^0(\hat{r}_{1A}, Q_{mA}; \hat{r}_{1B}, Q_{nB}; t)$ 为描述体系电子与核运动的总波函数。 $\Psi_A^0(\hat{r}_{1A}, Q_{mA}; t)$ 和 $\Psi_B^0(\hat{r}_{1B}, Q_{nB}; t)$

收稿日期: 1998-03-16, 收修改稿日期: 1998-04-27。

江苏省自然科学基金资助项目 (No. BK97020)。

通讯联系人。

第一作者简介: 张 昀, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 激光化学、激发态化学。

$\psi_{0B}(t)$ 为无微扰时 A、B 分子的波函数。 $\hat{r}_{iA}$ 、 $\hat{r}_{jB}$ 分别为 A、B 分子中的第 i 、 j 个电子在实验坐标中的矢量。 Q_{mA} 、 Q_{nB} 分别为 A、B 分子中第 m 、 n 个核的简正坐标。式 1-1 中的总波函数可展开成完全系:

$$\Psi^0(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB}; t) = \sum_k a_k(t) \Psi_k^0(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB}) e^{-i\omega_k t} \quad (1-3)$$

这里 $\omega_k = E_k/\hbar$, E_k 为体系第 k 个未微扰态的能量, 并且 $\Psi_k^0(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB})$ 满足下列方程:

$$\hat{H}_0 \Psi_k^0(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB}) = E_k \Psi_k^0(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB}) \quad (1-4)$$

当分子 A 和 B 接近时, 体系产生微扰, 可写成:

$$\hat{H} \frac{\partial \Psi(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB}; t)}{\partial t} = [\hat{H}_0 + V(\hat{R}, t)] \Psi(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB}; t) \quad (1-5)$$

这里 $\hat{R}$ 为描述分子 A 和 B 电荷分布的分离矢量。 $V(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB}; t)$ 为分子间静电相互作用势 $V(\hat{R}, t)$ 微扰下体系的总波函数, 同样可展开成完全系:

$$\Psi(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB}; t) = \sum_k c_k(t) \Psi_k^0(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB}; t) e^{-i\omega_k t} \quad (1-6)$$

我们假定微扰势 $V(\hat{R}, t)$ 应用至 $t \rightarrow \infty$, 把式 1-6 代入式 1-5, 得到:

$$\hat{H} \sum_k \frac{dc_k(t)}{dt} \Psi_k^0(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB}) e^{-i\omega_k t} = V(\hat{R}, t) \sum_k c_k(t) \Psi_k^0(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB}) e^{-i\omega_k t} \quad (1-7)$$

对于体系的初态 $\Psi_i(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB})$ 和终态 $\Psi_f(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB})$, 根据一个广为接受的近似:

$$\frac{dc_i}{dt} = 0 \quad (1-8)$$

$$\frac{dc_f}{dt} = -\frac{i}{\hbar} V_{fi}(t) e^{-i\omega_f t} \quad (1-9)$$

这里 $\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$, 为体系始态和终态的能量差值。 $V_{fi}(t) = \langle \Psi_f(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB}) | V(\hat{R}, t) | \Psi_i(\hat{r}_{iA}, Q_{mA}; \hat{r}_{jB}, Q_{nB}) \rangle$, 因而始态向终态跃迁几率为:

$$P_{fi} = |c_f|^2 = \hbar^{-2} \left[\int_{-\infty}^{\infty} V_{fi}(t) e^{-i\omega_f t} dt \right]^2 \quad (1-10)$$

分子 A 和 B 长程相互作用可用静电 Hamiltonian $\hat{H}_e$ 表示, 两个相互接近的电荷分布源被选为它们的质心, 即式 1-5 中 $\hat{R}$ 连接的分子 A、B 的质心。为了简化论述, 我们用分子间一级微扰静电相互作用 Hamiltonian $\hat{H}_{e1}$ 代替 $\hat{H}_e$ [4]。

$$\hat{H}_e = \sum_{i_1 i_2 m_1 m_2} (-1)^{i_2} \left(\frac{2i_2 + 2i_1}{2i_1} \right)^{\frac{1}{2}} Q_{i_1 m_1}^{(1)} Q_{i_2 m_2}^{(2)} \langle i_1(m_1) i_2(m_2) | i_1 + i_2(m_1 + m_2) \rangle \frac{c_{i_1 + i_2, m_1 + m_2}^+(R)}{R^{i_1 + i_2 + 1}} \quad (1-11)$$

这里 $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ 为 $\frac{a!}{b!(a-b)!}$ 的二项式系数, $Q_{i_1 m_1}^{(1)}$ 、 $Q_{i_2 m_2}^{(2)}$ 分别为 A 和 B 的多极矩算符:

$$Q_{i_1 m_1}^{(1)} = e \sum_i Z_i r_{iA}^{i_1} c_{i_1 m_1}(\hat{r}_{iA}) \quad (1-12)$$

$$Q_{i_2 m_2}^{(2)} = e \sum_j Z_j r_{jB}^{i_2} c_{i_2 m_2}(\hat{r}_{jB}) \quad (1-13)$$

Z_i 、 Z_j 分别为 A、B 分子中第 i 和第 j 个电荷电量。 $\hat{r}_{iA}$ 、 $\hat{r}_{jB}$ 分别为实验坐标中 A、B 的单位电荷矢量。 $c_{lm}(\hat{r}) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{lm}(\theta, \psi)$ 为不可约球张量, $c_{i_1 + i_2, m_1 + m_2}^+(R)$ 为实验坐标主轴的转动矩阵。

为弄清电子的角运动、核转动与分子长程相互作用取向的关系,必须把 H_e 变换成分子坐标的表达式。令 $(\theta_1, \Phi_1, \rho_1)$ 为 A 在实验坐标下的 Euler 角, $(\theta_2, \Phi_2, \rho_2)$ 为 B 的 Euler 角, 则分子坐标与实验坐标的多极矩算符 $Q's(\text{mol})$ 和 $Q's(\text{lab})$ 的关系为:

$$Q_{l_1 m_1}^{(1)}(\text{mol}) = \sum_{m_1'} D_{m_1' m_1}^{(1)}(1) Q_{l_1 m_1'}^{(1)}(\text{lab}) \quad (1-14)$$

$D_{m_1' m_1}^{(1)}(1)$ 为变换矩阵, 代表了绕 $(\theta_1, \Phi_1, \rho_1)$ 的转动。上述的逆变换形式为:

$$Q_{l_1 m_1}^{(1)}(\text{lab}) = \sum_{m_1'} (-1)^{m_1 - m_1'} D_{m_1' m_1}^{(1)}(1) Q_{l_1 m_1'}^{(1)}(\text{mol}) \quad (1-15)$$

这里 $(-1)^{m_1 - m_1'} D_{m_1' m_1}^{(1)} = (D_{m_1 m_1'}^{(1)})^* = (D_{m_1' m_1}^{(1)})^*$, 同样通过类似的过程可以得到分子 B 在实验坐标下的多极矩算符表达式。这样分子坐标中的 $\hat{H}_e$ 可写成:

$$\begin{aligned} \hat{H}_e = \sum_{l_1 l_2 m_1 m_2} (-1)^{l_2} \begin{pmatrix} 2l_1 + 2l_2 \\ 2l_1 \end{pmatrix}^{\frac{1}{2}} D_{l_1 m_1' - m_1}^{(1)}(1) D_{l_2 m_2' - m_2}^{(2)}(2) Q_{l_1 m_1'}^{(1)} Q_{l_2 m_2'}^{(2)} \\ \langle l_1(m_1) l_2(m_2) | l_1 + l_2(m_1 + m_2) \rangle \frac{C_{l_1 + l_2, m_1 + m_2}^{(R)}}{R^{l_1 + l_2 + 1}} \end{aligned} \quad (1-16)$$

$\hat{H}_e$ 即为分子间静电相互作用势微扰 $V(\hat{R}, t)$, 实验坐标中分子体系波函数 $\Psi(\hat{r}_{1A}, Q_{m1}; \hat{r}_{2B}, Q_{m2}; t)$ 在分子坐标中为 $\Psi(\{\hat{r}_{1A}, \theta_1, \Phi_1, \rho_1\}, Q_{m1}; \{\hat{r}_{2B}, \theta_2, \Phi_2, \rho_2\}, Q_{m2}; t)$, 此波函数可写成分子 A 和 B 的乘积形式。因此将相应的各项代入 1-10, 就可得到分子坐标中始态向终态跃迁的几率 P_{ii} ,

$$\begin{aligned} P_{ii} = \hbar^{-2} \sum_{l_1 l_2 m_1 m_2} |\int_0^\infty \langle \Phi_f(\{\hat{r}_{1A}, \theta_1, \Phi_1, \rho_1\}, Q_{m1}) | D_{l_1 m_1' - m_1}^{(1)}(1) Q_{l_1 m_1'}^{(1)} | \Phi_i(\{\hat{r}_{1A}, \theta_1, \Phi_1, \rho_1\}, Q_{m1}) \\ \rangle \langle \Phi_f(\{\hat{r}_{2B}, \theta_2, \Phi_2, \rho_2\}, Q_{m2}) | D_{l_2 m_2' - m_2}^{(2)}(2) Q_{l_2 m_2'}^{(2)} | \Phi_i(\{\hat{r}_{2B}, \theta_2, \Phi_2, \rho_2\}, Q_{m2}) \rangle (-1)^{l_2} \begin{pmatrix} 2l_1 + 2l_2 \\ 2l_1 \end{pmatrix}^{\frac{1}{2}} \langle l_1(m_1) l_2(m_2) | l_1 + l_2(m_1 + m_2) \rangle \frac{C_{l_1 + l_2, m_1 + m_2}^{(R)}}{R^{l_1 + l_2 + 1}} e^{-i\omega_f t} dt|^2 \end{aligned} \quad (1-17)$$

Φ_i, Φ_f 分别为体系初态和终态的波函数。

2 结果与讨论

在 Born-Oppenheimer 近似中, 与电子和核(振动和转动)有关的分子 A 和 B 的波函数可分离:

$$\Psi(\{\hat{r}_{1A}, \theta_1, \Phi_1, \rho_1\}, Q_{m1}) = \varphi_e(\{\hat{r}_{1A}, \theta_1, \Phi_1, \rho_1\}, Q_{m1}) \varphi^{vb}(Q_{m1}) |J_A K_A M_A\rangle \quad (2-1)$$

$$\Psi(\{\hat{r}_{2B}, \theta_2, \Phi_2, \rho_2\}, Q_{m2}) = \varphi_e(\{\hat{r}_{2B}, \theta_2, \Phi_2, \rho_2\}, Q_{m2}) \varphi^{vb}(Q_{m2}) |J_B K_B M_B\rangle \quad (2-2)$$

φ_e 表示电子运动的波函数, φ^{vb} 代表核的振动波函数。

这里转动波矢适合于不对称陀螺分子^[3]。对于非线性分子而言, 分子的电子态波函数相当复杂, 因而式 1-10 中跃迁矩阵元的直接计算十分繁琐。为了简化计算, 假设分子 A、B 均为线型, 这样 A、B 分子的转动波函数可写成 $|J_A M_A\rangle, |J_B M_B\rangle$, 且 A、B 电子运动角动量沿分子核间轴(internuclear axis)的投影可以和电子 Hamiltonian 所有项对易(除电子-核吸收项), 因此量子数 Ω_A, Ω_B (沿分子核间轴投影)为“好量子数”。可以把转动角动量沿核间轴上的投影与之合并, 式 2-1、2-2 成为:

$$\Psi(\{\hat{r}_{1A}, \theta_1, \Phi_1, \rho_1\}, Q_{m1}) = \varphi'(\{\hat{r}_{1A}, \theta_1, \Phi_1, \rho_1\}, Q_{m1}) \varphi^{vb}(Q_{m1}^0) |J_A \Omega_A M_A\rangle \quad (2-3)$$

$$\Psi(\{\hat{r}_{2B}, \theta_2, \Phi_2, \rho_2\}, Q_{m2}) = \varphi'(\{\hat{r}_{2B}, \theta_2, \Phi_2, \rho_2\}, Q_{m2}) \varphi^{vb}(Q_{m2}^0) |J_B \Omega_B M_B\rangle \quad (2-4)$$

φ' 表示电子运动角动量沿分子核间轴上的投影已分离的波函数, 并且仅存在 Q_{m1}^0, Q_{m2}^0 振动模式介入碰撞导致的电子态转移过程。在分子坐标中^[6]。

$$|J_A \Omega_A M_A\rangle = (-1)^{M_A - \Omega_A} \left(\frac{2J_A + 1}{8\pi^2} \right)^{\frac{1}{2}} D^{J_A}_{-M_A, -\Omega_A}(\theta_1, \Phi_1, \rho_1) \quad (2-5)$$

$$|J_B \Omega_B M_B\rangle = (-1)^{M_B - \Omega_B} \left(\frac{2J_B + 1}{8\pi^2} \right)^{\frac{1}{2}} D^{J_B}_{-M_B, -\Omega_B}(\theta_2, \Phi_2, \rho_2) \quad (2-6)$$

将式 2-3, 4, 5, 6 代入 P_{if} 的表达式, 并运用转换矩阵 D 's 的性质, 可以得到:

$$P_{if} = \hbar^{-2} \sum_{l_1 l_2 m_1 m_2} \{ (-1)^{l_1} \begin{Bmatrix} 2l_1 + 2l_2 \\ 2l_1 \end{Bmatrix} (-1)^{m_1 + m_2 - m'_1 - m'_2} q_{l_1 m'_1}(1) q_{l_2 m'_2}(2) |F_A^0| \cdot |F_B^0| \\ (-1)^{M_{Af} + M_{A_i} - \Omega_{Af} - \Omega_{A_i}} (-1)^{M_{Bf} + M_{B_i} - \Omega_{Bf} - \Omega_{B_i}} (2J_{A_i} + 1)^{\frac{1}{2}} (2J_{Af} + 1)^{\frac{1}{2}} (2J_{B_i} + 1)^{\frac{1}{2}} (2J_{Bf} + 1)^{\frac{1}{2}} \\ \begin{Bmatrix} J_{Af} J_{A_i} l_1 \\ M_{Af} - M_{A_i} - m_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_{Af} J_{A_i} l_1 \\ \Omega_{Af} - \Omega_{A_i} - m'_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_{Bf} J_{B_i} l_2 \\ M_{Bf} - M_{B_i} - m_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_{Bf} J_{B_i} l_2 \\ \Omega_{Bf} - \Omega_{B_i} - m'_2 \end{Bmatrix} \\ q_{l_1 + l_2, m_1 + m_2}^{\pm}(R) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\omega_f t}}{R^{l_1 + l_2 + 1}} dt \}^2 \quad (2-7)$$

式中

$$q_{l_1 m'_1}^{(1)} = \langle \Psi'_{if}(\{\hat{r}_{1A}, \theta_1, \Phi_1, \rho_1\}, Q_{nA}) | Q_{l_1 m'_1}^{(1)} | \Psi'_{iA}(\{\hat{r}_{1A}, \theta_1, \Phi_1, \rho_1\}, Q_{nA}) \rangle;$$

$$q_{l_2 m'_2}^{(2)} = \langle \Psi'_{if}(\{\hat{r}_{2B}, \theta_2, \Phi_2, \rho_2\}, Q_{nB}) | Q_{l_2 m'_2}^{(2)} | \Psi'_{iB}(\{\hat{r}_{2B}, \theta_2, \Phi_2, \rho_2\}, Q_{nB}) \rangle;$$

$|F_A^0| = \langle \Psi_{if}^{vib}(Q_{nA}^0) | \varphi_i^{vib}(Q_{nA}^0) \rangle$, $|F_B^0| = \langle \varphi_i^{vib}(Q_{nB}^0) | \varphi_{if}^{vib}(Q_{nB}^0) \rangle \cdot |F_A^0|^2$, $|F_B^0|^2$ 为对应电子态跃迁的 Frank-Condon 因子。上、下标的意义均与前面相同。

根据 Wigner 3-j 符号的对称性质^[7], 我们得到了一级静电相互吸收作用下, 线型 AB 分子电子态跃迁的选择规律, 仅以偶极-偶极, 偶极-四极相互作用为例列于表 1。

$$\begin{cases} m_1 = M_{Af} - M_{A_i}; m'_1 = \Omega_{Af} - \Omega_{A_i}; J_{A_i} = |J_{A_i} - l_1|, \dots, J_{A_i} + l_1 \\ m_2 = M_{Bf} - M_{B_i}; m'_2 = \Omega_{Bf} - \Omega_{B_i}; J_{B_i} = |J_{B_i} - l_2|, \dots, J_{B_i} + l_2 \end{cases} \quad (2-8)$$

对于线型分子 $m_1 = m_2 = 0$, $m'_1 = m'_2 = 0$ 。^[4]

表 1 一级静电吸引相互作用下线型分子电子态跃迁选律

Table 1 Electronic Transition Selection Rule of Linear Molecules Under First Order Electrostatic Attraction

electrostatic attraction	dipole-dipole	dipole-quadrupole	quadrupole-quadrupole
l_1 's ^[4]	$l_1 = 1$	$l_1 = 1$	$l_1 = 2$
	$l_2 = 1$	$l_2 = 2$	$l_2 = 2$
J 's & Ω 's	$J_{A_i} = J_{Af} = 0$	$J_{A_i} = J_{Af} = 0$	$J_{A_i} = J_{Af} = 0$
	$\Omega_{A_i} - \Omega_{Af} \neq 0$	$\Omega_{A_i} - \Omega_{Af} \neq 0$	$\Omega_{A_i} - \Omega_{Af} \neq 0$
	$J_{A_i} - J_{Af} = \pm 1$	$J_{A_i} - J_{Af} = \pm 1$	$J_{A_i} - J_{Af} = \pm 1, \pm 2$
	$\Omega_{A_i} = \Omega_{Af}$	$\Omega_{A_i} = \Omega_{Af}$	$\Omega_{A_i} = \Omega_{Af}$
	$J_{B_i} = J_{Bf} = 0$	$J_{B_i} = J_{Bf} = 0$	$J_{B_i} = J_{Bf} = 0$
	$\Omega_{B_i} - \Omega_{Bf} \neq 0$	$\Omega_{B_i} - \Omega_{Bf} \neq 0$	$\Omega_{B_i} - \Omega_{Bf} \neq 0$
	$J_{B_i} - J_{Bf} = \pm 1$	$J_{B_i} - J_{Bf} = \pm 1, \pm 2$	$J_{B_i} - J_{Bf} = \pm 1, \pm 2$
	$\Omega_{B_i} = \Omega_{Bf}$	$\Omega_{B_i} = \Omega_{Bf} = 0$	$\Omega_{B_i} = \Omega_{Bf}$

为简化计算实际情况下的电子态跃迁矩阵元, 假设分子 A (有所侧重) 的初态和终态有类似的位能面, 特别是, 两个电子态沿正坐标 Q_{nA}^0 的势能曲线很接近。对于共振或近共振的电子态跃迁, $\omega_f = 0$ 或 $\omega_f \approx 0$, Frank-Condon 因子近似等于初电子态和终电子态振动能级的重叠积分, 接近归一化。从下面的讨论可以知道, 这种情形易于满足卤素 (典型的如碘) 分子中同一簇离子对态^[8]。并且, 假定在分子 B (如 N_2 , HCl) 初电子态附近没有其它电子态, 如对于 HCl , 具有相同宇称性 $\Omega = 0$ 相邻电子态 (初态设为电子基态 $^1\Sigma^+$) 最小能量间隔为 42000 cm^{-1} , N_2 (电子基态 $^1\Sigma_g^+$) 约为 70000 cm^{-1} , 这样终电子态通常为本身^[9]。很清楚, 从分子 B 这样的初态通过

碰撞传能达到更高的终态是相当困难的,需克服相当大的能隙。同样,碰撞过程的 T-V 传能也不能使分子 B 的振动态激发,因而也存在着较大的能量间隔(vibrational energy spacing),如 $N_2(X^1\Sigma_g^-)$ 为 $2560\text{ cm}^{-1[9]}$,所以 $|P_{if}|^2$ 在这种情形下必为归一化的振动重叠积分。需强调的是,分子长程作用诱发的共振或近共振转移的能量几乎变成平动能^[10]。通过以上的考虑, P_{if} 的表达式可写为:

$$P_{if} = \pi^{-2} \sum_{l_1, l_2=0}^{\infty} \left(\frac{2l_1}{2l_1+2l_2} \right) q_{l_1,0}(1) q_{l_2,0}(2) (2J_{A1}+1)(2J_{A2}+1)(2J_{B1}-1)(2J_{B2}+1) \\ | \langle l_1(0) l_2(0) | l_1+l_2(0) \rangle |^2 \begin{pmatrix} J_{A1} J_{A2} l_1 \\ M_{A1} - M_{A2} 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} J_{A1} J_{A2} l_1 \\ 0 0 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} J_{B1} J_{B2} l_2 \\ M_{B1} - M_{B2} 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} J_{B1} J_{B2} l_2 \\ 0 0 0 \end{pmatrix}^2 \\ | r_{l_1+l_2,0}^+(R) |^2 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\omega_f t}}{R^{l_1+l_2+1}} dt \right]^2 \quad (2-9)$$

这里我们已假设了 $\Omega_{A1} = \Omega_{A2} = 0$, $\Omega_{B1} = \Omega_{B2} = 0$ 。

在直线碰撞轨迹(straight-line trajectory)时, $R^2(t) = \nu^2 t^2 + b^2$, ν 为碰撞分子的相对运动速率, b 为碰撞参数(impact parameter)。

跃过截面 $\sigma(\nu)$:

$$\sigma(\nu) = 2\pi \int_{b_c}^{\infty} b P_{if}(\nu, b) db \quad (2-10)$$

这里 b_c 为临界碰撞参数,通常为分子间吸收势和排斥势的转折点,大小可为 A 和 B 的 Van-der-Waals 半径之和。为便于比较,在下面的数值计算中,我们取其值为 0.5 nm 。对下面两种情形作了计算:(1)在分子偶极-偶极相互作用下($l_1=l_2=1$), (2)在分子偶极-四极相互作用下($l_1=1, l_2=2$)。为把上面的理论结果用于解释一些卤素或类卤素分子高电子激发态如离子对态的态跃迁机制中去,我们完成了典型的碘分子第一离子对簇在碰撞导致态-态转移的数值计算。所感兴趣的离子对态为初态 $E_{0g}^-(g \text{ 对称}, \Omega_{A1}=0)$, 终态 $D_{0u}^-(u \text{ 对称}, \Omega_{A2}=0)^{[11]}$, 由文献(6)给出的这两个态的跃迁偶极矩 $q_{10}(1)$ 为 $25 \times 10^{-18} \text{ esu} \cdot \text{cm}^{[12]}$ 。如果选 HCl 为碰撞伙伴,即分子 B, 其永久偶极矩 $q_{10}(2)$ 为 $1.087 \times 10^{-18} \text{ esu} \cdot \text{cm}^{[12]}$ 。 E_{0g}^- 的初转动态 $J_{A1}=1$, 由表 1 所列的选律, D_{0u}^- 的转动量子态 $J_{A2}=2$ (选其中之一加以考虑), M_{A1}, M_{A2} 选作 0; 对 HCl 也作同样考虑($X^1\Sigma^+, \Omega_{B1} = \Omega_{B2} = 0$)。为了对 2-9 中的积分项实施数值积分,我们用 Modified Bessel 函数代替被积函数^[12]。

$$f_{3-4}(x) = \frac{4\pi^2}{b^2\nu^3} \exp(-2x) \quad (2-11)$$

同样,对于由 N_2 分子($X^1\Sigma_g^-, \Omega_{B1} = \Omega_{B2} = 0$)碰撞导致的 E_{0g}^- 向 D_{0u}^- 态跃迁的情形,选 $J_{B1}=1$, $J_{B2}=3$, 类似于前一种情形, $M_{B1} = M_{B2} = 0$ 。我们以一共振函数代替 2-9 右边的被积函数项^[13], 这里 $r = \frac{\omega_f b}{\nu}$, ω_f 的定义如前。

$$f_{3-4}(x) = \frac{\pi^2}{2b^3\nu^2} (1+x) \exp(-x) \quad (2-12)$$

图 1 给出了分子间偶极-偶极相互作用导致的碘分子 E_{0g}^- 向 D_{0u}^- 跃迁截面 $\sigma(\nu)$ 对碰撞伙伴 HCl 相对速率 ν 的关系,相对速率 ν 的范围对应于完全或部分振动绝热。图 2 给出分子间偶极-四极($q_{20}(2) = 1.64 \times 10^{-26} \text{ esu} \cdot \text{cm}^2$)^[14]相互作用导致的碘分子 E_{0g}^- 向 D_{0u}^- 跃迁截面 $\sigma(\nu)$ 对碰撞伙伴 N_2 相对速率 ν 的关系。必须强调的是,对于分子 A(碘分子)初始电子态 E_{0g}^- 和终电子态 D_{0u}^- 振动-转动的混合是不存在的。并且由 Alexander 提出的集居流动(population flowing)机制在

我们所考虑的分子 A (碘分子) 的两个电子态中也不存在^[15], 也就是说, 初态 E_{0g}^+ 和终态 D_{0u}^+ 间的交互微扰 (mutual perturbation) 不影响这里所考虑的电子态跃迁。假如我们引入电子运动的 sport-orbital 耦合的图象, 须修改表 1 的选律。事实上, 自旋-轨道耦合效应是微弱的, 从绝对的光谱测量中, 碰撞导致的不同态跃迁通道是能够分别确定的, 更主要的是, 若 Russel-Saunders 耦合图象不适于描述卤素分子离子对态时, 我们需作更进一步的研究^[16]。

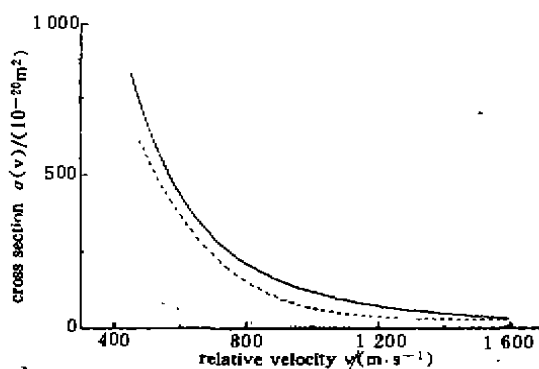


图 1 偶极-偶极相互作用下跃迁截面与相对速率的关系

Fig. 1 Electronic state transition cross section $\sigma(v)$ as function of relative velocity of the collision pair in the presence of molecular dipole-dipole attraction.

The E_{0g}^+ and D_{0u}^+ states ($\Omega' s = 0$) of iodine (molecule A) are chosen as initial and final states respectively and HCl ($X^1\Sigma^+$, $\Omega = 0$) as the collision partner (molecule B). solid line: $\omega_{rf} = 0.5 \text{ cm}^{-1}$, dash line: $\omega_{rf} = 5.0 \text{ cm}^{-1}$, dotted line: $\omega_{rf} = 10 \text{ cm}^{-1}$

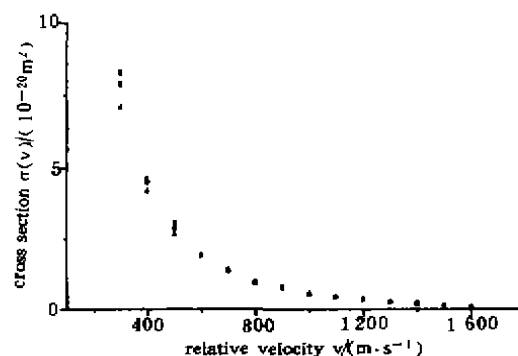


图 2 偶极-四极相互作用下跃迁截面与相对速率的关系

Fig. 2 Electronic state transition cross section $\sigma(v)$ as function of relative velocity of the collision pair in the presence of molecular dipole-quadrupole attraction.

The E_{0g}^+ and D_{0u}^+ states ($\Omega' s = 0$) of iodine (molecule A) are chosen as the initial and final states respectively and nitrogen ($X^1\Sigma_g^+$, $\Omega = 0$) as the collision partner (molecule B). rectangular: $\omega_{rf} = 0.5 \text{ cm}^{-1}$, circle: $\omega_{rf} = 5 \text{ cm}^{-1}$, triangle: $\omega_{rf} = 10 \text{ cm}^{-1}$

参 考 文 献

- [1] Smith I. W. M. *Acc. Chem. Res.*, **1990**, **23**, 101.
- [2] Thayer C. A., Yardley J. T. *J. Chem. Phys.*, **1972**, **57**, 3992.
- [3] Lawley K. P. *Chem. Phys.*, **1988**, **127**, 363.
- [4] Leavitt R. P., *J. Chem. Phys.*, **1980**, **72**, 3472. Piecuch P *Int. J. Quantum Chem.*, **1984**, **25**, 449.
- [5] Jr. Allen H. C., Cross P. C. *Molecular Vibrators*, Jons Wiley and Sons Inc, New York and London, **1963**.
- [6] Aben I, Ubachs W, Zwan G. V. D., Hogervorst W. *Mole. Phys.*, **1982**, **76**, 591.
- [7] Condon E. U., Odabasi H, *Atomic Structure*, Cambridge University Press, **1980**.
- [8] Brand J. C. D., Hoy A. R *Applied Spectrosc. Rev.*, **1987** **23**, 285.
- [9] Pearse R. W. B., Gaydon A. G. *The identification of Molecular Spectra.*, Chapman and Hill, **1984**.
- [10] Stephenson J. C., Moore C. B. *J. Chem. Phys.*, **1970**, **52**, 2333.
- [11] Guy A. L., Viswanathan K. S., Tellinghuisen, A. *Chem. Phys. Letters*, **1980**, **73**, 582.
- [12] Yardley J. T. *Introduction to Molecular Energy Transfer*, Academic Press, New York, **1980**.
- [13] Sharma R. D., Brau C. A. *Phys. Rev. Letters*, **1967**, **19**, 1273.

- [14] Kihara T. *Intermolecular Forces*, John Wiley and Sons Ltd, New York, 1970.
- [15] Alexander, M. H., Corey G. C., *J. Chem. Phys.*, 1986, 84, 100. Dentamaro A. V., Katayama D. H. *J. Chem. Phys.*, 1989, 90, 91.
- [16] Jewsbury P. J., Lawley K. P., *Chem. Phys.*, 1990, 141, 225.

SEMI-CLASSICAL QUANTUM THEORY OF LONG-RANGE INTERACTIONS INDUCED ELECTRONIC STATE TRANSITION

ZHANG Yun MIN Zhi-Yuan LI Chong-De

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Based on semi-classical quantum mechanical theory, the collision-induced transition of electronic states under long-range interactions is studied. Using first order electrostatic interaction Hamiltonian especially of linear molecules, the matrix elements expression of collision-induced electronic transition is derived. The selection rule of the electronic and molecular rotation is derived respect to resonant and quasi-resonant energy transfer. Finally the formula is applied to the calculation of the E_{00}^- and D_{00}^- ion-pair state in the collision-induced E region of iodine.

Keywords: long-range interactions collision-induced electronic transition energy transfer