

用能量自洽法研究碱金属双原子分子的势能曲线*

文 静¹⁾ 孙卫国¹⁾²⁾ 冯 灏¹⁾

¹⁾ (四川大学化学工程学院, 成都 610065)

²⁾ (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2000 年 2 月 27 日收到, 2000 年 7 月 4 日收到修改稿)

用能量自洽法 (ECM) 研究了碱金属双原子分子一些电子激发态的势能曲线: Na_2 分子的 $2^1\Pi_g$, $4^3\Pi_g$ 和 $b^3\Pi_u$ 电子激发态, K_2 分子的 $a^3\Sigma_u^+$, $2^1\Pi_g$, $B^1\Pi_u$ 和 $A^1\Sigma_u^+$ 电子激发态, Cs_2 分子的 $1^1\Pi_g$ 电子激发态. 所获得的势能曲线表明, ECM 势能很好地符合 Rydberg-Klein-Rees 值或 inverted perturbation approach 值, 得到了比 Morse 势, Huxley-Murrell-Sorbie (HMS) 势更令人满意的结果. 进一步显示了 ECM 势能函数是比其他解析势能函数更为优越的势能函数, 同时也检验了 ECM 势能函数的广泛性.

关键词: 能量自洽, 双原子分子, 势能, 碱金属

PACC: 3190, 3420, 3425

1 引 言

研究分子势能函数是物理化学、微观反应动力学、原子分子物理等学科中的一个重要课题. 随着化学动力学、光化学、天体化学、天体物理以及激光物理和空间技术的发展, 分子势能函数的研究引起了人们越来越多的重视^[1-15]. 分子势能函数描述了分子的能量、几何、力学与光谱性质, 准确知道分子的精确势能和振动结构, 不仅有助于分子光谱和反应散射的研究, 而且有助于碰撞动力学如电子分子碰撞、原子分子碰撞等的定量研究.

双原子分子势能函数是对双原子分子结构的完全描述. 人们对双原子分子势能函数已进行了许多研究, 先后提出了 Morse 函数^[16], Hulbert-Hirschfelder 函数^[17], Rydberg 函数^[18], pseudo-Gaussian (PG) 函数^[19], Huxley-Murrell-Sorbie (HMS) 函数^[20, 21], Lennard-Jones ($n-m$) 函数^[22] 和 Varandas 函数等^[3, 4]. 其中 HMS 函数优于其他函数. 然而以上这些解析势能函数主要用于基态双原子分子或离子, 不能满意地描述许多激发态的势能曲线. 随着激发态分子在分子动力学、光化学中的重要性日益显著, 有必要找出一种理想的解析势能函数, 不仅对基态分子, 而且对激发态分子, 也能很好

地描述其分子结构.

孙卫国和冯灏发展了能量自洽法 (energy consistent method 缩写为 ECM)^[5], 提出了一种新的解析势能函数^[6]. ECM 势能函数, 并将其用于 H_2 分子的电子基态 $X^1\Sigma_g^+$, 电子激发态 $C^1\Pi_u$, $a^3\Sigma_g^+$, $e^3\Sigma_u^+$, N_2 分子的电子基态 $X^1\Sigma_g^+$, O_2 分子的电子基态 $X^3\Sigma_g^-$, 电子激发态 $C^1\Sigma_u^-$, $B^3\Sigma_u^-$, 获得了令人满意的结果. 由于碱金属双原子分子具有简单的电子结构, 即在核的外层只有两个价电子, 它们常被人们用来验证量子力学的理论方法、物理模型, 并检验势能函数的质量. 随着实验手段的不断改进, 人们获得了比较精确的碱金属双原子分子的光谱数据, 为势能函数的检验提供了必要的依据. 本文用 ECM 方法研究了碱金属双原子分子的一系列电子激发态, 即 Na_2 分子的 $2^1\Pi_g$, $4^3\Pi_g$ 和 $b^3\Pi_u$ 态, K_2 分子的 $a^3\Sigma_u^+$, $2^1\Pi_g$, $B^1\Pi_u$ 和 $A^1\Sigma_u^+$ 态, Cs_2 分子的 $1^1\Pi_g$ 态, 得到了与 Rydberg-Klein-Rees (RKR) 值或 inverted perturbation approach (IPA) 值符合得很好的势能, 表明了 ECM 势能函数比其他解析势能函数更优越, 且在分子长程区具有正确的渐近性质, 同时也显示了 ECM 势能函数和 ECM 方法的正确性和广泛性.

* 国家自然科学基金 (批准号: 19674038) 和教育部科学基金 (批准号: 97061009) 资助的课题.

2 能量自洽法和 ECM 势能函数

2.1 ECM 势能函数

为了找到一种能很好地描述双原子分子在整个分子离解区域行为的势能函数,孙卫国和冯灏^[6]提出了一种新的解析势能——energy consistent method(ECM)势 $V_{\text{ECM}}(R)$,

$$V(R) = V_{\text{ECM}}(R) = V_{\text{MS}}(R) + \Delta(R) \delta V(R), \quad R \geq R_e, \quad (1)$$

其中 $\Delta(R) \delta V(R)$ 是势能长程修正项, $\Delta(R)$ 是势能变分函数, $\delta V(R)$ 是势能差,

$$\delta V(R) = V_{\text{MS}}(R) - V_0(R). \quad (2)$$

势能修正项使得新势能 $V(R)$ 在分子长程区能有精确的行为. 在分子的排斥势区域, 即当核间距 R 小于平衡核间距 R_e ($R < R_e$) 时, 分子势能可视不同的分子电子态取为

$$V(R) = \begin{cases} V_{\text{ECM}}(R) \\ \text{或} \\ V_0(R) \end{cases} \quad R < R_e. \quad (3)$$

方程(2)和(3)中的 $V_0(R)$ 可取为 Morse 势,

$$V_{\text{M}}(R) = D_e(e^{-2\beta x} - 2e^{-\beta x}), \quad (4)$$

其中 $x = R - R_e$, D_e 为分子离解能, Morse 参数

$$\beta = (f_2/2D_e)^{1/2}, \quad (5)$$

$V_0(R)$ 还可为 Rydberg 势,

$$V_{\text{Rydberg}}(R) = -D_e(1 + \rho x)e^{-\rho x}, \quad (6)$$

式中

$$\rho = (f_2/D_e)^{1/2}, \quad (7)$$

或为 pseudo-Gaussian(PG) 势,

$$V_{\text{PG}}(R) = -D_e \{1 + \gamma [1 - (R/R_e)^\gamma]\} \cdot e^{\{\gamma [1 - (R/R_e)^\gamma]\}}, \quad (8)$$

式中

$$\gamma = \frac{1}{2}(4 + f_2 R_e^2/D_e)^{1/2} - 1. \quad (9)$$

方程(1)和(2)中的 $V_{\text{MS}}(R)$ 是孙卫国和冯灏修正后的 Murrell-Sorbic(MS) 势^[6],

$$V_{\text{MS}}(R) = -D_e(1 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3)e^{-a_1 x}, \quad (10)$$

其中展开系数 a_n 的数学表达式与 HMS 势^[21]所定义的 a_n 相同, 但 ECM 势求解 a_n 所用的振动力常数 f_n 是用二阶微扰理论推导出来的新公式^[6]所获

得的, 这是与 HMS 势不同之处.

将(2)式代入(1)式, 可将这种新的双原子分子解析势能重新表达为

$$V(R) = [\Delta(R) + 1]V_{\text{MS}}(R) - \Delta(R)V_0(R), \quad (11)$$

其中势能变分函数选为

$$\Delta(R) = \lambda \frac{x}{R}(1 - e^{-\lambda^2 x/R_e}), \quad (12)$$

其中 λ 是势能变分参数. 在 $R = R_e$ 处, $\Delta(R)$ 具有如下性质:

$$\Delta(R_e) = \Delta'(R_e) = 0. \quad (13)$$

从而使 $V(R)$ 具有正确的物理势能应有的主要物理特性^[6]. 因此, 以方程(11)为基础, 用能量自洽法能求得精确的双原子分子势能和分子振动波函数.

2.2 能量自洽法(ECM)

用能量自洽法求解精确的双原子分子势能的基本步骤如下:

1. 将分子离解能 D_e , 平衡核间距 R_e , 约化质量 μ , 分子振转常数 $\omega_e, \omega_e x_e, a_e$ 代入文献[6]中的(15)–(17)式求得力常数 f_2, f_3, f_4 , 再代入文献[6]中的(9)–(11)式求出展开系数 a_1, a_2, a_3 ;

2. 对于势能变分函数 $\Delta(R)$ 中的势能变分参数 λ 的给定值, 由物理量($D_e, R_e, \omega_e, \omega_e x_e, a_e, \mu, \beta, a_1, a_2, a_3, \lambda$)唯一确定了势能 $V(R)$, 解 $V(R)$ 的径向薛定谔方程(RSE), 得到一组能级 ϵ ;

3. 将由 RSE 算得的能级 ϵ 与稳定双原子分子电子态的“真实振动能级” ϵ_v 进行比较: 若 ϵ 收敛于 ϵ_v , 则 RSE 能级就是体系真正的振动本征值, 波函数是真正的振动本征矢量, 由此算出的 ECM 势 $V(R)$ 是该双原子分子体系的真正振动势能. 若 ϵ 不收敛于 ϵ_v , 则改变 λ 值, 重复步骤 2, 3, 直到所计算出的 ϵ 在要求的精度范围内收敛于 ϵ_v (即与 ϵ_v 自洽)为止. 所以, 将由 ECM 所获得的双原子分子势能称为 ECM 势.

在 ECM 方法中所用的“真实能级” ϵ_v 可以是实验测得值或是用光谱常数 $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e$ 等通过常用的能级展开式计算出的“实验”能级, 也可以是用高精度的量子力学方法计算出的理论能级.

3 ECM 方法对碱金属双原子分子的应用

本文将 ECM 方法应用于碱金属双原子分子的

电子激发态 :Na₂ 分子的 2 ¹Π_g, 4 ³Π_g 和 b ³Π_u 态 , K₂ 分子的 a ³Σ_u⁺, 2 ¹Π_g, B ¹Π_u 和 A ¹Σ_u⁺ 态 ,Cs₂ 分子的 1 ¹Π_g 态 .

计算这些分子电子激发态的势能所需要的分子离解能 D_e, 平衡核间距 R_e 和分子振转常量 ω_e,

ω_ex_e, α_e 等列于表 1 中 ;由 ECM 方法所得的力常数 f_n 展开系数 a_n 和变分参数 λ 列于表 2 中 .所有物理量均为原子单位(E_h = 2. 1947463607 × 10⁵cm⁻¹, a₀ = 0. 0529176719 nm).

本文中 ,对于 Na₂ 分子的 2 ¹Π_g, 4 ³Π_g 和 b ³Π_u

表 1 部分碱金属双原子分子电子态的分子常量

| 态 | R _e /a ₀ | D _e /E _h | ω _e /E _h | ω _e x _e /E _h | α _e /E _h | 文献 |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|----------|
| Na ₂ -2 ¹ Π _g | 7. 0845 | 2. 101701 × 10 ⁻² | 4. 667524 × 10 ⁻⁴ | 1. 593806 × 10 ⁻⁶ | 2. 952050 × 10 ⁻⁹ | [7] |
| Na ₂ -4 ³ Π _g | 6. 8722 | 2. 345146 × 10 ⁻² | 5. 430780 × 10 ⁻⁴ | 2. 223956 × 10 ⁻⁶ | 2. 778946 × 10 ⁻⁹ | [8, 9] |
| Na ₂ -b ³ Π _u | 5. 8708 | 4. 317264 × 10 ⁻² | 7. 026279 × 10 ⁻⁴ | 2. 172552 × 10 ⁻⁶ | 2. 970730 × 10 ⁻⁹ | [10] |
| K ₂ -a ³ Σ _u ⁺ | 10. 9084 | 1. 157309 × 10 ⁻³ | 9. 856483 × 10 ⁻⁵ | 2. 141459 × 10 ⁻⁶ | 3. 332246 × 10 ⁻⁹ | [11] |
| K ₂ -2 ¹ Π _g | 9. 0711 | 1. 056120 × 10 ⁻² | 2. 530096 × 10 ⁻⁴ | 5. 661520 × 10 ⁻⁷ | 7. 752513 × 10 ⁻¹⁰ | [12] |
| K ₂ -B ¹ Π _u | 8. 0049 | 9. 627536 × 10 ⁻³ | 3. 412291 × 10 ⁻⁴ | 1. 491963 × 10 ⁻⁶ | 1. 052620 × 10 ⁻⁹ | [13] |
| K ₂ -A ¹ Σ _u ⁺ | 8. 5979 | 2. 883386 × 10 ⁻² | 3. 214267 × 10 ⁻⁴ | 7. 133398 × 10 ⁻⁷ | 6. 415776 × 10 ⁻¹⁰ | [14] |
| Cs ₂ -1 ¹ Π _g | 10. 7663 | 6. 690523 × 10 ⁻³ | 8. 401584 × 10 ⁻⁵ | 4. 634028 × 10 ⁻⁷ | 2. 268640 × 10 ⁻¹⁰ | [15] |

态 K₂ 分子的 a ³Σ_u⁺, 2 ¹Π_g, B ¹Π_u 和 A ¹Σ_u⁺ 态 ,所用的“真实能级”为基于实验的 RKR 值 ,而对于 Cs₂ 分子的 1 ¹Π_g 态 ,所用的“真实能级”为以 RKR 值为

初始值 ,运用逆向微扰方法求得的量子力学势能——IPA 值 .对于各电子态 ,当 R ≥ R_e 时 ,方程(2)中的 V₀(R)= V_M(R).

表 2 部分碱金属双原子分子电子态的力常数和 ECM 势能展开系数

| 态 | f ₃ /E _h a ₀ ⁻³ | f ₄ /E _h a ₀ ⁻⁴ | a ₁ /a ₀ ⁻¹ | a ₂ /a ₀ ⁻² | a ₃ /a ₀ ⁻³ | λ |
|--|---|---|--|--|--|---------|
| Na ₂ -2 ¹ Π _g | - 3. 8970 × 10 ⁻³ | 3. 1052 × 10 ⁻³ | 0. 7660 | 0. 1848 | 0. 02263 | 1. 82 |
| Na ₂ -4 ³ Π _g | - 5. 3560 × 10 ⁻³ | 3. 1283 × 10 ⁻³ | 0. 8107 | 0. 1969 | 0. 02006 | 1. 60 |
| Na ₂ -b ³ Π _u | - 9. 1228 × 10 ⁻³ | 5. 8737 × 10 ⁻³ | 0. 7338 | 0. 1494 | 0. 01316 | 1. 09 |
| K ₂ -a ³ Σ _u ⁺ | - 4. 6584 × 10 ⁻⁴ | 6. 2849 × 10 ⁻⁴ | 0. 7872 | 0. 1608 | 0. 03106 | - 3. 50 |
| K ₂ -2 ¹ Π _g | - 1. 5914 × 10 ⁻³ | 1. 1253 × 10 ⁻³ | 0. 8561 | 0. 2588 | 0. 03754 | 2. 50 |
| K ₂ -B ¹ Π _u | - 3. 4714 × 10 ⁻³ | 1. 3515 × 10 ⁻³ | 1. 2205 | 0. 5300 | 0. 1010 | 2. 58 |
| K ₂ -A ¹ Σ _u ⁺ | - 2. 4933 × 10 ⁻³ | 1. 3366 × 10 ⁻³ | 0. 5185 | 0. 07079 | 0. 004654 | 1. 30 |
| Cs ₂ -1 ¹ Π _g | - 8. 3518 × 10 ⁻⁴ | 5. 9158 × 10 ⁻⁴ | 0. 2969 | - 0. 01983 | 0. 006195 | - 1. 57 |

在图 1 至图 5 中 ,我们把 ECM 势与 Morse 势和 HMS 势进行了比较 .从图 1 和图 2 ,即 Na₂ 分子的 2 ¹Π_g 和 4 ³Π_g 态的势能曲线可看出 ,在平衡距离附近 ,ECM 势 ,Morse 势 ,HMS 势都能与 RKR 值^[7, 8]很好地符合 ,而在 R > R_e 时 ,如图 1 中的 9. 5 a₀ < R < 24. 0 a₀ 部分 ,图 2 中的 9. 5 a₀ < R < 21. 0 a₀ 部分 ,Morse 势明显小于 RKR 值 ;虽然 HMS 势比 Morse 势好 ,但仍小于 RKR 值 ,而 ECM 势却与 RKR 值符合得很好 .当 R < R_c (= 7. 0845 a₀)时 ,图 1 中的 V(R)= V_M(R);当 R < R_c (= 6. 8722 a₀)时 ,图 2 中的 V(R)= V_{ECM}(R),此时 ECM 势能曲线的排斥支部分也明显优于 Morse 势和 HMS 势 .

图 3 和图 4 为 K₂ 分子的 a ³Σ_u⁺ 和 2 ¹Π_g 态的

势能曲线 .图 3 中 ,R < R_c (= 10. 9084 a₀)时 ,V(R)= V_M(R),HMS 势不仅在 R > R_e 部分(15. 0 a₀ < R < 20. 0 a₀)与 RKR 值^[11]偏差较大 ,而且比 Morse 势还差 .在势能排斥支 ,HMS 势也与 RKR 值有一定偏差 ;Morse 势虽在 R < R_e 部分与 RKR 值符合得很好 ,但在 R > R_e 部分(16. 5 a₀ < R < 20. 0 a₀)却大于 RKR 值 .在整个势能区间 ,只有 ECM 势最为理想 .图 4 中 ,当 R < R_c (= 9. 0711 a₀)时 ,V(R)= V_{PC}(R);Morse 势在 R > 10. 0 a₀ 时已不能很好地描述分子势能 ,HMS 势也在 R > 11. 3 a₀ 后与 RKR 值^[12]产生偏差 ,只有 ECM 势在上述区间与 RKR 值符合得很好 .ECM 势能函数在 K₂ 的

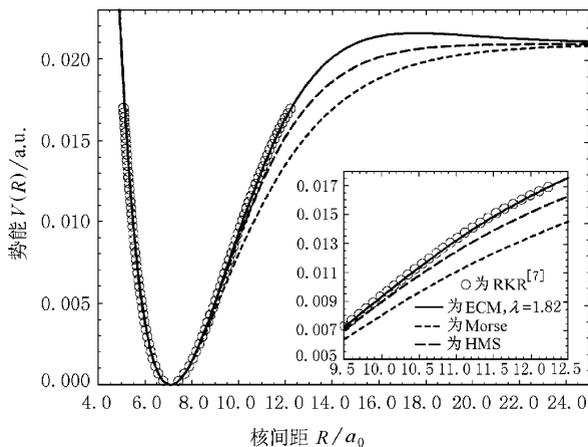


图 1 Na₂ 分子电子激发态 2¹Π_g 的势能曲线

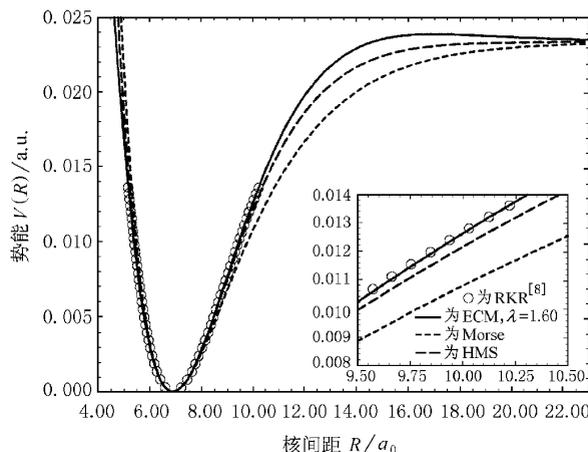


图 2 Na₂ 分子电子激发态 4³Π_g 的势能曲线

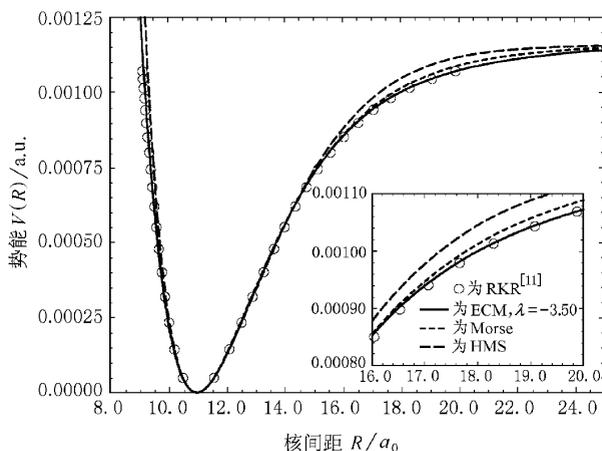


图 3 K₂ 分子电子激发态 a³Σ_u⁺ 的势能曲线

$B^1\Pi_u$ 和 $A^1\Sigma_u^+$ 态中的应用也取得了与图 4 类似的结果。

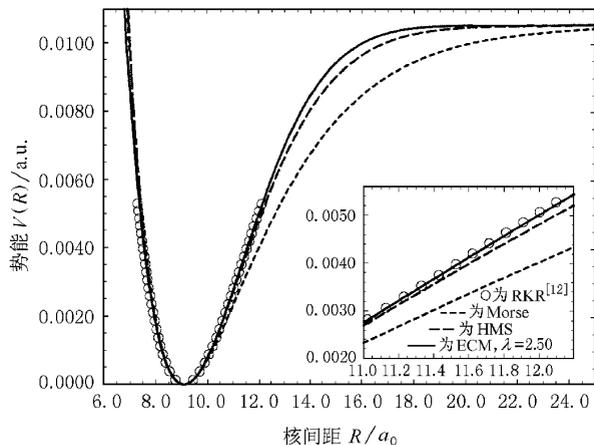


图 4 K₂ 分子电子激发态 2¹Π_g 的势能曲线

图 5 为 Cs₂ 分子的 1¹Π_g 态的势能曲线. 当 $R < R_c$ ($= 10.7663 a_0$) 时, $V(R) = V_{ECM}(R)$, HMS 势在 $R > 13.5 a_0$, Morse 势在 $R > 13.0 a_0$ 后都与 IPA 值^[15]有明显的偏差. 只有 ECM 势与 IPA 值符合得最好.

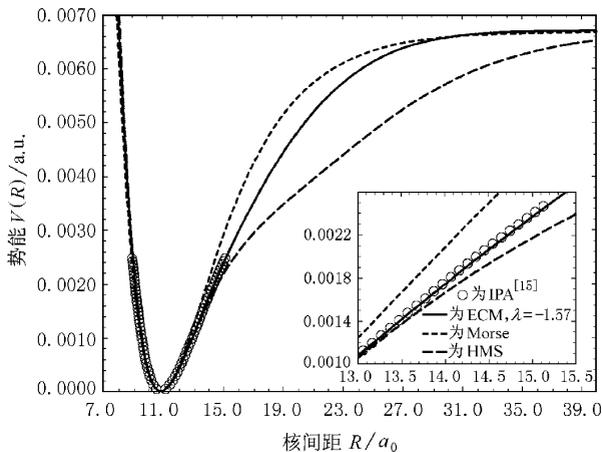


图 5 Cs₂ 分子电子激发态 1¹Π_g 的势能曲线

4 结 论

综上所述, ECM 势能函数能准确地描述双原子分子短程和长程整个区域的势能, ECM 势能函数是比 Morse, HMS 等常用的势能函数更为优越的解析势能函数. 本文显示了 ECM 势能函数不仅如我们前期所示那样^[6], 适用于非金属双原子分子, 也适用于金属双原子分子. 历史上一些常用的解析势能

函数计算电子激发态势能时往往会产生很大的偏差,但 ECM 势能函数不仅对势能曲线的排斥支作了改善,而且使吸引支也得到了更令人满意的结果.此外,ECM 方法计算简便、快速,不仅能得到物理性

质更好的势能,也能得到令人满意的振动波函数.所以,ECM 方法是目前获得双原子分子稳定电子态的正确势能函数和振动激发态波函数集合的优秀方法.

- [1] H. Y. Wang, T. Gao, Y. G. Yi, M. L. Tan, Z. H. Zhu, Y. B. Fu, X. L. Wang, Y. Sun, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999), 2221(in Chinese) 王红艳、高 涛、易有根、谭明亮、朱正和、傅依备、汪小琳、孙 颖 *物理学报* **48**(1999) 2221]
- [2] T. Gao, H. Y. Wang, Y. G. Yi, M. L. Tan, Z. H. Zhu, Y. Sun, X. L. Wang, Y. B. Fu, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999), 2227(in Chinese) 高涛、王红艳、易有根、谭明亮、朱正和、孙颖、汪小琳、傅依备 *物理学报* **48**(1999) 2227]
- [3] A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.*, **53**(1984), 1303.
- [4] A. J. C. Varandas, J. D. da Silva, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **82**(1986), 593; **88**(1992), 941.
- [5] W. G. Sun, *Molec. Phys.*, **92**(1997), 105.
- [6] W. G. Sun, H. Feng, *J. Phys.*, **B32**(1999), 5109.
- [7] T. J. Whang, H. Wang, A. M. Lyyra, L. Li, W. C. Stwalley, *J. Molec. Spectrosc.*, **145**(1991), 112.
- [8] Y. M. Liu, H. M. Chen, J. Li, D. Y. Chen, L. Li, R. W. Field, *J. Molec. Spectrosc.*, **192**(1998), 32.
- [9] S. Magnier, Ph. Millié, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, *J. Chem. Phys.*, **98**(1993), 7113.
- [10] T. J. Whang, W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.*, **97**(1992), 7211.
- [11] L. Li, A. M. Lyyra, W. T. Luh, W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.*, **93**(1990), 8452.
- [12] G. X. Zhao, J. T. Kim, J. T. Bahns, W. C. Stwalley, *J. Molec. Spectrosc.*, **184**(1997), 209.
- [13] J. Heinze, U. Schühle, F. Engelke, *J. Chem. Phys.*, **87**(1987), 45.
- [14] G. Tong, L. Li, T. J. Whang, W. C. Stwalley, John A. Coxon, M. G. Li, *J. Molec. Spectrosc.*, **155**(1992), 115.
- [15] C. Amiot, W. Demtröder, C. R. Vidal, *J. Chem. Phys.*, **88**(1988), 5265.
- [16] P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **34**(1929), 57.
- [17] H. M. Hulbert, J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, **9**(1941), 61.
- [18] R. Rydberg, *Z. Phys.*, **73**(1931) 376.
- [19] M. L. Sage, *J. Chem. Phys.*, **87**(1984) 431.
- [20] J. N. Murrell, K. S. Sorbie, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **70**(1974), 1552.
- [21] P. Huxley, J. N. Murrell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **79**(1983), 323.
- [22] J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, **A106**(1924), 463.

STUDY ON THE POTENTIAL ENERGY CURVES OF ALKALI DIATOMIC MOLECULES WITH ENERGY CONSISTENT METHOD*

WEN JING^{a)} SUN WEI-GUO^{a)b)} FENG HAO^{b)}

^{a)} College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

^{b)} Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 27 February 2000 ; revised manuscript received 4 July 2000)

ABSTRACT

The studies on the potential energy curves of the electronic excited states $2^1\Pi_g$, $4^3\Pi_g$, $b^3\Pi_u$ of Na_2 , the states $a^3\Sigma_u^+$, $2^1\Pi_g$, $B^1\Pi_u$, $A^1\Sigma_u^+$ of K_2 and the state $1^1\Pi_g$ of Cs_2 molecules by using the energy consistent method (ECM) are reported here. The results show that the present ECM potentials agree very well with the known Rydberg-Klein-Rees data or the inverted perturbation approach data, and that they are much better than other analytical potentials such as the Morse and the Huxley-Murrell-Sorbie potentials for the electronic excited states of alkali diatomic molecules.

Keywords : energy consistent, diatomic molecule, potential energy, alkali metal

PACC : 3190, 3420, 3425

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19674038) and by the Science Foundation of State Education Ministry of China (Grant No. 97061009).