

# ${}^7\text{Li}_2$ 分子 $2^3\Sigma_g^+$ 激发态的解析势能函数、 谐振频率及振动能级\*

施德恒<sup>1)†</sup> 孙金锋<sup>2)</sup> 马 恒<sup>2)</sup> 朱遵略<sup>2)</sup>

1) 信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

2) 河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2006 年 7 月 17 日收到, 2006 年 11 月 8 日收到修改稿)

使用 Gaussian03 程序包中的“对称性匹配簇/对称性匹配簇-组态相互作用”方法, 利用多个基组对  ${}^7\text{Li}_2$  分子  $2^3\Sigma_g^+$  态的平衡几何进行了优化计算. 同时, 在优化得到的平衡位置附近、于同一条件下通过精细的单点能扫描, 获得了相应基组下的平衡核间距. 发现两者的结果不一致, 对不一致的原因进行了解释. 分析表明, 由单点能扫描得到的平衡核间距应更为合理. 同时也得出了  $6-311++(3d, 3pd)$ ,  $6-311++(2d, 2pd)$  及  $6-311++(2d, pd)$  基组均为较优基组的结论. 于  $2.5a_0-37a_0$  的范围内利用  $6-311++(3d, 3pd)$  基组进行单点能扫描并使用最小二乘法拟合出了该态的解析势能函数. 利用解析势能函数的物理意义并结合 Rydberg-Klein-Rees 方法, 计算出了其相应的谐振频率, 进而计算了其他光谱常数. 为便于比较和分析, 对基态也进行了相应的计算. 利用得到的解析势能函数, 对  $2^3\Sigma_g^+$  态的振动能级及振动经典转折点也进行了计算.

关键词: 势能函数, 谐振频率, 振动能级, Murrell-Sorbie 函数

PACC: 3520G, 3410

## 1. 引 言

Gaussian03 程序包中的很多方法都可以在优化结构的基础上对分子进行频率计算. 这是因为这些方法在其结构优化程序中使用的算法与单点能扫描 (SPES) 程序中使用的算法相同, 因而由“几何优化”给出的平衡核间距与 SPES 计算获得的平衡核间距完全一致<sup>[1, 2]</sup>. 但对于 Gaussian03 程序包<sup>[3]</sup>中新收入的对称性匹配簇/对称性匹配簇-组态相互作用 (symmetry adapted cluster/symmetry adapted cluster-configuration interaction, 简记为 SAC/SAC-CI) 方法<sup>[4]</sup>而言, 由于在 SPES 计算获取基态及激发态势能曲线 (势能面) 的程序中使用的 GSUM 算法, 在其“几何优化”程序中并未使用, 因而由“几何优化”获得的平衡核间距与 SPES 计算获得的平衡核间距一般不相同. 因此, 如果在“几何优化”获取的平衡位置处进行频率计算, 则得不到正确的结果.

本文以  ${}^7\text{Li}_2$  分子的高激发态  $2^3\Sigma_g^+$  为对象, 探

究当通常的频率计算方法<sup>[2]</sup>失效时如何利用势能函数的物理意义并结合 Rydberg-Klein-Rees (RKR) 方法计算其谐振频率. 之所以选择这个态作研究对象, 一方面是因为  ${}^7\text{Li}_2$  分子是进行 Bose-Einstein 凝聚 (BEC) 研究的重要材料, 随着 BEC 在铯<sup>[5]</sup>、铷<sup>[6]</sup>、钾<sup>[7]</sup>、铷<sup>[8, 9]</sup>、铯<sup>[9]</sup>等碱金属中的发现, 碱金属的二聚物 (尤其是自旋一致的  ${}^7\text{Li}_2$  分子) 受到了科研工作者的广泛关注, 其准确的解析势能函数对于计算低能下的散射长度和各种散射截面<sup>[10, 11]</sup>, 进而获得其准确可靠的动力学信息具有重要意义; 另一方面是因为这个态是个高激发态, 目前对其进行的研究很少. 仅有的研究也只涉及到这个态的离解能、平衡核间距及谐振频率的计算, 且都没有给出势能函数的解析表达式<sup>[12-15]</sup>, 因而给实际应用带来了一定的困难. 为此, 本文首先计算  $2^3\Sigma_g^+$  态的离解能、平衡核间距及解析势能函数, 接着利用获得的解析势能函数计算其谐振频率和其他光谱常数, 进而计算这个态的振动能级及其振动经典转折点.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10574039) 资助的课题.

† E-mail: scattering@sina.com.cn

## 2. 优选基组

计算是在 Gaussian03 程序包<sup>[3]</sup>中进行的. 分别选用 6-311G, 6-311G(d,p), 6-311++G, D95, D95V, 6-311++G(d,p), D95(d,p), D95V(d,p), 6-311G(3df,3pd), 6-311++G(2df,2pd), 6-311++G(2df,pd), 6-311G(3df,3pd), 6-311++G(3df,3pd), D95(3df,3pd), cc-PVTZ 和 AUG-cc-PVTZ 等近 20 个基组, 以及文献

表 1 不同基组下<sup>7</sup>Li<sub>2</sub> 分子  $2^3\Sigma_g^+$  及  $X^1\Sigma_g^+$  态的平衡核间距的优化计算结果与 SPES 结果的比较 (单位: nm)

方法	态	cc-PVTZ	6-311G(3df,3pd)	6-311++G(2df,pd)	6-311++G(3df,3pd)	6-311++G(2df,2pd)	D95(3df,3pd)
几何优化	$2^3\Sigma_g^+$	0.2916	0.2935	0.3121	0.3124	0.3121	0.3058
	$X^1\Sigma_g^+$	0.2700	0.2705	0.2711	0.2706	0.2711	0.2704
SPES	$2^3\Sigma_g^+$	0.2900	0.2921	0.3106	0.3100	0.3106	0.3039
	$X^1\Sigma_g^+$	0.2672	0.2688	0.2688	0.2694	0.2688	0.2688

从表 1 不难看出, 不管在哪一个基组下, 由“几何优化”给出的平衡核间距与 SPES 获得的平衡核间距一般都不相同. 例如, 当使用 6-311++G(2df,2pd) 基组时, “几何优化”给出的平衡核间距为 0.3121 nm; 而 SPES 则为 0.3106 nm. 由于在这一版本的 SAC/SAC-CI Gaussian03 程序包<sup>[3]</sup>中, SPES 计算程序采用了独特的 GSUM 算法, 而这一算法在“几何优化”程序中并未使用<sup>[3,4]</sup>, 因此同一基组下由 SPES 计算获得的平衡核间距与“几何优化”结果有差异是易于理解的.

表 2 不同基组下<sup>7</sup>Li<sub>2</sub> 分子  $2^3\Sigma_g^+$  及  $X^1\Sigma_g^+$  态的离解能比较 (单位: eV)

态	cc-PVTZ	6-311G(3df,3pd)	6-311++G(2df,pd)	6-311++G(3df,3pd)	6-311++G(2df,2pd)	D95(3df,3pd)
$2^3\Sigma_g^+$	1.1141	1.0868	1.0417	1.0423	1.0418	1.0304
$X^1\Sigma_g^+$	1.1105	1.1044	1.1126	1.1103	1.1105	1.1163

由于未见  $2^3\Sigma_g^+$  态的相关实验报道, 因而只能将平衡核间距、离解能等结果与较复杂的理论方法获得的结果<sup>[13]</sup>进行比较. 经过细致的比较后得出, 6-311++G(3df,3pd), 6-311++G(2df,2pd) 及 6-311++G(2df,pd) 都是很合适的基组. 本文的后续计算都是在 6-311++G(3df,3pd) 基组<sup>[16-18]</sup>下进行的.

表 3 列出了最终优选出的计算结果、实验结果及与其他理论计算结果的比较. 由表 3 不难看出, 对  $2^3\Sigma_g^+$  态而言, 本文结果与使用较复杂方法<sup>[13]</sup>获得的计算结果间的误差为: 离解能 0.27%、平衡核间距 0.81%, 因此相符非常好, 但遗憾的是暂无实

[13] 给出的“有效核心势”方法, 首先对<sup>7</sup>Li<sub>2</sub> 分子的  $2^3\Sigma_g^+$  态进行“几何优化”, 部分较好的结果列于表 1 中(有些基组, 如 AUG-cc-PVTZ, 6-311++G, D95V(d,p) 以及 D95V 等, 或因计算出的平衡核间距不太准确, 或因计算出的离解能误差较大, 因而其平衡核间距的计算结果未列入表 1 中). 同时, 还采用 SPES 方法在优化结构附近以非常小的步长扫描. 由 SPES 获得的平衡几何, 也列于表 1 之中.

由于 SPES 计算不仅能给出平衡核间距, 而且还能给出分子的离解能、势能函数、进而可求出分子的各种光谱常数、振动能级等信息, 因此当“几何优化”给出的平衡核间距与 SPES 给出的不一致时, 由 SPES 给出的平衡核间距应该更为合理.

使用“几何优化”时采用的近 20 个基组在  $2.5a_0$ — $37a_0$  的范围内对  $2^3\Sigma_g^+$  态进行 SPES 计算, 并利用 SPES 结果计算出的离解能, 部分结果如表 2 所列. 为便于分析和比较, 对基态也进行了类似的计算, 相应的结果也一并列入表 2 中.

验结果可进行直接的比较. 基态离解能的计算结果偏离实验值<sup>[19,20]</sup>稍大, 其原因在于本计算方法中对基态的计算未考虑“组态相互作用”.

下面对表 3 列出的  $2^3\Sigma_g^+$  态的离解极限作简要说明.

根据图 1, 可以写出<sup>[21]</sup>

$$E_a = D_e^* + \Delta T_e - D_e^0, \quad (1)$$

式中  $E_a$  为离解极限处某激发态分子离解成的两个原子的激发能与基态分子离解成的两个原子的激发能之差,  $D_e^*$  为某激发态的离解能,  $\Delta T_e$  为分子从基态到某激发态的激发能,  $D_e^0$  为基态的离解能.

表 3  ${}^7\text{Li}_2$  分子  $2^3\Sigma_g^+$  及  $X^1\Sigma_g^+$  态的解析势能函数结果

离解极限	$T_e/\text{eV}$	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$	数据来源
$\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{Li}(^2S_g) + \text{Li}(^2S_g)$	0.000	0.2694	1.1103	17.470	75.669	119.374	本文工作
	0.000	0.2673	1.0561	—	—	—	文献 19 [实验]
	0.000	—	1.0561	—	—	—	文献 20 [实验]
	0.000	0.2660	1.0552	—	—	—	文献 13 [理论]
	0.000	0.2675	1.0498	—	—	—	文献 14 [理论]
	0.000	0.2673	1.0600	—	—	—	文献 15 [理论]
$\text{Li}_2(2^3\Sigma_g^+) \rightarrow \text{Li}(^2S_g) + \text{Li}(^2S_g)$	3.389	0.3100	1.0423	14.987	63.371	105.54	本文工作
	—	0.3056	1.0204	—	—	—	文献 12 [理论]
	3.384	0.3075	1.0451	—	—	—	文献 13 [理论]
	3.385	0.3079	1.0390	—	—	—	文献 14 [理论]

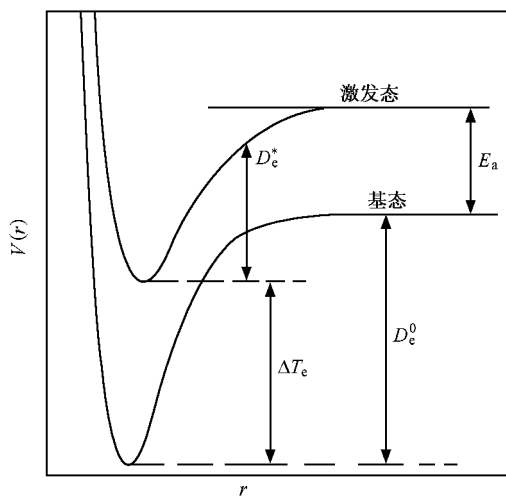
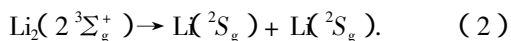


图 1 基态与激发态势能曲线示意图

由表 3 可见,对  $2^3\Sigma_g^+$  态而言,  $\Delta T_e = 3.389 \text{ eV}$ ,  $D_e^* = 1.0423 \text{ eV}$ . 再利用  $D_e^0 = 1.1103 \text{ eV}$  的计算结果并结合(1)式,可以算出  $E_a = 3.321 \text{ eV}$  (约  $26782 \text{ cm}^{-1}$ ). 对照表 4 容易看出,这与两个 Li 原子中一个处于基态  $2s$  (电子组态为  $1s^2 2s^1$ ) 另一个处于激发态  $3s$  (电子组态为  $1s^2 3s^1$ ) 的情况十分接近. 因此,  ${}^7\text{Li}_2$  分子  $2^3\Sigma_g^+$  态的离解极限可以写作



这个结果与使用分子反应静力学的分析结果是一致的.

表 4  ${}^7\text{Li}_2$  分子离解成两个 Li 原子时的原子激发能<sup>[22]</sup>

电子组态	激发能/ $\text{cm}^{-1}$
$(1s^2 2s^1) + (1s^2 2s^1)$	0
$(1s^2 2s^1) + (1s^2 2p^1)$	14904
$(1s^2 2s^1) + (1s^2 3p^1)$	30925
$(1s^2 2p^1) + (1s^2 3p^1)$	45829
$(1s^2 2s^1) + (1s^2 3s^1)$	27206
$(1s^2 2p^1) + (1s^2 2p^1)$	29808
$(1s^2 2s^1) + (1s^2 3d^1)$	31283

## 3. 结果及分析

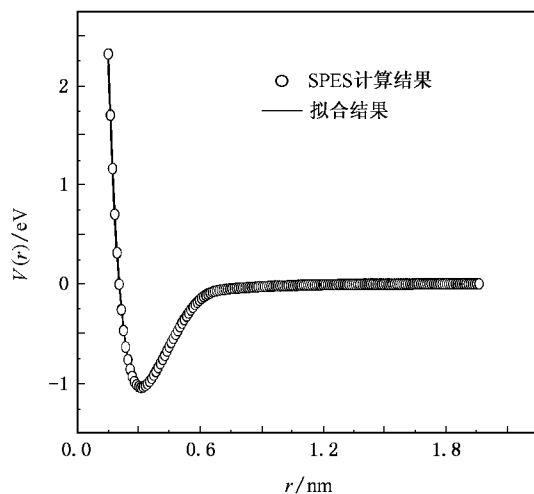
### 3.1. 由 SPES 结果拟合解析势能函数

利用最小二乘法将 SPES 获得的势能值拟合为如下形式的 Murrell-Sorbie 函数<sup>[23]</sup>:

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (3)$$

式中  $\rho = r - r_e$ , 其中  $r$  和  $r_e$  分别为双原子分子的核间距和平衡核间距;  $D_e$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  及  $a_3$  为拟合系数, 拟合结果见表 3.

图 2 给出了  $2^3\Sigma_g^+$  态的势能曲线, 显见 SPES 结果与拟合结果符合很好. 这说明拟合出的 Murrell-Sorbie 函数正确表达了该态的势能函数.

图 2  ${}^7\text{Li}_2$  分子  $2^3\Sigma_g^+$  态势能曲线

### 3.2. 利用解析势能函数计算谐振频率

由于“几何优化”给出的平衡核间距与 SPES 获得的平衡核间距不一致, 因此不能在“几何优化”获得的平衡位置处进行频率计算. 但按照双原子分子

势能函数的物理意义,可以由(3)式给出的解析势能函数来导出其二阶力常数

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2). \quad (4)$$

另一方面,依照 RKR 方法,双原子分子某态的谐振频率与该态的二阶力常数间存在如下关系<sup>[24]</sup>:

$$f_2 = 4\pi^2 \omega_e^2 \mu c^2. \quad (5)$$

表 5  ${}^7\text{Li}_2$  分子  $2^3\Sigma_g^+$  及  $X^1\Sigma_g^+$  态的计算光谱常数和力常数及其与实验结果和其他理论计算结果的比较

态	$f_2/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-4}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	数据来源
$X^1\Sigma_g^+$	27.375	-613.525	9316.261	352.7	2.984	0.670	0.0076	本文工作
	—	—	—	351.4	2.578	0.673	0.0070	文献 19 [实验]
	—	—	—	351.4	2.610	0.673	0.0070	文献 25 [实验]
	—	—	—	353.0	—	—	—	文献 13 [理论]
	—	—	—	351.0	2.586	0.671	0.0068	文献 14 [理论]
	—	—	—	351.5	2.651	0.668	0.0065	文献 21 [理论]
$2^3\Sigma_g^+$	16.343	-278.426	3090.331	272.5	1.769	0.500	0.0042	本文工作
	—	—	—	278.8	2.36	—	—	文献 12 [理论]
	—	—	—	270.4	—	—	—	文献 13 [理论]
	—	—	—	270.7	1.520	0.507	0.0045	文献 14 [理论]

由表 5 可知,就谐振频率而言,基态计算得到的理论值与实验值<sup>[19,25]</sup>间的误差仅为 0.37%,是较准确的. $2^3\Sigma_g^+$  态与使用较复杂方法<sup>[13]</sup>计算出的谐振频率间的误差不到 0.78%,也是较准确的.这说明使用本文描述的计算方法来计算谐振频率是成功的.这种利用势能函数的解析表达式获得谐振频率的准确性,也说明了本文所用计算方法的准确性和合理性.从这一角度出发,可以推断表 6 所列的计算结果是合理、准确的.

### 3.3. 由解析势能函数计算其他光谱常数

利用(3)式,可以导出其三阶和四阶力常数的表达式如下:

$$f_3 = -6D_e\left(a_3 - a_1a_2 + \frac{1}{3}a_1^3\right), \quad (7)$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3). \quad (8)$$

计算结果列于表 5.

在求出了谐振频率和力常数后,还利用下列公式计算了  $2^3\Sigma_g^+$  及  $X^1\Sigma_g^+$  态的其他光谱常数 ( $B_e$ ,  $\alpha_e$  及  $\omega_e\chi_e$ ):

$$B_e = \frac{h}{8\pi c\mu R_e^2}, \quad (9)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e}\left(1 + \frac{f_3 R_e}{3f_2}\right), \quad (10)$$

联合(4)(5)两式,可以导出

$$\omega_e = \left[\frac{D_e(a_1^2 - 2a_2)}{4\pi^2\mu c^2}\right]^{1/2}. \quad (6)$$

这里  $\mu$  为双原子分子的约化质量,  $c$  为真空中的光速,  $\omega_e$  为相应态的谐振频率.利用表 3 列出的解析势能函数求出的谐振频率,列于表 5 中.

$$\omega_e\chi_e = \frac{B_e}{8}\left[-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15\left(1 + \frac{\omega_e\alpha_e}{6B_e^2}\right)^2\right]. \quad (11)$$

计算结果也列于表 5.

由表 5 显见,除基态的  $\omega_e\chi_e$  值与实验值相比稍微偏大外,其余均与实验值或其他理论计算结果能较好一致.

### 3.4. 由解析势能函数计算振动能级及振动经典转折点

作为解析势能函数的初步应用,本文利用表 3 列出的  $2^3\Sigma_g^+$  态的解析势能函数来计算该态的振动能级及其相应的振动经典转折点.为此需求解如下的 Schrödinger 方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\mathcal{K}(J+1) + V(r)\right]\Psi_{\nu,J}(r) = E_{\nu,J}\Psi_{\nu,J}(r). \quad (12)$$

这里的  $V(r)$  就是表 3 列出的解析势能函数. $\nu$  和  $J$  分别是振动量子数和转动量子数.某一振动能级下的  $E_{\nu,J}$  可以用如下的幂级数表示<sup>[26]</sup>:

$$\begin{aligned} E_{\nu,J} = & G(\nu) + B_v[\mathcal{K}(J+1)] \\ & - D_v[\mathcal{K}(J+1)]^2 \\ & + H_v[\mathcal{K}(J+1)]^3 \\ & + L_v[\mathcal{K}(J+1)]^4 \\ & + M_v[\mathcal{K}(J+1)]^5 \end{aligned}$$

$$+ N_v [K(J+1)]^2 + O_v [K(J+1)]^3, \quad (13)$$

式中  $G(\nu)$  就是振动能级;  $B_v$  为惯性转动常数;  $D_v, H_v, L_v, M_v, N_v$  和  $O_v$  为离心畸变常数. 利用 Fortran 语言编制计算程序对(12)式进行求解, 得到

了  $J=0$  时的全部 51 个振动能级及其相应的振动经典转折点. 所得结果如表 6 所列. 同时, 我们也求得了  $J=0$  时各振动能级的惯性转动常数和 6 个离心畸变常数, 限于篇幅, 这里不再一一列出.

表 6 在 SAC-CI/6-311++ (3df, 3pd) 理论水平下的  ${}^7\text{Li}_2$  分子  $2^3\Sigma_g^+$  态 ( $J=0$ ) 的振动能级及相应的振动经典转折点

$\nu$	$E(\nu)/\text{cm}^{-1}$	$R_{\min}/\text{nm}$	$R_{\max}/\text{nm}$	$\nu$	$E(\nu)/\text{cm}^{-1}$	$R_{\min}/\text{nm}$	$R_{\max}/\text{nm}$
0	140.0877	0.29244	0.32951	26	6067.4558	0.21692	0.54469
1	417.7090	0.28068	0.34523	27	6235.3026	0.21592	0.55354
2	691.7316	0.27307	0.35687	28	6398.0476	0.21497	0.56266
3	962.1153	0.26717	0.36687	29	6555.5994	0.21406	0.57209
4	1228.8185	0.26226	0.37597	30	6707.8619	0.21320	0.58185
5	1491.7991	0.25803	0.38447	31	6854.7338	0.21238	0.59200
6	1751.0142	0.25427	0.39258	32	6996.1079	0.21161	0.60257
7	2006.4195	0.25094	0.40039	33	7131.8706	0.21088	0.61363
8	2257.9702	0.24789	0.40799	34	7261.9010	0.21018	0.62522
9	2505.6200	0.24509	0.41544	35	7386.0701	0.20953	0.63743
10	2749.3217	0.24251	0.42278	36	7504.2396	0.20892	0.65034
11	2989.0269	0.24011	0.43004	37	7616.2605	0.20834	0.66407
12	3224.6859	0.23787	0.43727	38	7721.9719	0.20780	0.67875
13	3456.2477	0.23578	0.44447	39	7821.1987	0.20730	0.69468
14	3683.6598	0.23381	0.45167	40	7913.7490	0.20684	0.71168
15	3906.8684	0.23195	0.45890	41	7999.4116	0.20641	0.73044
16	4125.8179	0.23020	0.46616	42	8077.9512	0.20603	0.75120
17	4340.4510	0.22855	0.47348	43	8149.1038	0.20568	0.77452
18	4550.7087	0.22698	0.48087	44	8212.5684	0.20537	0.80119
19	4756.5301	0.22549	0.48836	45	8267.9975	0.20510	0.83244
20	4957.8520	0.22407	0.49594	46	8314.9803	0.20488	0.87034
21	5154.6090	0.22273	0.50365	47	8353.0177	0.20470	0.91879
22	5346.7335	0.22145	0.51150	48	8381.4761	0.20456	0.98657
23	5534.1552	0.22023	0.51951	49	8399.4890	0.20447	1.10234
24	5716.8008	0.21907	0.52770	50	8405.6337	0.20444	1.60454
25	5894.5941	0.21797	0.53608				

## 4. 结 论

本文利用 SAC/SAC-CI 方法, 获得了  ${}^7\text{Li}_2$  分子  $2^3\Sigma_g^+$  及  $X^1\Sigma_g^+$  态的平衡几何, 拟合出了其解析势能函数. 从拟合出的解析势能函数出发, 利用势能函数的物理意义并结合 RKR 方法, 计算出了这 2 个态的谐振频率并进一步计算了其各阶力常数和其

他光谱常数. 理论计算结果与实验结果及其他较复杂理论方法获得的结果一致, 说明本文所用的计算方法是合理的. 同时, 利用所获得的解析势能函数, 通过求解 Schrödinger 方程, 还得到了  $J=0$  时  $2^3\Sigma_g^+$  态的全部振动能级及其相应的振动经典转折点.

作者将利用本文的方法, 对较复杂分子以及更高激发态的谐振频率进行计算, 以便对该方法的合理性和准确性进行进一步的检验.

- [ 1 ] Yan S Y , Zhu Z H 2004 *Chin. Phys.* **13** 2053
- [ 2 ] Yan S Y , Zhu Z H 2006 *Chin. Phys.* **15** 1517
- [ 3 ] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B *et al* 2003 *Gaussian 03 Revision A1* ( Pittsburgh : Gaussian Inc. ) p149
- [ 4 ] Nakatsuji H , Hada M , Ehara M *et al* 2002 *SAC/SAC-CI Program Combined with Gaussian for Calculating Ground , Excited , Ionized , and Electron-Attached States and Singlet , Doublet , Triplet , Quartet , Quintet , Sextet , and Septet Spin States and Their Analytical Energy Gradients* ( Kyoto : Kyoto University ) p19 , 20 , 38 , 40
- [ 5 ] Bradley C C , Sackett C A , Tollett J J *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1687
- [ 6 ] Davis K B , Mewes M O , Andrews M R *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3969
- [ 7 ] Côté R , Dalgarno A , Wang H *et al* 1998 *Phys. Rev. A* **57** 4118
- [ 8 ] Anderson M H , Ensher J R , Matthews M R 1995 *Science* **269** 198
- [ 9 ] Weiner J , Bagnato V S , Zilio S *et al* 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1
- [ 10 ] Sun J F , Zhang J C , Wang J M 2005 *Chin. Phys.* **14** 531
- [ 11 ] Shi D H , Liu Y F , Sun J F *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 2208
- [ 12 ] Konowalow D D , Fish J F 1984 *Chem. Phys.* **84** 463
- [ 13 ] Poteau R , Spiegelmann F 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **171** 299
- [ 14 ] Schmidt-Mink I , Müller W , Meyer W 1985 *Chem. Phys.* **92** 263
- [ 15 ] Maniero A M , Acioli P H 2005 *Int. J. Quant. Chem.* **103** 711
- [ 16 ] Krishnan R , Binkley J S , Seeger R *et al* 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 650
- [ 17 ] McLean A D , Chandler G S 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 5639
- [ 18 ] Frisch M J , Pople J A , Binkley J S 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 3265
- [ 19 ] Hessel M M , Vidal C R 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 4439
- [ 20 ] Barakat B , Bacis R , Carrot F *et al* 1986 *Chem. Phys.* **102** 215
- [ 21 ] Bernheim R A , Gold L P , Kelly P B *et al* 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 2749
- [ 22 ] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels* ( Washington : US Governments Printing Office ) p9
- [ 23 ] Murrell J N , Carter S , Farantos S C *et al* 1984 *Molecular Potential Energy Functions* ( Chichester : John Wiley & Sons ) p9
- [ 24 ] Shi D H , Liu Y F , Sun J F *et al* 2006 *Chin. Phys.* **15** 1015
- [ 25 ] Huber K P , Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* ( Vol.4 ) ( New York : Van Nostrand Reinhold ) p374
- [ 26 ] Herzberg G 1951 *Molecular Spectra and Molecular Structure* ( Vol.1 ) ( New York : Van Nostrand Reinhold ) Chap 3

# Investigation of analytic potential energy function , harmonic frequency and vibrational levels for the $2^3\Sigma_g^+$ state of spin-aligned dimer ${}^7\text{Li}_2$ \*

Shi De-Heng<sup>1)†</sup> Sun Jin-Feng<sup>2)</sup> Ma Heng<sup>2)</sup> Zhu Zun-Lue<sup>2)</sup>

1) *College of Physics and Electronic Engineering , Xinyang Normal University , Xinyang 464000 , China )*

2) *College of Physics and Information Engineering , Henan Normal University , Xinxiang 453007 , China )*

( Received 17 July 2006 ; revised manuscript received 8 November 2006 )

## Abstract

Using the symmetry adapted cluster/symmetry adapted cluster-configuration interaction ( SAC/SAC-CI ) method in Gaussian03 program package , the equilibrium geometry of the  $2^3\Sigma_g^+$  state of spin-aligned dimer  ${}^7\text{Li}_2$  is calculated at a number of basis sets . At the same time , the single-point energy scanning calculation is also made at each basis set near the equilibrium internuclear separation obtained by the geometry optimization so as to attain the more accurate result . A disagreement between the result obtained by the geometry optimization and that obtained by the single-point energy scanning calculation is found . Our analysis shows that the result obtained by the single-point energy scanning calculation should be more reasonable . We drew the conclusion that the basis sets 6-311 ++ ( 3df 3pd ) , 6-311 ++ ( 2df 2pd ) and 6-311 ++ ( 2df ,pd ) are the most suitable ones for the  $2^3\Sigma_g^+$  state calculation . The complete potential energy curve is further scanned at SAC-CI/6-311 ++ ( 3df 3pd ) level of theory for the state over the internuclear separation range from  $2.5a_0$  to  $37a_0$  , then a least squares fit to the Murrell-Sorbie function is made , at last the harmonic frequency is calculated , which is in good agreement with other theoretical results . At the same time , the same calculations are made for the ground state for comparison . In addition , we have also calculated the vibrational levels and the classical turning points .

**Keywords :** potential energy function , harmonic frequency , vibrational level , Murrell-Sorbie function

**PACC :** 3520G , 3410

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10574039 ).

† E-mail : scattering@sina.com.cn