

${}^7\text{Li}_2$ 分子 $2\,{}^3\Pi_u$ 激发态的解析势能函数、 振动能级及其转动惯量*

施德恒^{1)†} 孙金锋^{2)†} 刘玉芳²⁾ 马 恒²⁾ 朱遵略^{2)†} 杨向东³⁾

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)

3) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2006 年 12 月 22 收到; 2007 年 3 月 14 日收到修改稿)

使用 Gaussian 03 程序包中的“对称性匹配簇-组态相互作用”方法, 在 0.13—2.0 nm 的核间距范围内利用 6-311++(d,p) 基组对 ${}^7\text{Li}_2(2\,{}^3\Pi_u)$ 分子的势能曲线进行了计算, 同时使用最小二乘法将计算结果拟合成了解析势能函数. 利用拟合出的解析势能函数并结合 Rydberg-Klein-Rees 方法, 计算了该态的谐振频率, 进而计算了该态的其他光谱常数, 分别为 $T_e = 3.6701\text{ eV}$, $D_e = 1.0764\text{ eV}$, $R_e = 0.3000\text{ nm}$, $\omega_e = 285.69\text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 1.8351\text{ cm}^{-1}$, $\alpha_e = 0.00942\text{ cm}^{-1}$ 和 $B_e = 0.5340\text{ cm}^{-1}$, 其中光谱常数 T_e , D_e , R_e 和 ω_e 的值与文献值相符很好. 以得到的解析势能函数为基础, 通过求解双原子分子核运动的径向 Schrödinger 方程, 发现 $J = 0$ 时 ${}^7\text{Li}_2(2\,{}^3\Pi_u)$ 分子存在 67 个振动态, 求出了相应于每一振动态的振动能级、振动经典转折点及转动惯量.

关键词: 解析势能函数, 谐振频率, 振动能级, 转动惯量

PACC: 3520G, 3410

1. 引 言

获取原子间相互作用势的准确解析表达式是双原子分子的一个重要研究课题. 因为从势能函数的这一解析表达式出发, 可以得到双原子分子的主要物理性质, 如光谱常数、振动能级、振动经典转折点、惯性转动常数以及从该态到其他各态的振-转跃迁等^[1]. 同时, 双原子分子的解析势能函数又是计算三原子分子解析势能函数的基础^[2,3], 因此获取双原子分子的解析势能函数具有重要的意义.

就 ${}^7\text{Li}_2$ 分子而言, 由于它在激光介质等方面有着极重要的应用, 同时它又是最小的同核金属簇合物, 因此其基态和多个激发态的光谱常数与解析势能函数都已得到广泛的理论^[4-9]或实验^[10-14]研究. 但就高激发态 $2\,{}^3\Pi_u$ 而言, 迄今为止对其进行的研究还很少. 仅有的理论计算^[15,16]虽涉及到该态的绝

热激发能 T_e 、离解能 D_e 、平衡核间距 R_e 和谐振频率 ω_e , 但都没有给出其势能函数的解析表达式, 更没有计算其振动能级、振动经典转折点及转动惯量等, 而这些结果正是研究该分子从该态到其他各态振-转跃迁的基础. 为此, 本文首先计算 $2\,{}^3\Pi_u$ 态的解析势能函数, 并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、振动经典转折点以及转动惯量等.

2. 计算方法

计算在 Gaussian 03 程序包^[17]中分三步进行. 第一步, 使用 D95(3df,3pd), 6-311G(3df,3pd), 6-311G(2df,2pd), 6-311G(df,pd), 6-311G(d,p), 6-311G, 6-311++(3df,3pd), 6-311++G(2df,2pd), 6-311++(df,pd), 6-311++(d,p), 6-311++G, D95, D95(d,p), D95V, D95V(d,p), aug-cc-PVTZ,

* 国家自然科学基金(批准号: 10574039)、河南省高校杰出科研人才创新工程(批准号: 2006KYCX002)和河南省教育厅自然科学基金(批准号: 2007140015)资助的课题.

† E-mail: scattering@sina.com.cn

cc-PVTZ 和 cc-PVQZ 等基组、利用“对称性匹配簇-组态相互作用”(symmetry-adapted-cluster configuration-interaction, 简记为 SAC-CI)方法^[17,18]对 ${}^7\text{Li}_2$ 分子的 $2^3\Pi_u$ 态进行几何优化,以得到该态的平衡核间距. 结果发现:利用某些不含弥散函数的基组(如 6-311G(3df,3pd), D95(3df,3pd), 6-311G(2df,2pd)等)计算得到的平衡核间距与现有的理论结果相去甚远,因此在后续的计算中不再考虑这些基组. 第二步,使用第一步中选出的基组在优化计算得到的平衡位置附近用非常小的步长进行细致的单点能扫描,以准确获得该基组下的平衡核间距. 之所以进行这样的单点能扫描,是因为在这一版本的 SAC-CI Gaussian 03 程序包^[17,18]中,单点能扫描程序所采用的 GSUM 算法在几何优化程序^[18]中未使用,因此同一基组下由单点能扫描获得的平衡核间距与几何优化得到的结果有差异. 过去的研究^[19,20]已经指出,

在这种情况下由单点能扫描获得的平衡核间距应更为合理. 第三步,在 0.13—2.0 nm 的核间距范围内,利用第一步优选出的基组进行单点能扫描. 为方便后续的计算,使双原子分子的平衡核间距位置正好是扫描过程中的一个能量计算点. 最终,利用单点能扫描结果计算出该态的离解能并拟合出该态的谐振频率. 与文献^[15,16]的理论计算结果相比较后发现,只有在 6-311++G(d,p)基组下得到的 T_e , D_e , R_e 和 ω_e 值才与其最为接近. 据此,本文的后续计算都是在 6-311++G(d,p)基组获取的数据下进行的.

在 6-311++G(d,p)基组下得到的 T_e , D_e , R_e 和 ω_e 值如表 1 所列. 另外在该基组下对应于不同核间距 R 时的势能 $E(R)$ 值,也部分列入表 2 中. 限于篇幅,本文不再给出其他基组下获得的 T_e , D_e , R_e 和 ω_e 值.

表 1 SAC-CI/6-311++G(d,p)理论水平下 ${}^7\text{Li}_2(2^3\Pi_u)$ 分子光谱常数的计算结果

T_e/eV	D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	数据来源
3.6701	1.0764	0.3000	285.69	0.5340	0.00942	1.8351	本文工作
3.6762	1.0752	0.2965	284.10	—	—	—	文献 15 [理论]
3.6804	1.0813	0.2968	283.82	—	—	—	文献 16 [理论]

1995 年,文献^[15]利用“有效核心赝势”与“核心极化势”相结合的方法,使用 7s5p3d1f 基组(共 88 个收缩高斯基),对 ${}^7\text{Li}_2$ 分子的绝热激发能、离解能、平衡核间距以及谐振频率进行了计算. 这一计算方法被认为是成功的,因为由这一方法获得的多个激发态的计算结果都能与实验值较好相符. 2006 年,文献^[16]使用“赝势”及组态相互作用方法在 MOLPRO 程序包中也对这一分子进行了大量的复杂

计算. 从表 1 容易看出:本文的计算结果与文献^[15]的计算结果间的误差为绝热激发能 0.17%、离解能 0.11%、平衡核间距 1.18%;与文献^[16]的计算结果间的误差为绝热激发能 0.28%、离解能 0.45%、平衡核间距 1.08%. 由此可知,本文的计算结果应该是很好的. 但遗憾的是,由于未见到任何该态的实验报道,因而暂无实验结果可进行直接的数据比较.

表 2 SAC-CI/6-311++G(d,p)理论水平下 ${}^7\text{Li}_2(2^3\Pi_u)$ 分子对应不同核间距 R 时的势能 $E(R)$ 值

R/a_0	$E(R)/\text{a.u.}$	R/a_0	$E(R)/\text{a.u.}$	R/a_0	$E(R)/\text{a.u.}$	R/a_0	$E(R)/\text{a.u.}$
2.47	-14.621223	6.67	-14.793025	14.67	-14.761848	25.67	-14.757150
2.87	-14.677880	7.07	-14.790454	15.47	-14.760124	26.67	-14.757135
3.27	-14.720921	7.47	-14.787812	16.27	-14.758979	27.67	-14.757124
3.67	-14.751724	7.87	-14.785464	17.07	-14.758281	28.67	-14.757114
4.07	-14.772158	8.27	-14.783705	17.87	-14.757872	29.67	-14.757107
4.47	-14.784848	8.67	-14.782065	18.67	-14.757585	30.67	-14.757101
4.87	-14.792108	9.07	-14.780724	19.47	-14.757478	31.67	-14.757095
5.27	-14.795638	9.47	-14.779064	20.27	-14.757379	32.67	-14.757091
5.67	-14.796393	9.87	-14.776985	21.07	-14.757311	33.67	-14.757087
6.07	-14.796635	10.27	-14.773754	21.87	-14.757263	34.67	-14.757084
6.47	-14.796458	10.67	-14.770339	22.67	-14.757227	35.67	-14.757082
6.87	-14.795944	11.07	-14.767068	23.47	-14.757193	36.67	-14.757079
7.27	-14.795162	11.47	-14.764185	24.27	-14.757169	37.67	-14.757078

3. 结果及分析

3.1. 由单点能扫描结果拟合 ${}^7\text{Li}_2(2^3\Pi_u)$ 分子的解析势能函数

利用最小二乘法将单点能扫描获得的单点势能值拟合为如下形式的 Murrell-Sorbie 函数^[21]：

$$V(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right) \exp(-a_1 \rho). \quad (1)$$

表 3 SAC-CI/6-311++ α_d p 理论水平下 ${}^7\text{Li}_2(2^3\Pi_u)$ 分子的解析势能参数拟合值

D_e/eV	R_e/nm	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	a_4/nm^{-4}	a_5/nm^{-5}	$\Delta E_{\text{RMSE}}/\text{eV}$
1.0764	0.3000	16.21411	82.54417	337.00176	1966.35140	6248.69019	0.001566

图 1 给出了 $2^3\Pi_u$ 态的势能曲线, 显见单点能扫描结果与拟合结果能很好地相符. 这说明拟合出的 Murrell-Sorbie 函数正确地表示了该态的势能函数.

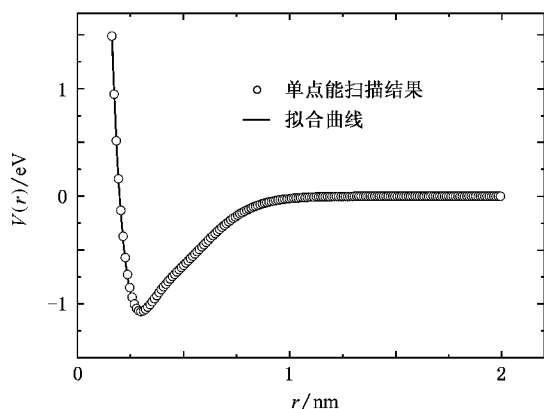


图 1 ${}^7\text{Li}_2$ 分子 $2^3\Pi_u$ 态势能曲线

为评价表 3 列出的解析势能函数的拟合质量, 在解析势能函数的拟合过程中作者采用下式计算拟合过程的均方根误差 ΔE_{RMS} ：

$$\Delta E_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N (V_{\text{APEF}} - V_{\text{ab initio}})^2 \right]}. \quad (2)$$

这里 V_{APEF} 和 $V_{\text{ab initio}}$ 分别是相应点的拟合势能值和由从头算获得的单点势能值, N 是拟合的数据点数 (这里 $N = 174$). $n = 5$ 时的均方根误差 ΔE_{RMS} 仅为 0.001566 eV . 显然本文的拟合精度远远超过了通常所要求的‘化学精度’^[22], 因此本文的拟合过程是可靠的, 拟合出的解析势能函数是准确、可信的.

3.2. 利用解析势能函数计算 $2^3\Pi_u$ 态的谐振频率

由于几何优化给出的平衡核间距与单点能扫描

这里 $\rho = r - r_e$, 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 为该态的离解能, a_i 为拟合系数.

使用最小二乘法对(1)式进行拟合. 为得到满意的结果, 本文拟合了 $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ 共 6 种情况, 结果发现 $n = 5$ 时的拟合结果最为理想. 为方便在进一步的计算中采用这一解析势能函数, 本文将 $n = 5$ 时的拟合结果连同其他相关参数一并列入表 3 中.

获得的结果不一致, 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, 可以利用(1)式给出的解析势能函数求出其二阶力常数

$$f_2 = D_e (a_1^2 - 2a_2). \quad (3)$$

另一方面, 依照 Rydberg-Klein-Rees 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：

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

联合(3)(4)两式, 可以导出

$$\omega_e = \left[\frac{D_e (a_1^2 - 2a_2)}{4\pi^2 \mu c^2} \right]^{1/2}, \quad (5)$$

式中 μ 为双原子分子的约化质量, c 为真空中的光速, ω_e 为该态的谐振频率. 利用表 3 列出的解析势能函数, 即可方便地求出该态的谐振频率, 计算结果列于表 1 中.

由表 1 可知, 就谐振频率而言, 本文计算得到的结果与文献 [15] 的误差不到 0.56%, 与文献 [16] 的误差也仅有 0.66%, 这说明本文的计算是成功的. 这种利用势能函数的解析表达式获得的谐振频率的准确性, 也说明了本文所用计算方法的合理性以及所得到的解析势能函数的准确性.

3.3. 由解析势能函数及谐振频率计算 $2^3\Pi_u$ 态的其他光谱常数

只需对(1)式求导, 就可以得到其三阶和四阶力常数

$$f_3 = -6D_e (a_3 - a_1 a_2 + a_1^3/3), \quad (6)$$

$$f_4 = D_e (3a_1^4 - 12a_1^2 a_2 + 24a_1 a_3). \quad (7)$$

再利用已求出的谐振频率及下列公式就可以计算出这个态的其他光谱常数 (B_e , α_e 及 $\omega_e\chi_e$):

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

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(\frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right), \quad (9)$$

$$\omega_e\chi_e = \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e\alpha_e}{6B_e^2} \right)^2 \right]. \quad (10)$$

所得计算结果也一并列于表 1 中. 遗憾的是, 关于这三个光谱常数, 由于暂时还没有其他任何理论及实验结果, 所以不能进行直接的数据比较. 但根据这个态的绝热激发能、离解能、平衡核间距及谐振频率与已有的计算结果符合很好且本文的拟合过程很可靠等事实, 作者推断本文关于 B_e , α_e 及 $\omega_e\chi_e$ 的计算值应该是准确的.

3.4. 由解析势能函数计算 $2^3\Pi_u$ 态的振动能级及振动经典转折点

下面计算 ${}^7\text{Li}_2$ 分子 $2^3\Pi_u$ 态的振动能级及其相

应的振动经典转折点, 为此需求解如下核运动的径向 Schrödinger 方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar}{2\mu r^2} \mathcal{K}(J+1) + \mathcal{V}(r) \right] \Psi_{\nu,J}(r) = E_{\nu,J} \Psi_{\nu,J}(r). \quad (11)$$

这里 $\mathcal{V}(r)$ 就是表 3 所列的解析势能函数, ν 和 J 分别是振动量子数和转动量子数. $E_{\nu,J}$ 可以用如下形式的幂级数表示^[23]:

$$E_{\nu,J} = G(\nu) + B_v[\mathcal{K}(J+1)] - D_v[\mathcal{K}(J+1)]^2 + H_v[\mathcal{K}(J+1)]^3 + L_v[\mathcal{K}(J+1)]^4 + M_v[\mathcal{K}(J+1)]^5 + N_v[\mathcal{K}(J+1)]^6 + O_v[\mathcal{K}(J+1)]^7, \quad (12)$$

式中的 $G(\nu)$ 就是振动能级; B_v 为转动惯量; D_v , H_v , L_v , M_v , N_v 和 O_v 为离心畸变常数. 利用 Runge-Kutta 方法编制 Fortran 程序求解 (11) 式, 找到了 $J=0$ 时该激发态的全部 67 个振动态, 并求出了相应于 $J=0$ 时的每一振动态的振动能级及其相应的振动经典转折点. 所得结果如表 4 所列. 同时, 我

表 4 SAC-CI/6-311++ $\mathcal{C}(d,p)$ 理论水平下 ${}^7\text{Li}_2(2^3\Pi_u)$ 分子的振动能级、振动经典转折点及转动惯量 ($J=0$)

ν	$E(\nu)/\text{cm}^{-1}$	R_{\min}/nm	R_{\max}/nm	B_v/cm^{-1}	ν	$E(\nu)/\text{cm}^{-1}$	R_{\min}/nm	R_{\max}/nm	B_v/cm^{-1}
0	141.353	0.28301	0.31991	0.5291869	34	6014.491	0.21324	0.65795	0.2736445
1	417.491	0.27205	0.33694	0.5193310	35	6139.176	0.21253	0.66636	0.2685900
2	683.972	0.26516	0.35022	0.5090466	36	6262.199	0.21184	0.67485	0.2635165
3	940.712	0.25994	0.36217	0.4983536	37	6383.499	0.21117	0.68344	0.2584292
4	1187.674	0.25569	0.37350	0.4872900	38	6503.007	0.21051	0.69216	0.2533311
5	1424.892	0.25209	0.38453	0.4759160	39	6620.648	0.20987	0.70100	0.2482237
6	1652.484	0.24898	0.39544	0.4643188	40	6736.346	0.20925	0.71000	0.2431063
7	1870.675	0.24623	0.40632	0.4526150	41	6850.020	0.20865	0.71918	0.2379765
8	2079.808	0.24378	0.41722	0.4409491	42	6961.583	0.20807	0.72855	0.2328303
9	2280.356	0.24158	0.42815	0.4294848	43	7070.948	0.20750	0.73814	0.2276623
10	2472.907	0.23957	0.43908	0.4183899	44	7178.022	0.20695	0.74797	0.2224657
11	2658.147	0.23773	0.44997	0.4078169	45	7282.709	0.20642	0.75808	0.2172321
12	2836.821	0.23604	0.46078	0.3978827	46	7384.909	0.20591	0.76849	0.2119523
13	3009.690	0.23446	0.47145	0.3886565	47	7484.519	0.20541	0.77924	0.2066154
14	3177.487	0.23298	0.48194	0.3801569	48	7581.429	0.20493	0.79038	0.2012093
15	3340.883	0.23159	0.49222	0.3723593	49	7675.525	0.20447	0.80195	0.1957205
16	3500.469	0.23027	0.50226	0.3652073	50	7766.687	0.20403	0.81400	0.1901334
17	3656.749	0.22901	0.51207	0.3586263	51	7854.789	0.20360	0.82661	0.1844308
18	3810.137	0.22781	0.52164	0.3525339	52	7939.696	0.20319	0.83985	0.1785926
19	3960.975	0.22666	0.53099	0.3468475	53	8021.265	0.20281	0.85381	0.1725959
20	4109.533	0.22556	0.54014	0.3414878	54	8099.342	0.20244	0.86861	0.1664141
21	4256.029	0.22449	0.54910	0.3363819	55	8173.760	0.20209	0.88440	0.1600154
22	4400.632	0.22347	0.55790	0.3314637	56	8244.339	0.20176	0.90134	0.1533619
23	4543.476	0.22247	0.56656	0.3266746	57	8310.880	0.20145	0.91967	0.1464074
24	4684.666	0.22151	0.57509	0.3219636	58	8373.161	0.20116	0.93971	0.1390944
25	4824.280	0.22057	0.58353	0.3172881	59	8430.935	0.20090	0.96185	0.1313494
26	4962.375	0.21967	0.59188	0.3126135	60	8483.921	0.20066	0.98669	0.1230761
27	5098.994	0.21879	0.60017	0.3079141	61	8531.792	0.20044	1.01509	0.1141433
28	5234.162	0.21793	0.60842	0.3031722	62	8574.162	0.20025	1.04842	0.1043645
29	5367.889	0.21709	0.61665	0.2983778	63	8610.565	0.20008	1.08900	0.0934556
30	5500.175	0.21628	0.62486	0.2935273	64	8640.411	0.19995	1.14131	0.0809424
31	5631.007	0.21649	0.63308	0.2886226	65	8662.915	0.19985	1.21601	0.0658963
32	5760.360	0.21472	0.64133	0.2836688	66	8676.923	0.19978	1.35207	0.0457535
33	5888.202	0.21397	0.64961	0.2786734					

们也求出了 $J = 0$ 时相应于各振动能级的转动惯量和 6 个离心畸变常数 (D_v, H_v, L_v, M_v, N_v 和 O_v), 但限于篇幅, 这里仅将转动惯量在表 4 中列出.

需要说明的是, 作者曾利用所编制的 Fortran 程序计算了 ${}^7\text{Li}_2$ 分子基态 $X^1\Sigma_g^+$ 的振动能级、振动经典转折点和转动惯量, 所得结果与实验结果^[14] 相符很好. 这表明作者所编制的 Fortran 程序是可靠的.

遗憾的是, 目前尚无任何有关 $2^3\Pi_u$ 态的振动能级、振动经典转折点及转动惯量的计算或实验结果可供与本文的计算结果进行比较. 但根据上述分析和所得出的结论, 作者有理由相信本文获得的振动能级、振动经典转折点及转动惯量的计算结果都是准确的.

3.5. ${}^7\text{Li}_2$ 分子 $2^3\Pi_u$ 态的合理离解极限

下面简要讨论 $2^3\Pi_u$ 态的合理离解极限. 图 2 示出了基态、激发态的离解能与基态到激发态的激发能等之间的关系. 根据图 2 可以写出

$$E_a = D_e^* + \Delta T_e - D_e^0. \quad (13)$$

式中 E_a 为离解极限处某一处于激发态的双原子分子离解成两个原子的激发能与基态分子离解成两个原子的激发能之差, D_e^* 为某激发态的离解能, D_e^0 为基态的离解能, ΔT_e 为分子从基态到某激发态的绝热激发能.

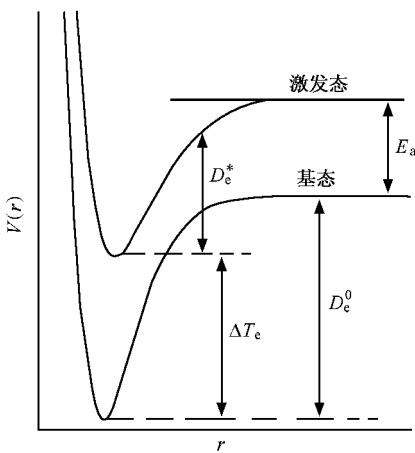
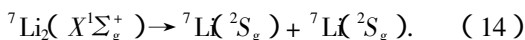


图 2 基态与激发态势能曲线示意图

${}^7\text{Li}_2$ 分子基态 $X^1\Sigma_g^+$ 的合理离解极限为^[19]



显然, 在 ${}^7\text{Li}_2$ 分子基态 $X^1\Sigma_g^+$ 的离解极限处, 所离

解生成的两个 ${}^7\text{Li}$ 原子都处于基态, 因此其原子激发能之和为零. 据此并利用表 1, 对 $2^3\Pi_u$ 态而言, 显然有 $\Delta T_e = 3.6701 \text{ eV}$, $D_e^* = 1.0764 \text{ eV}$. 再利用 ${}^7\text{Li}_2$ 分子基态离解能 $D_e^0 = 1.0561 \text{ eV}$ 的最新结果^[14] 并结合(13)式, 可以算出 $E_a = 3.6904 \text{ eV}$ (约为 29761 cm^{-1}). 对照表 5 容易看出, 这与两个 ${}^7\text{Li}$ 原子都处于激发态 $2p$ (电子组态为 $1s^2 2p^1$) 时的情形十分接近. 因此 ${}^7\text{Li}_2$ 分子 $2^3\Pi_u$ 态的合理离解极限应该是

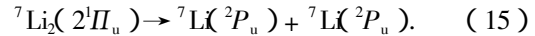


表 5 ${}^7\text{Li}_2$ 分子离解成两个 ${}^7\text{Li}$ 原子时的原子激发能^[24]

电子组态	激发能/ 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
$(1s^2 2p^1) + (1s^2 3s^1)$	42110

4. 结 论

本文利用 SAC-CI 方法, 获得了 ${}^7\text{Li}_2$ 分子 $2^3\Pi_u$ 态的平衡几何并拟合出了其解析势能函数. 从拟合出的解析势能函数出发, 利用解析势能函数的物理意义并结合 Rydberg-Klein-Rees 方法, 计算出了该态的谐振频率. 本文的计算结果与其他理论得到的结果相符合, 说明本文的计算是合理的. 另外, 利用本文获得的解析势能函数和谐振频率, 进一步计算了该态的各阶力常数和其他光谱常数; 通过求解核运动的径向 Schrödinger 方程, 还得到了 $J = 0$ 时这个态的全部 67 个振动能级、相应的振动经典转折点、转动惯量以及 6 个离心畸变常数.

作为进一步的工作, 作者将利用本文的计算方法对较复杂的分子以及更高激发态的谐振频率、振动能级、振动经典转折点及转动惯量进行计算, 以便进一步检验本文计算方法的准确性. 同时, 也将利用本文得到的解析势能函数来计算低能下的各种散射截面, 相关的计算正在进行之中.

- [1] Shi D H , Sun J F , Ma H , Zhu Z L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2085 (in Chinese) [施德恒、孙金锋、马 恒、朱遵略 2007 物理学报 **56** 2085]
- [2] Yan S Y , Zhu Z H 2006 *Chin. Phys.* **15** 1517
- [3] Sun J F , Wang J M , Shi D H , Zhang J C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4490 (in Chinese) [孙金锋、王杰敏、施德恒、张计才 2006 物理学报 **55** 4490]
- [4] Pashov A , Jastrzëbski W , Kowalczyk P 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 6624
- [5] Jastrzëbski W , Pashov A , Kowalczyk P 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 10725
- [6] Maniero A M , Acioli P H 2005 *Int. J. Quant. Chem.* **103** 711
- [7] Halls M D , Schlegel H B , DeWitt M J , Drake G W F 2001 *Chem. Phys. Lett.* **339** 427
- [8] Danovich D , Wu W , Shaik S 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 3165
- [9] Shi D H , Ma H , Sun J F , Zhu Z L 2007 *Commun. Theor. Phys.* (Beijing) **47** 1114
- [10] Ishikawa K , Kubo S , Katō H 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 8803
- [11] Miller D A , Gold L P , Tripodi P D , Bernheim R A 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5822
- [12] Urbanski K , Antonova S , Yiannopoulou A , Lyyra A M , Li L , Stwalley W C 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 2813
- [13] Lazarov G , Lyyra A M , Li L 2001 *J. Mol. Spectrosc.* **205** 73
- [14] Coxon J A , Melville T C 2006 *J. Mol. Spectrosc.* **235** 235
- [15] Poteau R , Spiegelmann F 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **171** 299
- [16] Jasik P , Sienkiewicz J E 2006 *Chem. Phys.* **323** 563
- [17] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B , Scuseria G E , Robb M A , Cheeseman J R , Montgomery J A Jr , Vreven T , Kudin K N , Burant J C , Millam J M , Iyengar S S , Tomasi J , Barone V , Mennucci B , Cossi M , Scalmani G , Rega N , Petersson G A , Nakatsuji H , Hada M , Ehara M , Toyota K , Fukuda R , Hasegawa J , Ishida M , Nakajima T , Honda Y , Kitao O , Nakai H , Klene M , Li X , Knox J E , Hratchian H P , Cross J B , Adamo C , Jaramillo J , Gomperts R , Stratmann R E , Yazyev O , Austin A J , Cammi R , Pomelli C , Ochterski J W , Ayala P Y , Morokuma K , Voth G A , Salvador P , Dannenberg J J , Zakrzewski V G , Dapprich S , Daniels A D , Strain M C , Farkas O , Malick D K , Rabuck A D , Raghavachari K , Foresman J B , Ortiz J V , Cui Q , Baboul A G , Clifford S , Cioslowski J , Stefanov B B , Liu G , Liashenko A , Piskorz P , Komaromi I , Martin R L , Fox D J , Keith T , Al-Laham M A , Peng C Y , Nanayakkara A , Challacombe M , Gill P M W , Johnson B , Chen W , Wong M W , Gonzalez C , Pople J A 2003 *Gaussian 03 Revision A1* (Pittsburgh : Gaussian Inc.)
- [18] Nakatsuji H , Hada M , Ehara M , Toyota K , Fukuda R , Hasegawa J , Ishida M , Nakajima T , Honda Y , Kitao O , Nakai H 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) pp19 , 20 , 38 , 40
- [19] Shi D H , Liu Y F , Sun J F , Yang X D , Zhu Z L 2006 *Chin. Phys.* **15** 1015
- [20] Shi D H , Liu Y F , Sun J F , Zhu Z L , Yang X D 2006 *Chin. Phys.* **15** 2928
- [21] Murrell J N , Carter S , Farantos S C , Huxley P , Varandas J C 1984 *Molecular Potential Energy Functions* (Chichester : John Wiley & Sons) p 9
- [22] Aguado A , Paniagua M 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1265
- [23] Herzberg G 1951 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. 1) (New York : Van Nostrand Reinhold) Chap 3
- [24] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels* (Washington : US Governments Printing Office) p 9

Investigation of analytic potential energy function , vibrational levels and inertial rotation constants for the $2^3\Pi_u$ state of spin-aligned dimer $^7\text{Li}_2^*$

Shi De-Heng^{1,2,3)†} Sun Jin-Feng^{2,3)} Liu Yu-Fang²⁾ Ma Heng²⁾ Zhu Zun-Lue^{2,3)} Yang Xiang-Dong³⁾

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)*

3) *Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)*

(Received 22 December 2006 ; revised manuscript received 14 March 2007)

Abstract

Using the symmetry-adapted-cluster-configuration-interaction (SAC-CI) method provided by the Gaussian 03 program package , the potential energy curve for $^7\text{Li}_2(2^3\Pi_u)$ has been calculated with the basis set 6-311 ++ $\text{Q}(\text{d}, \text{p})$ over the internuclear separation range from 0.13 to 2.0 nm. And the ab initio calculated points have been subjected to a least squares fitting to Murrell-Sorbie function. Employing the Rydberg-Klein-Rees method , the harmonic frequency is derived from the analytic potential energy function and then other spectroscopic data are further computed. These spectroscopic data are $T_e = 3.6701 \text{ eV}$, $D_e = 1.0764 \text{ eV}$, $R_e = 0.3000 \text{ nm}$, $\omega_e = 285.69 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e \chi_e = 1.8351 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_e = 0.00942 \text{ cm}^{-1}$ and $B_e = 0.5340 \text{ cm}^{-1}$, respectively. In particular , the present T_e , D_e , R_e and ω_e values are in excellent agreement with other theoretical results. With the analytic potential energy function obtained on the SAC-CI/6-311 ++ $\text{Q}(\text{d}, \text{p})$ level , a total number of 67 vibrational states for the $2^3\Pi_u$ state is found when $J = 0$ by solving the radial Schrödinger equation of nuclear motion. The complete vibrational levels , classical turning points and inertial rotation constants for these vibrational states are also reported. The reasonable dissociation limit for the $2^3\Pi_u$ state is deduced using the present results calculated.

Keywords : analytic potential energy function , harmonic frequency , vibrational level , inertial rotation constant

PACC : 3520G , 3410

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574039) , the Innovation Talents Program of Institution of Higher Education of Henan Province , China (Grant No. 2006KYCX002) and the Natural Science Foundation of the Education Bureau of Henan Province , China (Grant No. 2007140015).

† E-mail : scattering@sina.com.cn