

# K<sub>2</sub> 分子部分电子态的高阶振动能级 和离解能的精确研究\*

刘 艳 任维义<sup>†</sup> 王阿署 刘松红

(西华师范大学理论物理研究所,南充 637002)

(2007 年 6 月 8 日收到 2007 年 7 月 8 日收到修改稿)

鉴于 K<sub>2</sub> 分子电子态的振动能谱和分子离解能 D<sub>e</sub> 在实际研究和应用中的重要性,应用 Sun, Ren 等人提出的基于微扰理论的代数方法(AM)和基于 AM 的代数能量方法(AEM)研究了 K<sub>2</sub> 分子的 X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, D<sub>g</sub><sup>-</sup>, B<sup>1</sup>Π<sub>u</sub> 和 3<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> 电子态的振动光谱常数和包括高激发振动态的完全振动能谱{E<sub>v</sub>} ,并且获得了这些电子态的正确理论离解能,从而为需要这些难以从实验中获得 K<sub>2</sub> 分子的精确振动光谱和离解能的科学研究提供必要的物理数据.

关键词: K<sub>2</sub> 分子, 代数方法, 高阶振动能级, 离解能

PACC: 3190, 3420

## 1. 引 言

近 20 多年来,国际上在对双原子分子的势能函数、各种电子态的振动能级、光谱性质以及离解行为等方面的理论和实验研究中, K<sub>2</sub> 分子电子态的高阶振动能级 E<sub>v</sub> 和离解能 D<sub>e</sub> 一直是人们研究的重要课题.

在前期工作中,我们已经报道了有关 Na<sub>2</sub> 分子一些电子态的完全振动能谱和分子离解能的研究结果<sup>[1]</sup>, 本文将研究 K<sub>2</sub> 分子的类似课题. K<sub>2</sub> 分子是比较具有代表性的一种碱金属分子,近些年来,对 K<sub>2</sub> 分子各电子态的振动能级特别是高阶振动能级和离解能的研究很活跃<sup>[2-5]</sup>, 一些光谱学家、理论物理学家、理论化学家和实验物理学家对 K<sub>2</sub> 分子电子激发态的振动(转动)状态、高阶振动(转动)能级 E<sub>v</sub> (E<sub>J</sub>) 和离解能 E<sub>e</sub> 等方面进行了大量的理论研究和实验工作. 归纳起来,常见的理论研究方法主要有逆向微扰近似理论(IPA)<sup>[6,7]</sup>, 自洽场理论(SCF)<sup>[8]</sup>, Hartee-Fock 赝势理论(HF)<sup>[2]</sup>, 近离解展开理论(NDE)<sup>[9]</sup>, 角动量耦合理论(AMC)<sup>[10,11]</sup> 和中心极化势理论(CPP)<sup>[12,13]</sup> 等等. Valance 等人<sup>[14]</sup> 采用组态相

互作用的赝势方法研究了 K<sub>2</sub> 分子基态和激发态的势能曲线, Jeung 和 Ross<sup>[15]</sup> 对 K<sub>2</sub> 分子的许多激发态的势能曲线做了理论计算, Amiot<sup>[16]</sup> 将实验数据与 LeRoy<sup>[9]</sup> 的 NDE 方法相结合, 对 K<sub>2</sub> 分子基态的势能曲线和离解能进行了拟合与计算, 其结果也有很大的不确定因素; Magnier 和 Millié<sup>[2]</sup> 通过 HF 赝势理论对 K<sub>2</sub> 分子和 NaK 分子基态和许多高激发态(共 61 个电子态)势能曲线的研究, 获得了该分子体系的一些低阶光谱常数和绝热离解极限; Magnier 和 Magnier<sup>[4]</sup> 再次采用 HF 赝势理论研究了 K<sub>2</sub> 分子共 36 个高激发态, 并将相应的光谱常数进行了归纳汇总, 为全面了解该分子的光谱性质和精细的能级结构奠定了良好的研究基础. 同时, K<sub>2</sub> 分子作为重要的碱金属分子, 人们也对它进行了大量的实验研究<sup>[16-23]</sup>, 主要研究方法有: 激光诱导荧光光谱技术(LIFS)<sup>[16]</sup>, 光-光双共振光谱技术(OODR)<sup>[18-20]</sup>, 扰激光-光双共振光谱技术(PFOODR)<sup>[21,22]</sup> 和傅里叶变换光谱技术(FTS)<sup>[23]</sup> 等等. 通过上述理论和实验方法, 人们获得了 K<sub>2</sub> 分子一些电子态的低能态信息和能量转移动力学信息. 但是人们在研究有关 K<sub>2</sub> 分子反应动力学的一些重要物理量和化学性质时, 例如在研究碰撞物理和分子长程相互作用势的光谱特性

\* 四川省教育厅重点项目(批准号 2006A080)和西华师范大学科研启动基金(批准号 05B016)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: renweiyi118@163.com

时,特别需要可靠分子高振动激发态的振动能级和分子电子态的离解能数据,而要确定分子全部高振动激发态的精确振动能级和离解能  $D_e$ ,在理论上仅仅靠量子力学 *ab initio* 方法是难以做到的,在实验上往往也很困难.因此很有必要从理论上对它们的完全振动能谱特别是接近离解极限区域附近的物理行为作精确地研究.有关方面的研究,已经有一些报道<sup>[1,3,4,24-29]</sup>.

本文应用 Sun 等建议的代数方法 (AM)<sup>[25]</sup> 和代数能量方法 (AEM)<sup>[26]</sup>, 根据有限数目的精确实验振动能级,通过严格求解振动能级的代数方程,研究了  $K_2$  分子部分电子态处在高振动激发态特别是接近离解极限时的高阶振动能级和正确的分子离解能  $D_e$ , 获得了比其他理论方法更满意的结果.

## 2. 理论与方法

对于稳定的双原子分子电子态, Sun 等将双原子分子的核振动势场在平衡核间距附近展开到 8 阶的 Taylor 级数形式(一般只取到 4 阶),然后用二阶微扰理论导出了非相对论核运动振动能级的解析表达式<sup>[25]</sup>

$$E_v = \omega_0 + (\omega_e + \omega_{e0}) \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_e z_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^4 + \omega_e t_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^5 + \omega_e s_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^6 + \omega_e r_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^7 + \dots \quad (1)$$

上式即为计算双原子分子振动能量新公式,它与 Herzberg 的一般普遍解析能量经验公式<sup>[30]</sup>相比较,  $\omega_0$  和  $\omega_{e0}$  是新出现的项,它们分别对应于  $\left( v + \frac{1}{2} \right)$  的第 0 阶振动常数和第一阶谐振常数的修正项,虽然  $\omega_0$  和  $\omega_{e0}$  是小量,但是它们在计算高阶振动激发态  $E_v$  时都有不可忽略的贡献.  $\omega_0$  和  $\omega_{e0}$  的解析式为<sup>[25]</sup>

$$\omega_0 = -\frac{7}{16\omega_e} b_3^2 f_3^2 + \frac{1}{2} b_4 f_4 - \frac{1107}{256\omega_e} b_5^2 f_5^2 - \frac{945}{128\omega_e} b_4 b_6 f_4 f_6 - \frac{1155}{128\omega_e} b_3 b_7 f_3 f_7 - \frac{180675}{2048\omega_e} b_7^2 f_7^2 - \frac{89775}{512\omega_e} b_6 b_8 f_6 f_8 + \frac{315}{128} b_8 f_8, \quad (2)$$

$$\omega_{e0} = -\frac{95}{8\omega_e} b_3 b_5 f_3 f_5 - \frac{67}{16\omega_e} b_4^2 f_4^2 + \frac{25}{8} b_6 f_6 - \frac{19277}{256\omega_e} b_6^2 f_6^2 - \frac{22029}{128\omega_e} b_5 b_7 f_5 f_7 - \frac{10521}{64\omega_e} b_4 b_8 f_4 f_8 - \frac{5450499}{2048\omega_e} b_8^2 f_8^2. \quad (3)$$

(2) 式和 (3) 式中的振动力常数  $f_n$  可利用 Sun 等建议的势能变分法 (PVM)<sup>[25]</sup> 获得,展开系数  $b_n$  的表达式如下表:

| $N$   | 3                         | 4                      | 5                           | 6                      | 7                            | 8                         |
|-------|---------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------------|---------------------------|
| $b_n$ | $\frac{1}{6\alpha^{3/2}}$ | $\frac{1}{24\alpha^2}$ | $\frac{1}{120\alpha^{5/2}}$ | $\frac{1}{72\alpha^3}$ | $\frac{1}{5040\alpha^{7/2}}$ | $\frac{1}{40320\alpha^4}$ |

表中的  $\alpha = \mu\omega_e$ ,  $\mu$  是分子的约化质量.

用代数方法 (AM) 计算分子光谱常数和振动能谱的基本出发点是将正确的微扰振动能级 (1) 式改写为矩阵形式

$$AX = E, \quad (4)$$

其中振动光谱常数的向量矩阵  $X$  和振动能量矩阵  $E$  分别为

$$X = \begin{pmatrix} \omega_0 \\ \omega'_e \\ -\omega_e x_e \\ \omega_e y_e \\ \omega_e z_e \\ \omega_e t_e \\ \omega_e s_e \\ \omega_e r_e \end{pmatrix}, \quad E = \begin{pmatrix} E_v \\ E_{v+i} \\ E_{v+j} \\ E_{v+s} \end{pmatrix}, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (5)$$

$A$  是  $n \times 8$  阶的系数矩阵,其矩阵元的形式为  $A_{vk} = \left( v + \frac{1}{2} \right)^k$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots, 7$ . 在方程 (5) 的向量矩阵  $X$  中,  $\omega'_e = \omega_e + \omega_{e0}$ .

在方程 (1) 中各阶精确振动光谱常数是决定各阶振动能级精确程度的关键,如果实验上获得有限的  $m$  个精确振动能级子集  $[E_v]$ , 则可以用标准的代数方法从  $m$  个已知实验振动能级组成的能级子集  $[E_v]$  中选  $N$  个小能级组,每组 8 个能级,然后解方程 (2)  $N$  次,并获得  $N$  组振动光谱常数  $X'_s$ . 这  $N$  组常数中,至少有一组常数  $X$  能很好地满足下列

物理所要求的方程:

$$E_e - E_{\nu_{\max}} < E_{\nu_{\max}} - E_{\nu_{\max}-1}, \quad (6)$$

$$\Delta E(\nu_{\max}, \nu_{\max} - 1) = E_{\nu_{\max}} - E_{\nu_{\max}-1} \rightarrow \text{尽可能地小}, \quad (7)$$

$$\left. \frac{dE_{\nu}}{d\nu} \right|_{\nu=\nu_{\max}} = 0, \quad (8)$$

$$\overline{\Delta E(e, \nu)} = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{\nu=0}^{m-1} |E_{\nu, \text{exp}} - E_{\nu, \text{cal}}|^2} \rightarrow 0. \quad (9)$$

这样求得的光谱常数集合, 应该是该分子体系真实振动光谱常数集合的最佳物理表象之一, 从而由其计算出该体系所有真实振动能级的一组最佳能级表象  $\{E_{\nu}\}$ . (7) 式中的“尽可能地小”意指接近离解区域附近的振动能级间隔非常小, 特别是对于一个分子态收敛的振动能谱, 它的最高振动能级  $E_{\nu_{\max}}$  和次高振动能级  $E_{\nu_{\max}-1}$  之间的能级差在物理理论上应该趋于 0 (实际上我们在获得的  $N$  组振动光谱常数中选择的是该差值最小的一组), 如果不满足这个物理意义要求的判据标准, 则这些光谱数据不能代表相应分子态的最佳物理表象, 都应舍去.

AM 利用一组有限的精确实验振动能级数据, 从理论上可求得体系正确可靠的完全振动能谱  $\{E_{\nu}\}$ . 在此基础上, 为了进一步求得实验误差范围允许的分子离解能的正确数值  $D_e$ , 理论上的上界可由正确的 AM 最高振动能级  $E_{\nu_{\max}}$  给出,

$$E_{\nu_{\max}} \leq D_e \leq E_{\nu_{\max}} + \sum_{j=J_{\min}}^{J_{\max}-1} (E_{\nu_{\max}+j+1} - E_{\nu_{\max}+j}). \quad (10)$$

对于绝大多数双原子分子稳定电子态而言, 其振动能级差  $\Delta E(\nu, \nu - 1)$  满足

$$\Delta E(\nu, \nu - 1) \leq \Delta E(\nu - 1, \nu - 2) = E_{\nu-1} - E_{\nu-2} \quad (11)$$

和

$$\Delta E(\nu_{\max}, \nu_{\max} - 1) \geq \sum_{j=J_{\min}}^{J_{\max}-1} (E_{\nu_{\max}-1+j+1} - E_{\nu_{\max}-1+j}) \geq \sum_{j=J_{\min}}^{J_{\max}-1} (E_{\nu_{\max}+j+1} - E_{\nu_{\max}+j}) \quad (12)$$

其中  $E_{\nu, j}$  是相对于振动态为  $\nu$  时的第  $j$  个振转能级,  $J_{\max}$  和  $J_{\min}$  分别为振动态为  $\nu$  时对应的最高转动态和最低转动态, 由 (10) 和 (12) 式, 可得到

$$E_{\nu_{\max}} \leq D_e \leq D_e^u = E_{\nu_{\max}} + \Delta E(\nu_{\max}, \nu_{\max} - 1), \quad (13)$$

其中  $D_e^u$  是分子离解能  $D_e$  的上界, 振动能级  $E_{\nu} = E_{\nu, \text{cal}}$  是用方程 (1) 计算而得到的, 而最好的一组解  $X$  中的精确的振动光谱常数是 AM 方法获得的. 方程 (10) 和 (13) 分别给出了  $D_e$  的上界. (10) 式右边上界中的求和等价于分子最高振动能级  $\nu_{\max}$  上所有物理上存在的转动能级之和. 对于大多数分子电子态, 该求和常常为零, 即在最高振动态  $\nu_{\max}$  没有转动激发态存在, (10) 式变为

$$D_e = E_{\nu_{\max}}. \quad (14)$$

由方程 (12) 可知, (13) 式给出了  $D_e$  一个稍微大一点的理论上界. 但对于许多双原子分子电子态而言, (13) 式右边第二项的最高振动能级差仍然很小, 所以这些电子态的真实离解能  $D_e$  也应当是等于或者非常接近于方程 (13) 中的下界  $E_{\nu_{\max}}$ . 对于相当一部分势阱很浅或不很稳定的双原子分子电子激发态, 实验上很难得到某分子离解能的精确数值, 因而有时文献上缺乏一些态的  $D_e$  数据, 不过在这种情形下可用下面的经验公式<sup>[11]</sup>:

$$D_e^{\text{sp}} \approx \frac{E_{\nu_{\max}}^{\text{AM}}}{0.99}, \quad (15)$$

获得这类电子态的误差在 1.0% 以内的近似离解能. 而体系的真实  $D_e$  一般应在  $E_{\nu_{\max}}^{\text{AM}}$  和  $D_e^{\text{sp}}$  之间.

### 3. 结果与分析

本文主要的工作是用 AM 方法对  $K_2$  分子的  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $a^3\Sigma_u^+$ ,  $D_g^-$ ,  $B^1\Pi_u$  和  $3^3\Pi_g$  电子态等五个电子态的光谱性质、振动能谱、最高振动能级以及用 AEM 方法对相应的离解能作了定量计算和分析, 得到了理想的结果, 在表 1, 表 2, 表 3 中分别列出.

表 1 列出了上述各电子态的 AM 振动光谱常数、最大振动量子数  $\nu_{\max}$  和 AEM 分子离解能  $D_e^{\text{AEM}}$  及其  $D_e^{\text{AEM}}$  与实验离解能  $D_e^{\text{exp}}$  的百分误差. 从表 1 可以看出, 高于 8 阶的光谱数据已经非常小了 (以  $\text{cm}^{-1}$  为单位, 它们都在  $10^{-8}$  甚至更小的数量级上, 这样小的量对于振动能量几乎没有什么影响或者说对振动能量贡献可忽略不计), 但如果 (5) 式只取到 4 阶或 4 阶以下, 其结果会对振动能量的计算产生较大的误差, 例如  $3^3\Pi_g$  电子态只取到 2 阶, 所以其误差较大, 这表明, 对于  $K_2$  分子的大多数电子态, 文献中还缺乏高阶振动常数. 为了详细反映这些误差的比较情况, 表 2 中列出了文献给出的最大能量  $E_{\nu_{\max}}^{\text{inp}}$ 、

用文献所给振动光谱常数计算的最高振动能量  $E_{\nu_{\max}}^{\text{cal}}$  ,AM 计算的最高振动能量  $E_{\nu_{\max}}^{\text{AM}}$  ( $E_{\nu_{\max}}^{\text{AM}} = D_e^{\text{AEM}}$ ) 与实验离解能  $D_e^{\text{exp}}$  之间的百分误差.从表 2 中可以进一步说明 AM 的最高振动能量  $E_{\nu_{\max}}^{\text{AM}}$  与实验离解

能  $D_e$  之间最大的百分误差也只有 0.96177% ,最小的仅 0.0594% ,而  $E_{\nu_{\max}}^{\text{imp}}$  , $E_{\nu_{\max}}^{\text{cal}}$  与  $D_e$  之间的百分误差最小的为 1.028986% ,最大的高达 77.8825% .

表3给出了所列各电子态的AM完全振动能谱

表 1  $K_2$  分子部分电子态的振动光谱常数、最大振动量子数  $\nu_{\max}$  和分子离解能  $D_e$ (所有量( $\nu_{\max}$  除外)均以  $\text{cm}^{-1}$  为单位)

| 态                |            | $\omega_0$ | $\omega_e$ | $\omega_e$ | $\omega_e \chi_e$ | $10^2 \omega_e y_e$ | $10^3 \omega_e z_e$ | $10^4 \omega_e t_e$ | $10^5 \omega_e s_e$ | $10^{10} \omega_e r_e$ | $\nu_{\max}$ | $E_{\nu_{\max}}$   | $D_e$                         |
|------------------|------------|------------|------------|------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|--------------|--------------------|-------------------------------|
| $X^1 \Sigma_g^+$ | AM         | -0.39483   | 0.83637    | 92.40204   | 0.542565          | 1.8653829           | -0.783476           | 0.1559052           | -0.015461           | 5.934110               | 83           | 4448.0301          | 4448.0301 (AEM)               |
|                  | 文献 16 ]    |            |            | 92.39766   | 0.324847          | -0.078081           | 0.0093274           | -0.005615           |                     |                        | 65 $\neq$    | 3933.6847 $\neq$   |                               |
|                  | 文献 16,31 ] |            |            |            |                   |                     |                     |                     |                     |                        | 73 $\hat{<$  | 4404.8772 $\hat{<$ | 4450.674 $\pm$ 0.072 $\neq$ b |
| $a^3 \Sigma_u^+$ | AM         | 0.03841    | 0.00057    | 21.63248   | 0.470709          | 0.032897            | -0.071722           | 0.0796770           | -0.043443           | 91.798083              | 25           | 251.5571           | 251.5571                      |
|                  | 文献 22 ]    |            |            | 21.6324    | 0.469995          |                     |                     |                     |                     |                        | 23 $\neq$    | 248.8067 $\neq$    |                               |
|                  | 文献 22 ]    |            |            |            |                   |                     |                     |                     |                     |                        | 17 $\hat{<$  | 234.6707 $\hat{<$  | 254 $\pm$ 2 $\neq$            |
| $0_g^-$          | AM         | 0.00015    | -0.00026   | 0.48377    | 0.01288           | 0.0097075           | 0.00198             | -0.00048            | 0.000036            | -0.00902               | 48           | 6.478475           | 6.478475                      |
|                  | 文献 11 ]    |            |            | 0.48377    | 0.01302           | 0.0123              |                     |                     |                     |                        | 35 $\neq$    | 6.2683 $\neq$      |                               |
|                  | 文献 11 ]    |            |            |            |                   |                     |                     |                     |                     |                        | 30 $\hat{<$  | 6.23539 $\hat{<$   | 6.495 $\neq$                  |
| $B^1 \Pi_u$      | AM         | -0.02167   | 0.00121    | 74.89110   | 0.32891           | -0.210404           | -0.075715           | -0.058812           | 0.0169379           | -20.05534              | 46           | 2404.68            | 2404.68                       |
|                  | 文献 17 ]    |            |            | 74.8911    |                   |                     |                     |                     |                     |                        | 22 $\neq$    | 4282.7 $\neq$      |                               |
|                  | 文献 8,17 ]  |            |            |            |                   |                     |                     |                     |                     |                        | 35 $\hat{<$  | 2135.2 $\hat{<$    | 2407.6 $\neq$ d               |
| $3^3 \Pi_g$      | AM         | 0.00225    | 2.11633    | 71.09000   | 0.04138           | -0.063492           | 0.0655267           | -0.03583            | 0.0098569           | 10.715869              | 59           | 3769.24196         | 3769.242                      |
|                  | 文献 21 ]    |            |            | 73.213     | 0.244             |                     |                     |                     |                     |                        | 150 $\neq$   | 5478.4 $\neq$      |                               |
|                  | 文献 21 ]    |            |            |            |                   |                     |                     |                     |                     |                        | 26 $\hat{<$  | 1837.989 $\hat{<$  | 3795 $\neq$                   |

注 : $\neq$  实验的离解能数据 ; $\hat{<$  实验所获得的最高振动能级 ; $\neq$  根据参考文献中提供的振动光谱常数计算的振动能级和能量 ;a. 来自文献 16 ] ; b. 来自文献 31 ] ; c. 来自文献 17 ] ; d. 来自文献 8 ] .

表 2  $K_2$  分子部分电子态的离解能  $D_e^{\text{AEM}}$  和文献的最大振动能量  $E_{\nu_{\max}}$  ( $E_{\nu_{\max}}^{\text{cal}}$  和  $E_{\nu_{\max}}^{\text{imp}}$ ) 与实验离解能  $D_e^{\text{exp}}$  的百分误差(能量单位 : $\text{cm}^{-1}$ )

| 态                | $D_e^{\text{exp. } *}$       | $D_e^{\text{AEM}} = E_{\nu_{\max}}^{\text{AM}}$ | $\Delta D^{\text{AEM}}/\%$ | $E_{\nu_{\max}}^{\text{cal}}$ | $\Delta E^{\text{cal. } \%}$ | $E_{\nu_{\max}}^{\text{imp}}$ | $\Delta E^{\text{imp}}/\%$ |
|------------------|------------------------------|---|----------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| $X^1 \Sigma_g^+$ | 4450.674 $\pm$ 0.072 文献 31 ] | 4448.0301                                       | 0.0594                     | 3933.6847                     | 11.616                       | 4404.8772 文献 16 ]             | 1.028986                   |
| $a^3 \Sigma_u^+$ | 254 $\pm$ 2 文献 22 ]          | 251.5571  | 0.96177                    | 248.8067                      | 2.049                        | 234.6707 文献 22 ]              | 7.60996                    |
| $0_g^-$          | 6.495 文献 11 ]                | 6.478475  | 0.254426                   | 6.2683                        | 3.4904                       | 6.23539 文献 11 ]               | 3.99707                    |
| $B^1 \Pi_u$      | 2407.6 $\pm$ 0.5 文献 8 ]      | 2404.68   | 0.12128                    | 4282.7                        | 77.8825                      | 2135.20 文献 17 ]               | 11.3142                    |
| $3^3 \Pi_g$      | 3795 文献 21 ]                 | 3769.242  | 0.6787                     | 5478.4                        | 44.3584                      | 1837.989 文献 21 ]              | 51.5681                    |

注 : $\Delta D^{\text{AEM}}/\% = 100 \times |D_e^{\text{exp}} - D_e^{\text{AEM}}| / D_e^{\text{exp}}$  ; $\Delta E^{\text{cal. } \%} = 100 \times |D_e^{\text{exp}} - E_{\nu_{\max}}^{\text{cal}}| / D_e^{\text{exp}}$  ; $\Delta E^{\text{imp}}/\% = 100 \times |D_e^{\text{exp}} - E_{\nu_{\max}}^{\text{imp}}| / D_e^{\text{exp}}$  ; $E_{\nu_{\max}}^{\text{cal}}$  是用表 1 指定的参考文献所给出的振动光谱常数计算的最高振动能量 ; $E_{\nu_{\max}}^{\text{imp}}$  是本表所列参考文献所给出的最大振动能量 ; $\neq$   $D_e^{\text{exp. } *}$  是相关文献所给出各分子态离解能的实验值.

表 3  $K_2$  分子部分电子态的 AM 振动能谱和文献发表的振动能量值(能量单位 : $\text{cm}^{-1}$ )

| $\nu$ | $X^1 \Sigma_g^+$                        |                       | $3^3 \Pi_g$                             |                       | $\nu$ | $X^1 \Sigma_g^+$                        |                       | $3^3 \Pi_g$                             |                       |
|-------|---|-----------------------|---|-----------------------|-------|---|-----------------------|---|-----------------------|
|       | $E_{\nu}^{\text{exp. } \text{文献 16 ]}}$ | $E_{\nu}^{\text{AM}}$ | $E_{\nu}^{\text{exp. } \text{文献 21 ]}}$ | $E_{\nu}^{\text{AM}}$ |       | $E_{\nu}^{\text{exp. } \text{文献 16 ]}}$ | $E_{\nu}^{\text{AM}}$ | $E_{\nu}^{\text{exp. } \text{文献 21 ]}}$ | $E_{\nu}^{\text{AM}}$ |
| 0     | 46.0910                                 | 46.09100              | 36.595                                  | 36.5950               | 51    | 3735.7802                               | 3732.49054            |   | 3545.8889             |
| 1     | 137.8337                                | 138.30107             | 109.719                                 | 109.7168              | 52    | 3782.4614                               | 3779.33543            |   | 3592.0371             |
| 2     | 228.9214                                | 229.57243             | 182.754                                 | 182.7518              | 53    | 3827.8042                               | 3824.87931            |   | 3634.2097             |
| 3     | 319.3490                                | 319.98320             | 255.700                                 | 255.6984              | 54    | 3871.7785                               | 3869.08617            |   | 3671.8670             |
| 4     | 409.1120                                | 409.59702             | 328.556                                 | 328.5560              | 55    | 3914.3535                               | 3911.91831            |   | 3704.4118             |
| 5     | 498.2055                                | 498.46458             | 401.324                                 | 401.3242              | 56    | 3955.4973                               | 3953.33655            |   | 3731.1846             |
| 6     | 586.6251                                | 586.62510             | 474.003                                 | 474.0031              | 57    | 3995.1775                               | 3993.30052            |   | 3751.4588             |



表 3 (续)

| $\nu$              | $0_g^-$                       |                     | $B^1\Pi_u$                    |                     | $a^3\Sigma_u^+$               |                     |
|--------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|
|                    | $E_\nu^{\text{exp.}}$ 文献 [11] | $E_\nu^{\text{AM}}$ | $E_\nu^{\text{exp.}}$ 文献 [17] | $E_\nu^{\text{AM}}$ | $E_\nu^{\text{exp.}}$ 文献 [16] | $E_\nu^{\text{AM}}$ |
| 0                  | 0.23870                       | 0.238700            | 37.342                        | 37.34200            | 10.7373                       | 10.7373             |
| 1                  | 0.69678                       | 0.696770            | 111.570                       | 111.57000           | 31.4297                       | 31.4297             |
| 2                  | 1.13001                       | 1.130002            | 185.123                       | 185.12300           | 51.1822                       | 51.1821             |
| 3                  | 1.53907                       | 1.539061            | 257.990                       | 257.99069           | 69.9947                       | 69.9947             |
| 4                  | 1.92465                       | 1.924648            | 330.163                       | 330.16320           | 87.8673                       | 87.8673             |
| 5                  | 2.28749                       | 2.287489            | 401.630                       | 401.63067           | 104.7998                      | 104.7998            |
| 6                  | 2.62834                       | 2.628340            | 472.383                       | 472.38300           | 120.7923                      | 120.7923            |
| 7                  | 2.94797                       | 2.947971            | 542.410                       | 542.40958           | 135.8448                      | 135.8448            |
| 8                  | 3.24717                       | 3.247171            | 611.700                       | 611.69918           | 149.9574                      | 149.9574            |
| 9                  | 3.52674                       | 3.526740            | 680.240                       | 680.23978           | 163.1299                      | 163.1301            |
| 10                 | 3.78748                       | 3.787484            | 748.019                       | 748.01860           | 175.3625                      | 175.3627            |
| 11                 | 4.03021                       | 4.030214            | 815.022                       | 815.02200           | 186.6551                      | 186.6551            |
| 12                 | 4.25574                       | 4.255742            | 881.235                       | 881.23555           | 197.0077                      | 197.0068            |
| 13                 | 4.46488                       | 4.464878            | 946.644                       | 946.64400           | 206.4202                      | 206.4182            |
| 14                 | 4.65842                       | 4.658426            | 1011.231                      | 1011.23135          | 214.8928                      | 214.8902            |
| 15                 | 4.83718                       | 4.837180            | 1074.981                      | 1074.98085          | 222.4254                      | 222.4254            |
| 16                 | 5.00193                       | 5.001927            | 1137.875                      | 1137.87500          | 229.0181                      | 229.0294            |
| 17                 | 5.15344                       | 5.153437            | 1199.894                      | 1199.89557          | 234.6707                      | 234.7122            |
| 18                 | 5.29247                       | 5.292470            | 1261.019                      | 1261.02352          |                               | 239.4898            |
| 19                 | 5.41976                       | 5.419764            | 1321.227                      | 1321.23891          |                               | 243.3867            |
| 20                 | 5.53604                       | 5.536040            | 1380.497                      | 1380.52076          |                               | 246.4388            |
| 21                 | 5.64200                       | 5.642000            | 1438.803                      | 1438.84681          |                               | 248.6969            |
| 22                 | 5.73832                       | 5.738322            | 1496.120                      | 1496.19326          |                               | 250.2302            |
| 23                 | 5.82567                       | 5.825662            | 1552.420                      | 1552.53439          |                               | 251.1314            |
| 24                 | 5.90465                       | 5.904653            | 1607.675                      | 1607.84207          |                               | 251.5218            |
| 25                 | 5.97590                       | 5.975900            | 1661.851                      | 1662.08518          |                               | 251.5571            |
| 26                 | 6.03998                       | 6.039985            | 1714.916                      | 1715.22897          |                               |                     |
| 27                 | 6.09746                       | 6.097462            | 1766.832                      | 1767.23416          |                               |                     |
| 28                 | 6.14886                       | 6.148860            | 1817.560                      | 1818.05606          |                               |                     |
| 29                 | 6.19468                       | 6.194678            | 1867.056                      | 1867.64344          |                               |                     |
| 30                 | 6.23539                       | 6.235390            | 1915.274                      | 1915.93726          |                               |                     |
| 31                 |                               | 6.271441            | 1962.163                      | 1962.86927          |                               |                     |
| 32                 |                               | 6.303251            | 2007.665                      | 2008.36042          |                               |                     |
| 33                 |                               | 6.331210            | 2051.719                      | 2052.31904          |                               |                     |
| 34                 |                               | 6.355683            | 2094.256                      | 2094.63890          |                               |                     |
| 35                 |                               | 6.377008            | 2135.197                      | 2135.19700          |                               |                     |
| 36                 |                               | 6.395499            |                               | 2173.85116          |                               |                     |
| 37                 |                               | 6.411441            |                               | 2210.43741          |                               |                     |
| 38                 |                               | 6.425099            |                               | 2244.76712          |                               |                     |
| 39                 |                               | 6.436712            |                               | 2276.62386          |                               |                     |
| 40                 |                               | 6.446497            |                               | 2305.76006          |                               |                     |
| 41                 |                               | 6.454649            |                               | 2331.89335          |                               |                     |
| 42                 |                               | 6.461344            |                               | 2354.70265          |                               |                     |
| 43                 |                               | 6.466738            |                               | 2373.82399          |                               |                     |
| 44                 |                               | 6.470968            |                               | 2388.84596          |                               |                     |
| 45                 |                               | 6.474158            |                               | 2399.30494          |                               |                     |
| 46                 |                               | 6.476412            |                               | 2404.67997          |                               |                     |
| 47                 |                               | 6.477824            |                               |                     |                               |                     |
| 48                 |                               | 6.478475            |                               |                     |                               |                     |
| $D_e^{\text{exp}}$ |                               | 6.495               |                               | 2407.6 ± 0.5        |                               | 254 ± 2             |
|                    |                               | [文献 11]             |                               | [文献 8]              |                               | [文献 22]             |

{ $E_\nu$ } 它们都是使用 AM 方法 利用各电子态的已知

实验能级子集合 [ $E_\nu$ ] 求解方程 (5) 而不用任何数学

近似和物理模型而得到的. 因此这些分子态的振动能谱不仅能很好地重复已知实验能级或 RKR 数据, 而且能够合理地产生实验难以得到的所有高激发态振动能级, 从而获得非常接近于离解极限的最高振动能级和最大振动量子数  $\nu_{\max}$ . 比较典型的例子是  $K_2$  分子的电子激发态  $3^3\Pi_g$ , Kim<sup>[21]</sup> 等人从实验中仅仅获得  $\nu = 0-25$  个振动能级, 即最高振动能级  $E(\nu_{\max} = 25) = 1837.989 \text{ cm}^{-1}$ , 这个值远小于离解能的实验值  $D_e = 3795 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[21]</sup>, 而用 AM 方法得到的该分子态完全振动能谱  $\{E_\nu\}$  的能级数为  $\nu = 0-59$  个, 最高振动能级  $E(\nu_{\max} = 59) = 3769.2420 \text{ cm}^{-1}$ . 此值和  $D_e$  相比, 其百分误差为 0.6787%. 在表 3 中所列的其他态的 AM 能谱与文献中的实验能级相比较也是类似的. 由此可知, 只要实验能级精确可靠, AM 就可以获得实验中难以获得的可靠的全部高阶振动能级, 从而获得可靠分子离解能; 对于表 3 中的  $0_g^-$  态, AM 能谱除了几乎完全和已知的 30 个实验能级<sup>[11]</sup>重合外, 还精确地产生了高于第 30 个态之上的 18 个 AM 振动能级, 其最大振动量子数为  $\nu_{\max} = 48$ , 最高振动能级  $E_{\nu_{\max}}^{\text{AM}} = 6.478475 \text{ cm}^{-1}$ , 这个值和该分子态离解能的实验值  $D_e^{\text{exp}} = 6.495 \text{ cm}^{-1}$  仅仅相差 0.254426%. 图 1 直观地反映了这一情况.

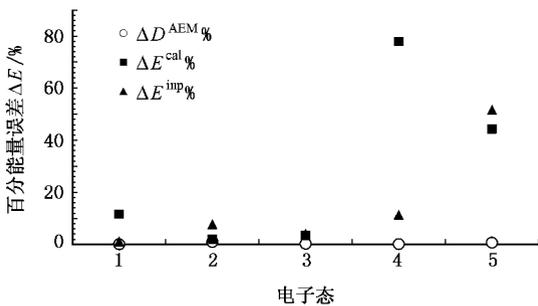


图 1  $K_2$  分子部分电子态的 AEM 离解能  $D_e^{\text{AEM}}$ ,  $E_{\nu_{\max}}^{\text{cal}}$ ,  $E_{\nu_{\max}}^{\text{imp}}$  分别与实验离解能  $D_e^{\text{exp}}$  比较的百分误差(电子态 1 :  $X^1\Sigma_g^+$ , 2 :  $a^3\Sigma_u^+$ , 3 :  $0_g^-$ , 4 :  $B^1\Pi_u$ , 5 :  $3^3\Pi_g$ )

## 4. 结 论

本文分别应用 Sun 等建立的 AM<sup>[25]</sup> 和 AEM<sup>[26]</sup> 研究了  $K_2$  分子五个电子态的振动光谱常数、完全振动

能谱和这些电子态的正确分子离解能  $D_e$ . AM 之所以能够圆满地获得一些双原子分子电子态完全振动光谱特别是高振动激发能级(从实验上获得往往很困难), 主要因为是 AM 方法充分依靠有限的实验振动能级子集合  $\{E_\nu\}$  这个可靠的数据基础, 利用振动能级  $E_\nu$  与各阶非谐性振动光谱常数之间的函数关系, 用标准的数学方法严格地求解该振动能级的代数方程, 以求得各电子态的一组精确的振动光谱常数集合, 从而成功地获得了这些电子态的完全振动能谱  $\{E_\nu\}$ . 这些 AM 振动能谱  $\{E_\nu\}$  不仅重复了相应电子态的已知实验能级子集合  $\{E_\nu\}$  中的每个能量, 而且正确地产生了实验未曾获得的所有高振动激发态的能级, 从而为一切需要分子高振动激发态和能级的科学研究提供了正确的物理量.

以 AM 完全振动能谱  $\{E_\nu\}$  为基础, 我们运用 AEM 计算了  $K_2$  分子的  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $a^3\Sigma_u^+$ ,  $0_g^-$ ,  $B^1\Pi_u$  和  $3^3\Pi_g$  共 5 个电子态的分子离解能, 均获得了满意的结果. 为了反映这些计算结果的可靠性, 表 4 列出了  $K_2$  分子  $X^1\Sigma_g^+$  态离解能的各种理论计算结果并将其和实验值进行比较的情况, 从表 4 可知, AEM 的理论计算结果比其他理论方法都更好地接近实验值. 由此可见, AM 和 AEM 方法对研究双原子分子的振动能级结构和分子离解能是不少量子理论计算所难以比拟的.

表 4  $K_2-X^1\Sigma_g^+$  分子离解能的理论计算值和实验值的比较对照表

| $D_e$      | 年份   | 参考文献 | 方法              |
|------------|------|------|-----------------|
| 444(5)     | 1986 | [22] | 实验              |
| 444(15)    | 1987 | [22] | 实验              |
| 444(10)    | 1988 | [22] | 实验              |
| 445(2)     | 1990 | [22] | 实验              |
| 3952       | 1983 | [22] | Hartree-Fock 膺势 |
| 4331       | 1984 | [22] | CPR(中心极化势)      |
| 4275       | 1986 | [22] | Hartree-Fock 膺势 |
| 4442       | 1988 | [22] | Hartree-Fock 膺势 |
| 4267       | 1990 | [22] | ECP(有效中心势计算)    |
| 4448.03014 |      | 本工作  | AEM(代数能量方法)     |

- [ 1 ] Ren W Y , Sun W G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54**( 2 ) 594 ( in Chinese )  
[ 任维义、孙卫国 2005 物理学报 **54** 594 ]
- [ 2 ] Magnier S , Milliè Ph 1996 *Phys. Rev. A* **54** 204
- [ 3 ] Pichler M , Chen H M , Wang H , Stwalley W C , Ross A J , Martin F , Aubert-Frècon M , Russier-Antoine I 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 7837
- [ 4 ] Magnier S , Aubert-Frècon M , Allouche A R 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 1771
- [ 5 ] Grochola A , Jastrzebski W , Kowalczyk P , Magnier S , Aubert-Frècon M 2004 *J. Mol. Spectrosc.* **224** 151
- [ 6 ] Kosman W M , Hinze J 1977 *J. Mol. Spectrosc.* **65** 46
- [ 7 ] Vidal C R , Comments At 1986 *Mol. Phys.* **17** 173
- [ 8 ] Heinze J , Engelke F 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 42
- [ 9 ] LeRoy R J 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 10217
- [ 10 ] Wang H , Gould P L , Stwalley W C 1995 *Phys. Rev. A* **53** R1216
- [ 11 ] Wang H , Gould P L , Stwalley W C 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 7899
- [ 12 ] Müller W , Meyer W 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 3311
- [ 13 ] Loomis F W , Nusbaum R E 1932 *Phys. Rev.* **39** 89
- [ 14 ] Valance A , Tuan 1982 *J. Phys.* **15B** 17
- [ 15 ] Jeung G H and Ross A J 1988 *J. Phys. B* **21** 1473
- [ 16 ] Amiot C 1991 *J. Mol. Spectrosc.* **147** 370
- [ 17 ] Heinze J , Schühle U , Engelke F , Caldwell C D 1997 *J. Chem. Phys.* **87** 45
- [ 18 ] Wang H , Li L , Lyyra A M , Stwalley W C 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **137** 311
- [ 19 ] Kim J T , Tsai C C , Stwalley W C 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **171** 200
- [ 20 ] Jong G , Wang H , Tsai C C , Stwalley W C 1992 *J. Mol. Spectrosc.* **154** 324
- [ 21 ] Kim J T , Wang H , Tsai C C , Bahns J T , Stwalley W C , Jong G , Lyyra A M 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 6646
- [ 22 ] Li L , Lyyra A M , Luh W T , Stwalley W C 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 8452
- [ 23 ] Amiot C , Vergès J , Fellows C E 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 3350
- [ 24 ] Sun W G , Feng H 1999 *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **32** 5109
- [ 25 ] Sun W G , Hou S L , Feng H , Ren W Y 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 93
- [ 26 ] Sun W G , Ren W Y , Hou S L , Feng H 2005 *Mol. Phys.* **103** 2335
- [ 27 ] Ren W Y , Sun W G , Hou S L , Feng H 2005 *Science in China Ser. G* **48** 399
- [ 28 ] Hu S D , Sun W G , Ren W Y , Fen H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2185 ( in Chinese ) [ 胡世德、孙卫国、任维义、冯 灏 2006 物理学报 **55** 2185 ]
- [ 29 ] Fan K M , Ren W Y , Liu Y , Wang A S , Liu S H 2007 *Chin. Phys.* **16** 1641
- [ 30 ] Herzberg G 1953 *Molecular Spectra and Molecular Structure ( I ) , Spectra of Diatomic Molecules* ( New York : Van Nostrand ) p80
- [ 31 ] Zhao G , Zemke W T , Kim J T , Ji B , Wang H , Bahns J T , Stwalley W C , Li L , Lyyra A M , Amiot C 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 7976

# Studies on the high-lying vibrational energies and molecular dissociation energies for some electronic states of $K_2$ molecule \*

Liu Yan Ren Wei-Yi<sup>†</sup> Wang A-Shu Liu Song-Hong

( *Institute of Theoretical Physics , China West Normal University , Nanchong 637002 , China* )

( Received 8 June 2007 ; revised manuscript received 8 July 2007 )

## Abstract

In view of the importance of the full vibrational spectrum and the molecular dissociation energies of  $K_2$  molecule to many studies and applications , this paper uses the SUN and REN 's algebraic method( AM ) which is based on perturbation theory and the algebraic energy method( AEM ) based on the AM to study the vibrational spectroscopic constants , and the full vibrational spectra(  $E_v$  ) including the excited high-lying vibrational energies of electronic states  $X^1\Sigma_g^+$  ,  $a^3\Sigma_u^+$  ,  $0_g^-$  ,  $B^1\Pi_u$  and  $3^3\Pi_g$  of  $K_2$  molecule , and obtain the accurate theoretical values of dissociation energies(  $D_e$  ) of these states . The full vibrational spectra , especially the high-lying vibrational energies and dissociation energies , are difficult to determine experimentally , so this study can provides physical data for scientific research .

**Keywords** :  $K_2$  molecule , algebraic method , high-lying vibrational energy , dissociation energy

**PACC** : 3190 , 3420

\* Project supported by the Scientific Research Starting Foundation of China West Normal University( Grant No. 05B016 ) and the Research Foundation of Educational Bureau of Sichuan Province , China( Grant No. 2006A080 ).

<sup>†</sup> E-mail : renweiyi118@163.com