

# Li<sub>2</sub> 部分电子态的完全振动能谱 与离解能的精确研究\*

樊群超<sup>1)</sup> 孙卫国<sup>1)2)†</sup> 李会东<sup>2)</sup> 冯 灏<sup>1)</sup>

1) (西华大学物理与化学学院, 先进计算研究中心, 成都 610039)

2) (四川大学原子和分子物理研究所, 成都 610065)

(2009 年 11 月 23 日收到; 2010 年 1 月 30 日收到修改稿)

本文将孙卫国等建立的精确计算双原子分子离解能的解析表达式作为分子振动能级正确收敛的重要物理判据, 应用代数方法, 进一步研究了重要的碱金属 Li<sub>2</sub> 的 5 个电子态的完全振动能谱和离解能, 获得了这些电子态的精确振动光谱常数, 同时也得到了包括接近分子离解极限在内的完全振动能谱和与实验值符合得很好的理论离解能. 这些计算结果为许多需要这些电子态振动数据的研究领域提供了重要的研究数据.

**关键词:** 代数方法, Li<sub>2</sub>, 振动能级, 离解能

**PACC:** 3310, 3520P

## 1. 引 言

碱金属 Li<sub>2</sub> 由于其简单的电子结构, 成为实验和理论上用来研究中性同核双原子分子之间相互作用的典型分子. 几十年来, 国际上对 Li<sub>2</sub> 的分子结构、势能函数、振动-转动光谱性质以及各电子态的离解能进行了大量的理论和实验研究<sup>[1-9]</sup>, 并不断取得新的进展. 理论上, 人们对 Li<sub>2</sub> 的振转能级以及部分电子态的研究主要基于从头计算方法<sup>[1-4]</sup>, 直到 1999 年, Linton 等<sup>[4]</sup> 才首次应用近离解极限展开技术 (near dissociation energy expansion, 简称 NDE) 对 Li<sub>2</sub> 的  $a^3\Sigma_u^+$  电子态的低激发振动谱项值进行了研究, 并确定了该电子态的离解能. 建立这些理论方法, 往往需要考虑体系的多组态函数以及电子相关效应, 根据经验选择基函数的集合以及很多的变分参数, 然后经过复杂的计算和合理的修正, 最后才能够得到收敛的计算结果. 然而, 要获得体系正确的基函数集合和变分参数却是非常困难. 由于这些理论方法存在其自身的局限性, 因此对于大多数电子态, 最终很难从理论上获得高激发振动光谱和

离解能的正确数据.

实验上, 对 Li<sub>2</sub> 电子态振动能级和离解能的研究方法主要有微扰光学双共振光谱法 (perturbation facilitated optical optical double resonance spectroscopy, 简称 PFOODR)<sup>[10,11]</sup> 和激光诱导荧光傅里叶变换光谱法 (laser induced fluorescence fourier transform spectrometry, 简称 LIFFTS)<sup>[12]</sup>. 然而, 对于大多数电子态而言, 当分子处于高激发振动态尤其是处于分子离解极限附近的时候, 由于分子振动能级的间隔非常小而且密, 从而对实验仪器的精度要求很高, 使得很难获得此刻的正确振动能级. 因此在实验上利用这些方法一般只能观测到分子处于低激发态的一些振动能级, 而所获得的分子离解能大多是通过拟合势能曲线、外推法来得到的数据<sup>[7]</sup>. 目前, 已发表的文献中对于有关 Li<sub>2</sub> 长程分子作用势、离解能和精确的高激发态振动能级的数据还比较缺乏. 因此, 我们仍然很有必要对 Li<sub>2</sub> 各电子态的完全振动能谱及离解能进行进一步的研究.

本文应用孙卫国等<sup>[13-16]</sup> 建立的精确计算分子完全振动能谱代数方法 (AM), 从精确的实验能级或量子理论振动能级出发, 通过严格求解能级与光谱常数的正确代数关系式, 避开了繁琐的势能函数

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10774105)、四川省教育厅青年基金 (批准号: 09ZB083) 和西华大学原子与分子物理重点学科基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: weiguosun@x263.net

和薛定谔方程求解过程,获得了 ${}^7\text{Li}_2$ 的 $a^3\Sigma_u^+$ , $3^3\Sigma_g^+$ , $1^3\Delta_g$ , $b^3\Pi_u$ 和 ${}^6\text{Li}_2$ 的 $1^1\Pi_g$ 等5个电子态的精确振动光谱常数和完全振动能谱,同时应用孙卫国等<sup>[17,18]</sup>最近建立的计算精确的分子离解能的新解析表达式,计算了以上5个电子态的理论离解能 $D_e^{\text{AM}}$ ,获得了十分精确的结果.

## 2. 理论与方法

在前一阶段的工作中,我们总结了 LeRoy 和 Bernstein<sup>[19,20]</sup>研究分子离解能的理论工作,在他们的工作基础上,对于一个稳定的双原子分子或离子电子态,我们获得了计算这些电子态离解能的新公式<sup>[17,18]</sup>

$$D_e^{\text{cal}} \cong E_{\nu_{\text{max}}} + \frac{\Delta E_{\nu_{\text{max}}, \nu_{\text{max}}-1}^2}{\Delta E_{\nu_{\text{max}}, \nu_{\text{max}}-2} - \Delta E_{\nu_{\text{max}}, \nu_{\text{max}}-1}}, \quad (1)$$

式中,  $\Delta E_{\nu_{\text{max}}, \nu_{\text{max}}-1} = E_{\nu_{\text{max}}} - E_{\nu_{\text{max}}-1}$ ,  $\Delta E_{\nu_{\text{max}}, \nu_{\text{max}}-2} = E_{\nu_{\text{max}}} - E_{\nu_{\text{max}}-2}$ . 该表达式不依靠任何数值拟合和分子参数,只是某电子态的最高三个振动能级的函数,无论从实验上还是理论上,只要能获得其三个正确的最高振动能级 $E_{\nu_{\text{max}}}$ ,  $E_{\nu_{\text{max}}-1}$ 和 $E_{\nu_{\text{max}}-2}$ , 则可以根据该式来计算正确的分子离解能 $D_e^{\text{cal}}$ . 由于在建立(1)式的推导过程中忽略了一个很小量,因此利用(1)式计算得到的离解能 $D_e^{\text{cal}}$ 始终应比正确的实验离解能 $D_e^{\text{expt}}$ 差一个很小量,即

$$D_e^{\text{cal}} < D_e^{\text{expt}}. \quad (2)$$

若(2)式不满足,则说明用于计算离解能 $D_e^{\text{cal}}$ 的三个最高振动能级含有不可忽略的误差.

为了获得双原子分子精确的完全振动能谱,孙卫国等<sup>[13-16]</sup>用二阶微扰理论得到了非相对论核运动振动能级的解析展开表达式,即

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

AM<sup>[13-16]</sup>的基本出发点是将(3)式改写成矩阵形式

$$\mathbf{AX} = \mathbf{E}, \quad (4)$$

其中振动光谱常数的向量矩阵 $\mathbf{X}$ 和振动能量矩阵 $\mathbf{E}$ 分别表示为

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

$\mathbf{A}$ 是 $8 \times 8$ 的系数矩阵,其矩阵元的形式为 $A_{\nu k} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^k$ ,  $k = 0, 1, 2, 3, \dots, 7$ . 在振动光谱常数的向量矩阵 $\mathbf{X}$ 中, $\omega'_e = \omega_e + \omega_{e0}$ .

AM方法基于这样的物理事实:对于绝大多数双原子分子的稳定电子态,现代实验技术和量子理论往往难以获得高振动激发态尤其是接近离解极限区域的振动能级,总可以获得各电子态的一部分量子态不太高的振动能级的精确数据子集合 $[E_\nu]$ . 而这些精确的实验数据基本上包含了所有重要分子振动信息和所有重要的微观量子效应,如电子-电子相关、自旋-轨道耦合、电磁效应等等. 因此,用AM方法在数学和物理上不加近似地从这些精确实验能级子集合萃取出了一组包含了所有重要的高阶非谐性效应和分子振动信息的振动光谱常数 $\mathbf{X}$ ,再将这组常数代入振动能级的正确表达式(3)式,即得到某电子态的真实振动完全能谱的一个正确表象 $\{E_\nu\}$ . 所以,基于有限的精确实验数据和严格的微扰理论表达式(3)所获得的这个振动能级的完全集合 $\{E_\nu\}$ 不仅能精确地重复已知实验能级子集合 $[E_\nu]$ ,而且能正确地获得该电子态所有高激发振动量子态的能级. 而这些能级往往是实验上很难得到的. 应用AM方法于双原子分子的电子态时,可以从由 $m$ 个已知实验能级组成的能级子集合 $[E_\nu]$ 中选取 $N$ 个小能级组,每组8个能级,然后解方程(3) $N$ 次,并获得 $N$ 组振动光谱常数 $\mathbf{X}'_s$ . 这 $N$ 组常数中,总有一组常数 $\mathbf{X}$ 能最好地满足下列要求:

$$\left. \frac{dE_\nu}{d\nu} \right|_{\nu=\nu_{\text{max}}} = 0, \quad (6)$$

$$\overline{\Delta E(e, c)} = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{\nu=0}^{m-1} |E_{\nu, \text{exp}} - E_{\nu, \text{cal}}|^2} \rightarrow 0, \quad (7)$$

$$\Delta E_{\nu_{\max}, \nu_{\max}-1} = E_{\nu_{\max}} - E_{\nu_{\max}-1} \rightarrow \text{足够小}, \quad (8)$$

$$D_e^{\text{expt}} - E_{\nu_{\max}} \rightarrow \text{足够小}, \quad (9)$$

$$E_{\nu_{\max}} < D_e^{\text{cal}} < D_e^{\text{expt}}, \quad (10)$$

$$D_e^{\text{cal}} \cong E_{\nu_{\max}} + \frac{\Delta E_{\nu_{\max}, \nu_{\max}-1}^2}{\Delta E_{\nu_{\max}, \nu_{\max}-2} - \Delta E_{\nu_{\max}, \nu_{\max}-1}}. \quad (11)$$

那么这组振动光谱常数就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,从而由此计算的振动能谱就是包含该体系所有真实振动能级的一组完全振动能谱  $\{E_{\nu}\}$ . (11) 式即计算离解能的新公式(1)式,由于该式要求使用三个精确的最高振动能级,所以(1)式又可用作双原子体系的完全振动能谱是否很好收敛的一个重要物理判据.

### 3. 应用与讨论

本文应用 AM 方法分别计算了  ${}^7\text{Li}_2$  的  $a^3\Sigma_u^+$ ,  $3^3\Sigma_g^+$ ,  $1^3\Delta_g$ ,  $b^3\Pi_u$  和  ${}^6\text{Li}_2$  的  $1^1\Pi_g$  等 5 个电子态的精确振动光谱常数和完全振动能谱,再根据这些电子态的正确物理能级,利用(1)式分别获得了它们

的理论离解能  $D_e^{\text{cal}}$ . 表 1 列出了上述 5 个电子态的分别从文献中获得的和 AM 方法得到的振动光谱常数 ( $\omega_0, \omega_{e0}, \omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e, \omega_e t_e, \omega_e s_e, \omega_e r_e$ ). 这些电子态的实验振动能谱和 AM 振动能谱以及离解能的数据分别列于表 2 中.

表 1 很清晰地显示出,由 AM 方法得到的谐振常数  $\omega_e$  与相应电子态的文献值符合得非常好. 就多数电子态而言,由 AM 方法得到的非谐振常数  $\omega_e x_e$  与文献值符合得也比较好;而文献中给出的实验振动光谱常数还比较缺乏,尤其是高阶振动光谱常数的数据,其主要原因之一是文献在使用类似方程(3)的振动能级展开表达式中截取的项比较少. 例如,实验上在对  ${}^7\text{Li}_2$  的  $3^3\Sigma_g^+ [23]$  电子态进行研究时只取到了 3 阶,所以其误差较大,因此如果用仅有的这些低阶振动光谱常数去计算这些电子态的全部振动能量,则得到的完全振动能谱尤其是高激发振动态的能谱数据将含有很大的误差,而由 AM 振动光谱常数计算得到的最高振动能量与实验离解能  $D_e^{\text{expt}}$  非常接近,这表明由 AM 方法得到的振动光谱常数比文献值精确得多.

表 1 用 AM 方法和从文献中分别得到的  $\text{Li}_2$  部分电子态的振动光谱常数

(单位:  $\text{cm}^{-1}$ )

电子态		$\omega_0$	$\omega_{e0}$	$\omega'_e$	$\omega_e x_e$	$10^2 \omega_e y_e$	$10^3 \omega_e z_e$	$10^4 \omega_e t_e$	$10^5 \omega_e s_e$	$10^{10} \omega_e r_e$
${}^7\text{Li}_2 - a^3\Sigma_u^+$	AM	0.0224	0.2792	65.40916	3.51898	8.31219	-10.385	9.90637	-8.4846	36210.32
	文献[21]			65.13	3.267					
${}^6\text{Li}_2 - 1^1\Pi_g$	AM	0.0933	0.084	100.2742	2.00221	1.57649	-1.4403	0.56621	-0.0655	10.909936
	文献[22]			100.193	1.9480		0.85	-1.19	0.644	-1410
${}^7\text{Li}_2 - 3^3\Sigma_g^+$	AM	0.1531	0.00039	271.55042	1.58617	-0.6243	0.04578	-0.03905	0.01624	-26.1041
	文献[23]			271.55	1.5868	-0.597				
${}^7\text{Li}_2 - 1^3\Delta_g$	AM	0.0271	-0.0024	279.8016	1.67738	0.38195	-0.0473	-0.0386	0.01180	-14.02417
	文献[24]			279.804	1.6792	0.432	-0.1091			
${}^7\text{Li}_2 - b^3\Pi_u$	AM	-0.0003	0.00391	346.2892	2.02649	0.27447	-0.0887	0.005718	-0.0071	7.50971
	文献[24]			346.2853	2.02440	0.2295	-0.0411	-0.02032		

注:对 AM 计算,  $\omega'_e = \omega_e + \omega_{e0}$ , 对于文献数据  $\omega'_e = \omega_e$ .

将表 2 所列的各电子态的 AM 能谱与文献给出的实验能级相比较可知,AM 能谱的精确度完全取决于实验能级的精确度,只要实验能级精确可靠,则 AM 将产生一组十分准确的光谱常数,由此计算而得到的 AM 振动能谱将必然很好地再现实验能谱并正确地产生包括最高振动能级在内的全部高阶振动能级,从而获得离解能的准确度也应该是相当高的. 在表 2 中  ${}^7\text{Li}_2$  的  $a^3\Sigma_u^+$  电子态,在实验上 Linton<sup>[4]</sup> 小组获得了 11 个振动能级,最高振动能级

$E(\nu_{\max} = 10) = 333.2690 \text{ cm}^{-1}$ , 这个值和实验值  $D_e^{\text{expt}} = 333.690 \text{ cm}^{-1}$  非常接近,说明实验数据是正确可靠的,因此用 AM 方法同样也得到了 11 个振动能谱,我们可以断定该电子态的完全振动能谱只有 11 个,分别将最高三个精确的实验能级和 AM 振动能级代入新公式(1)计算得到的离解能分别为  $D_{\text{expt}}^{\text{AM}} = 333.6557 \text{ cm}^{-1}$  和  $D_e^{\text{AM}} = 333.2904 \text{ cm}^{-1}$ , 这些结果和  $D_e^{\text{expt}}$  相比,误差都非常小.

表 2 给出了所列各电子态的 AM 完全振动能谱

表2 Li<sub>2</sub> 部分电子态的 AM 振动能谱和文献发表的振动能量值(单位: cm<sup>-1</sup>)

<sup>7</sup> Li <sub>2</sub> -a <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>			<sup>6</sup> Li <sub>2</sub> -1 <sup>1</sup> Π <sub>g</sub>			<sup>7</sup> Li <sub>2</sub> -3 <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>		
<i>ν</i>	<i>E<sub>ν</sub><sup>expt</sup></i> [4]	<i>E<sub>ν</sub><sup>AM</sup></i>	<i>ν</i>	<i>E<sub>ν</sub><sup>expt</sup></i> [22]	<i>E<sub>ν</sub><sup>AM</sup></i>	<i>ν</i>	<i>E<sub>ν</sub><sup>expt</sup></i> [23]	<i>E<sub>ν</sub><sup>AM</sup></i>
0	<b>31. 8570</b>	31. 8570	0	<b>49. 7317</b>	49. 7317	0	<b>135. 5310</b>	135. 5310
1	<b>90. 4530</b>	90. 4530	1	<b>146. 0459</b>	146. 0459	1	<b>403. 8890</b>	403. 8890
2	<b>142. 5230</b>	142. 5230	2	238. 4594	238. 4603	2	668. 0190	669. 0195
3	<b>188. 2400</b>	188. 2400	3	<b>327. 0141</b>	327. 0141	3	930. 8860	930. 8864
4	<b>227. 6790</b>	227. 6790	4	411. 7278	411. 7273	4	<b>1189. 4540</b>	1189. 4540
5	260. 8370	260. 8385	5	<b>492. 6062</b>	492. 6062	5	1444. 6860	1444. 6864
6	<b>287. 6650</b>	287. 6650	6	<b>569. 6484</b>	569. 6484	6	1696. 5480	1696. 5481
7	<b>308. 0980</b>	308. 0980	7	642. 8506	642. 8472	7	<b>1945. 0030</b>	1945. 0030
8	<b>322. 1550</b>	322. 1550	8	712. 2075	712. 1957	8	2190. 0150	2190. 0154
9	330. 1700	330. 0735	9	777. 7147	777. 6904	9	2431. 5490	2431. 5494
10	333. 2690	332. 5290	10	839. 3712	839. 3346	10	<b>2669. 5690</b>	2669. 5690
11			11	897. 1830	897. 1408	11	2904. 0380	2904. 0383
12			12	951. 1660	951. 1334	12	3134. 9920	3134. 9216
13			13	<b>1001. 3503</b>	1001. 3503	13	3362. 1830	3362. 1829
14			14	1047. 7834	1047. 8448	14	<b>3585. 7870</b>	3585. 7870
15			15	1090. 5330	1090. 6866	15	<b>3805. 6980</b>	3805. 6980
16			16	1129. 6891	1129. 9622	16	4021. 8790	4021. 8803
17			17	1165. 3644	1165. 7757	17	4234. 2940	4234. 2978
18			18	1197. 6943	1198. 2486	18	4442. 9090	4442. 9141
19			19	1226. 8346	1227. 5193	19	4647. 6870	4647. 6915
20			20	1252. 9594	1253. 7421	20	<b>4848. 5910</b>	4848. 5910
21			21	1276. 2570	1277. 0865	21		5045. 5715
22			22	1296. 9258	1297. 7353	22		5238. 5891
23			23	1315. 1698	1315. 8829	23		5427. 5960
24			24	1331. 1938	1331. 7326	24		5612. 5396
25			25	1345. 1999	1345. 4948	25		5793. 3612
26			26	<b>1357. 3833</b>	1357. 3833	26		5969. 9946
27			27	1367. 9295	1367. 6123	27		6142. 3642
28			28	1377. 0130	1376. 3929	28		6310. 3833
29			29	1384. 7955	1383. 9292	29		6473. 9523
30			30	1391. 4262	1390. 4133	...		...
31			31	1397. 0421	1396. 0220	...		...
32			32	1401. 7693	1400. 9109	...		...
33			33	1405. 7241	1405. 2094	41		8022. 7761
34			34	<b>1409. 0156</b>	1409. 0156	42		8107. 8745
35			35.		1412. 3901	43		8183. 8913
36			36		1415. 3503	44		8250. 0774
37			37		1417. 8634	45		8305. 5943
38			38		1419. 8407	46		8349. 5065
39			39		1421. 1298	47		8380. 7725
40			40		1421. 5081	48		8398. 2360
41			41			49		8400. 6164
<i>D<sub>e</sub><sup>expt</sup></i>	<b>333. 6900</b> <sup>a)</sup> [12]			<b>1421. 98</b> <sup>a)</sup>			<b>8401</b> <sup>a)</sup> [25]	
<i>D<sub>e</sub><sup>AM</sup></i>	<b>333. 6557</b> <sup>b)</sup>	<b>333. 2904</b> <sup>b)</sup>			<b>1421. 6191</b> <sup>b)</sup>			<b>8400. 9408</b> <sup>b)</sup>

续表 2

${}^7\text{Li}_2\text{-}1^3\Delta_g$						${}^7\text{Li}_2\text{-}b^3\Pi_u$					
$\nu$	$E_\nu^{\text{expt}} [24]$	$E_\nu^{\text{AM}}$	$\nu$	$E_\nu^{\text{expt}}$	$E_\nu^{\text{AM}}$	$\nu$	$E_\nu^{\text{expt}} [24]$	$E_\nu^{\text{AM}}$	$\nu$	$E_\nu^{\text{expt}}$	$E_\nu^{\text{AM}}$
0	<b>139. 5090</b>	139. 5090	41		8685. 9595	0	<b>172. 6380</b>	172. 6380	41		10682. 4699
1	<b>415. 9680</b>	415. 9680	42		8809. 6332	1	514. 8820	514. 8827	42		10829. 0868
2	689. 1050	689. 1049	43		8927. 3541	2	853. 0960	853. 0966	43		10968. 7602
3	958. 9390	958. 9396	44		9038. 7865	3	<b>1187. 2920</b>	1187. 2920	44		11101. 3435
4	1225. 4890	1225. 4898	45		9143. 5570	4	<b>1517. 4790</b>	1517. 4790	45		11226. 6944
5	<b>1488. 7710</b>	1488. 7710	46		9241. 2507	5	1843. 6660	1843. 6656	46		11344. 6769
6	1748. 7970	1748. 7962	47		9331. 4074	6	2165. 8580	2165. 8576	47		11455. 1627
7	2005. 5770	2005. 5758	48		9413. 5174	7	2484. 0580	2484. 0581	48		11558. 0329
8	2259. 1190	2259. 1175	49		9487. 0177	8	<b>2798. 2680</b>	2798. 2680	49		11653. 1801
9	2509. 4280	2509. 4266	50		9551. 2871	9	3108. 4850	3108. 4851	50		11740. 5101
10	2756. 5060	2756. 5052	51		9605. 6414	10	3414. 7040	3414. 7043	51		11819. 9441
11	<b>3000. 3530</b>	3000. 3530	52		9649. 3286	11	3716. 9170	3716. 9174	52		11891. 4211
12	3240. 9670	3240. 9669	53		9681. 5232	12	4015. 1120	4015. 1125	53		11954. 9001
13	3478. 3410	3478. 3414	54		9701. 3211	13	<b>4309. 2740</b>	4309. 2740	54		12010. 3627
14	3712. 4670	3712. 4680	55		9707. 7332	14	4599. 3830	4599. 3824	55		12057. 8160
15	<b>3943. 3360</b>	3943. 3360	56			15	4885. 4150	4885. 4139	56		12097. 2951
16	<b>4170. 9320</b>	4170. 9320	57			16	<b>5167. 3400</b>	5167. 3400	57		12128. 8662
17	4395. 2410	4395. 2402	58			17	5445. 1270	5445. 1275	58		12152. 6299
18	4616. 2440	4616. 2422	59			18	5718. 7370	5718. 7380	59		12168. 7245
19	4833. 9190	4833. 9172	60			19	5988. 1260	5988. 1279	60		12177. 3292
20	5048. 2430	5048. 2415	61			20	6253. 2450	6253. 2479	61		12178. 6680
21	<b>5259. 1890</b>	5259. 1890	62			21	6514. 0390	6514. 0430	62		
22	5466. 7280	5466. 7304	63			22	6770. 4480	6770. 4521	63		
23	5670. 8290	5670. 8332	64			23	7022. 4050	7022. 4082	64		
24	5871. 4570	5871. 4617	65			24	7269. 8360	7269. 8378	65		
25	<b>6068. 5760</b>	6068. 5760	66			25	<b>7512. 6610</b>	7512. 6610	66		
26		6262. 1321	67			26	7750. 7930	7750. 7917	67		
27		6452. 0811	68			27	<b>7984. 1370</b>	7984. 1370	68		
28		6638. 3684	69			28		8212. 5979	69		
29		6820. 9334	70			29		8436. 0688	70		
30		6999. 7081	71			30		8654. 4381	71		
31		7174. 6168	72			31		8867. 5878	72		
32		7345. 5742				32		9075. 3944			
33		7512. 4848				33		9277. 7289			
34		7675. 2412				34		9474. 4568			
35		7833. 7228				35		9665. 4395			
36		7987. 7941				36		9850. 5339			
37		8137. 3027				37		10029. 5935			
38		8282. 0774				38		10202. 4688			
39		8421. 9263				39		10369. 0085			
40		8556. 6340				40		10529. 0598			
$D_e^{\text{expt}}$	<b>9710<sup>a)</sup></b> [25]						<b>12178. 9050<sup>a)</sup></b> [26]				
$D_e^{\text{AM}}$					<b>9709. 8010<sup>b)</sup></b>						<b>12178. 8763<sup>b)</sup></b>

a) 文献中给出的离解能的实验值;

b) 用 AM 方法获得的三个最高振动能级代入(1)式计算得到的理论离解能.

$\{E_\nu\}$ , 对这些电子态而言, 所有 AM 振动能谱都满足判据条件(6)–(11)式, 因此用 AM 方法获得的振动能谱是体系正确的完全振动能谱. 这些振动能谱都是使用 AM 方法, 利用各电子态的已知实验能级子集  $[E_\nu]$  求解方程(3) 而不用任何数学近似和物理模型而得到的(所选 8 个振动能级均以黑体标出). 因此这些电子态的振动光谱常数、振动能谱不仅能很好地重复已知实验能级或 RKR (Rydberg-Klein-Rees) 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  $\nu_{\max}$ . 比较典型的例子是表 2 中  ${}^7\text{Li}_2$  的电子激发态  $b^3\Pi_u$ , Linton 课题组<sup>[24]</sup> 于 1990 年从实验中对该电子态仅获得 28 个振动能级, 即最高振动能级  $E(\nu_{\max} = 27) = 7984.1370 \text{ cm}^{-1}$ , 这个值远小于离解能的实验值  $D_e^{\text{expt}} = 12178.9050 \text{ cm}^{-1}$ , 而用 AM 方法得到该电子态的完全振动能谱  $\{E_\nu\}$  的能级数为 62 个, 最高振动能级  $E_{\text{AM}}(\nu_{\max} = 61) = 12178.6680 \text{ cm}^{-1}$ , 将最高三个 AM 振动能谱代入新公式(1) 计算得到的离解

能为  $D_e^{\text{AM}} = 12178.8763 \text{ cm}^{-1}$ , 此值和  $D_e^{\text{expt}}$  相比, 误差仅为  $0.0287 \text{ cm}^{-1}$ , 可见获得的 AM 数据是正确可靠的.

## 4. 结 论

对碱金属  $\text{Li}_2$  的很多电子态而言, 其完全振动光谱特别是高振动激发能级还非常缺乏, 而且无论是实验上还是利用理论方法也很难获得这些重要的振动信息. 本文从实验上获得的各电子态的部分已知精确实验能级出发, 应用精确研究双原子分子离子的完全振动能谱的代数方法(AM), 结合基于 LeRoy 和 Bernstein<sup>[19,20]</sup> 研究分子离解能的理论基础而建立的计算分子离解能的新公式, 通过严格求解代数方程, 获得了  ${}^7\text{Li}_2$  的  $a^3\Sigma_u^+$ ,  $3^3\Sigma_g^+$ ,  $1^3\Delta_g$ ,  $b^3\Pi_u$  和  ${}^6\text{Li}_2$  的  $1^1\Pi_g$  等 5 个电子态的精确振动光谱常数、完全振动能谱和理论离解能, 从而为那些需要  $\text{Li}_2$  高振动激发态的精确能级的研究工作提供了重要的研究数据.

- [1] Konowalow D D, Fish J L 1983 *Chem. Phys.* **77** 435
- [2] Schmidt-Mink I, Müller W, Meyer W 1985 *Chem. Phys.* **92** 263
- [3] Poteau R, Spiegelmann F 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **171** 299
- [4] Linton C, Martin F, Ross A J, Russier I, Crozet P, Yiannopoulou A, Li L, Lyyra A M 1999 *J. Mol. Spectrosc.* **196** 20
- [5] Cacciani P, Kokoouline V, Bouloufa N, Masnou-Seeuws F, Vetter R 2003 *Phys. Rev. A* **68** 042506
- [6] Peng Q, Lazarov G, Lyyra A M, Jeung G H 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **247** 184
- [7] Li D, Xie F, Li L, Lazoudis A, Lyyra A M 2007 *J. Mol. Spectrosc.* **246** 180
- [8] Coxon J A, Melville T C 2006 *J. Mol. Spectrosc.* **246** 235
- [9] Yan T M, Han Y C, Yuan K J, Cong S L 2008 *Chem. Phys.* **348** 39
- [10] Russier I, Yiannopoulou A, Crozet P, Ross A J, Martin F, Linton C 1997 *J. Mol. Spectrosc.* **184** 129
- [11] Lazarov G, Lyyra A M, Li L 1997 *J. Mol. Spectrosc.* **205** 73
- [12] Barakat B, Bacis R, Carrot F, Churassy S, Crozet P, Martin F 1986 *J. Chem. Phys.* **102** 215
- [13] Sun W G, Hou S L, Feng H 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 93
- [14] Sun W G, Ren W Y, Hou S L 2005 *Mol. Phys.* **103** 2335
- [15] Sun W G, Liu X Y, Wang Y J, Zhan Y, Fan Q C 2007 *Prog. Phys.* **27** 151 (in Chinese) [孙卫国、刘秀英、王宇杰、詹妍、樊群超 2007 物理学进展 **27** 151]
- [16] Ren W Y, Sun W G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 594 (in Chinese) [任维义、孙卫国 2005 物理学报 **54** 594]
- [17] Sun W G, Fan Q C, Ren W Y 2007 *Sci. Chin. Ser. G* **50** 611
- [18] Fan Q C, Sun W G 2009 *Spectrochi. Acta Part A* **72** 298
- [19] LeRoy R J, Bernstein R B 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 3869
- [20] LeRoy R J, Bernstein R B 1971 *J. Mol. Spectrosc.* **37** 109
- [21] Linton C, Murphy T L, Martin F, Bacis R, Verges J 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 6036
- [22] Linton C, Martin F, Bacis R, Verges J 1990 *J. Mol. Spectrosc.* **142** 340
- [23] Yiannopoulou A, Urbanski K, Lyyra A M, Li L, Ji B, Bahns J T, Stwalley W C 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 3024
- [24] Russier I, Yiannopoulou A, Crozet P, Ross A J, Martin F, Linton C 1997 *J. Mol. Spectrosc.* **184** 129
- [25] Xie X, Field R W 1986 *J. Mol. Spectrosc.* **117** 228
- [26] Kaldor U 1990 *Chem. Phys.* **140** 1

# The full vibrational spectra and dissociation energies of $\text{Li}_2$ molecule\*

Fan Qun-Chao<sup>1)</sup> Sun Wei-Guo<sup>1)2)†</sup> Li Hui-Dong<sup>2)</sup> Feng Hao<sup>1)</sup>

1) (*Research Center for Advanced Computation, School of Physics and Chemistry, Xihua University, Chengdu 610039, China*)

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

(Received 23 November 2009; revised manuscript received 30 January 2010)

## Abstract

Based on the algebraic method (AM) proposed to calculate accurate full vibrational energies for diatomic molecules in Sun's previous work, the parameter-free analytical formula for dissociation energy of diatomic system is used to study the dissociation energies and the full vibrational spectra of 5 electronic states of  $\text{Li}_2$  molecule in this work. The results show that the AM vibrational spectra and dissociation energies are in excellent agreement with experimental results.

**Keywords:** algebraic method,  $\text{Li}_2$ , vibrational energy, dissociation energy

**PACC:** 3310, 3520P

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774105), the Youth Fund of the Education Department of Sichuan Province, China (Grant No. 09ZB083), and the Research Fund of the Key Discipline of Atomic and Molecular Physics, Xihua University, China.

† Corresponding author. E-mail: weiguosun@x263.net