

## Mg-CO 体系的相互作用势和光谱预测\*

韩玉龙 李真 汪江洪 凤尔银<sup>†</sup> 黄武英

(安徽师范大学物理与电子信息学院, 芜湖 241000)

(2012年11月24日收到; 2012年12月22日收到修改稿)

采用单双迭代包括非迭代三重激发微扰处理的耦合簇 CCSD (T) 理论和大的基组, 计算了 Mg-CO 体系的相互作用势, 首次得到了该体系解析表达的势能面, 发现势能面呈现较弱的各向异性, 全域极小势阱深  $-72.21 \text{ cm}^{-1}$ , 位于  $R_e = 8.98a_0$  和  $\theta = 119.09^\circ$ . 利用该势能面, 计算了体系的束缚态能级, 理论上对光谱常数和微波谱作出了预测.

关键词: Mg-CO 体系, 势能面, 光谱

PACS: 31.15.A-, 31.50.-x, 33.15.Mt

DOI: 10.7498/aps.62.093101

## 1 引言

超冷碱金属原子的玻色-爱因斯坦凝聚的实现, 激励了人们对冷却和囚禁分子的研究兴趣. 目前已发展了利用超冷碱金属原子光/磁缔合<sup>[1]</sup>产生超冷碱金属双原子分子的直接冷却技术, 以及如氦缓冲气载带冷却、斯塔克减速、塞曼减速等间接冷却分子的方法<sup>[2]</sup>. 但间接方法只能使分子冷却至 mK 温度, 尚需通过进一步的蒸发冷却或感应冷却等手段冷却分子至超冷 ( $< 1 \text{ mK}$ ) 温度. 感应冷却方案, 即是以超冷原子作为冷却剂, 将间接方法冷却的分子与之碰撞, 使分子的温度进一步降低. 这一方法已成功用于原子离子和多原子分子离子的冷却<sup>[3]</sup>, 也被应用于冷却那些散射特性不适宜于蒸发冷却的中性原子 (如  $^{40}\text{K}$ ) 至超冷温度<sup>[4]</sup>. 实验上容易产生的超冷碱金属原子, 似是感应冷却剂的首选, 然而已有理论工作表明, 由于碱金属原子和分子的相互作用势普遍具有强的各向异性, 且存在电子态交叉, 导致较大的非弹性碰撞速率, 严重限制了感应冷却效率.

碱土金属原子是结构上较简单的一类原子. 碱土金属原子由于具有较小的黑体辐射频移、相当丰富的玻色子和费米子同位素原子、存在长寿命亚稳态等特征, 以及相对简单的原子能级结构,

成为继碱金属原子之后重要的冷却原子候选种类. 2003年, Magno 等人<sup>[5]</sup>提出了两光子光学粘团方法实现碱土金属原子冷却的方案, 并将 Ca 原子冷却至多普勒限温度  $123 \mu\text{K}$ . 此后, Malossi 和 Mehlstäubler 等人<sup>[6,7]</sup>采用类似的方法, 将 Mg 原子冷却至  $50 \mu\text{K}$ . 因此超冷碱土金属原子的获得在实验上是可能的. 能否用超冷碱土金属原子作为冷却剂感应冷却分子, 最有希望冷却哪些分子, 感应冷却的效率如何, 是值得探索的问题.

感应冷却的效率取决于非弹性与弹性碰撞速率的比值, 这需要通过原子-分子的碰撞动力学计算来获得, 而相互作用势是碰撞计算中必不可少的. 基于这一背景, 本文研究碱土金属 Mg 原子与 CO 分子的相互作用, 为后续的碰撞动力学计算提供精确的势能面. 此外, 由于具有丰富的核同位素和小的黑体辐射频移速率, 基态的 CO 分子是电场阱或光学阱囚禁的理想分子. 最近, Blokland 等人<sup>[8]</sup>在实验上使用斯塔克减速和抽运转移技术, 产生了平动冷的、处于绝对基态的 CO 分子, 使得 Mg 原子与 CO 分子的冷碰撞实验成为可能.

文献中还未见关于 Mg-CO 体系的相关报道. 本文采用 CCSD (T) 方法和大基组, 计算了 Mg-CO 体系的相互作用势, 并拟合得到解析表达的势能面. 据此势能面, 进一步计算了体系的束缚态能级, 对微波谱和光谱常数作出了理论预测.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10874001) 和安徽省自然科学基金 (批准号: 1208085MA08) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: fengbf@mail.ahnu.edu.cn

## 2 Mg-CO 体系的势能面

这里  $V_{sh}$  表示短程部分,  $V_{as}$  表示长程部分, 分别为

### 2.1 *ab initio* 计算

采用 Jacobi 坐标  $(R, r, \theta)$  描述体系的几何构型,  $R$  表示 Mg 原子到 CO 分子质心的距离,  $r$  为 CO 分子键长 (固定为平衡键长),  $\theta$  为  $R$  和  $r$  间的夹角,  $\theta = 0^\circ$  对应于 Mg-O-C 线性构型. 体系相互作用势的计算, 采用单双迭代并包括非迭代三重激发耦合簇理论 CCSD (T) 方法, 对 C, O 原子选用扩张的相关一致极化价键基组 aug-cc-pVQZ, 对 Mg 原子采用考虑价电子 - 原子实相关的 aug-cc-pCVQZ 基组, 并引入中点键函数 (3s3p2d2f1g), 键函数位于 Mg 和 CO 质心连线的中点处. 计算中采用超分子近似和平衡校正方法扣除基底叠加误差, 即在同一分子基组下计算聚合物和单体的能量, 体系的相互作用能  $V(R, \theta)$  则为聚合物能量与两个单体能量的差,

$$V(R, \theta) = E_{Mg-CO} - E_{Mg} - E_{CO}. \quad (1)$$

实际计算中,  $R$  取  $\{7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 10, 10.5, 11, 12, 13, 14, 16, 18, 20\} a_0$ ,  $\theta$  取  $\{0, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 110, 120, 130, 135, 150, 165, 180\}^\circ$ , 共计算了 196 个构型的势能值, 计算在 MOLPRO2006<sup>[9]</sup> 程序包中完成.

### 2.2 势能面解析表示

为便于束缚态和碰撞动力学计算, 我们用模型势函数拟合 *ab initio* 计算的离散的势能值. 模型势函数  $V(R, \theta)$ , 采用 Bukowski<sup>[10]</sup> 提出并被广泛应用文献 [11—13] 的形式,

$$V(R, \theta) = V_{sh}(R, \theta) + V_{as}(R, \theta), \quad (2)$$

$$V_{sh}(R, \theta) = G(R, \theta) e^{B(\theta) - D(\theta)R}, \quad (3)$$

$$V_{as}(R, \theta) = \sum_{n=6}^{10} \sum_{\substack{l=0,2,\dots \\ l=1,3,\dots}}^{n-4} f_n(D(\theta)R) \times \frac{C_{nl}}{R_n} P_l^0(\cos \theta), \quad (4)$$

式中,  $f_n(x)$  为 Tang-Toennies 衰减因子,  $D(\theta)$ ,  $B(\theta)$ ,  $G(R, \theta)$  进一步展开为勒让德多项式,

$$B(\theta) = \sum_{l=0}^5 b_l P_l^0(\cos \theta), \quad (5)$$

$$D(\theta) = \sum_{l=0}^5 d_l P_l^0(\cos \theta), \quad (6)$$

$$G(R, \theta) = \sum_{l=0}^5 (g_{0l} + g_{1l}R + g_{2l}R^2 + g_{3l}R^3) \times P_l^0(\cos \theta), \quad (7)$$

$$f_n(x) = 1 - e^{-x} \sum_{k=0}^n \frac{x^k}{k!}. \quad (8)$$

这里,  $b_l$ ,  $d_l$ ,  $g_{il}$  和  $C_{nl}$  为待定参数. 为了获得精确的参数, 特别是长程的参数, 我们分两步作最小二乘拟合<sup>[11]</sup>. 第一步, 取  $R \geq 14a_0$  的势能值拟合长程参数  $C_{nl}$ , 此时令 Tang-Toennies 衰减因子等于 1. 第二步, 将长程中  $n = 6$  的参数固定, 拟合其他参数 (包括长程  $n = 7, 8, 9$  和 10 的参数). 表 1 列出了拟合确定的各参数值. 拟合的方均根差为  $0.020 \text{ cm}^{-1}$ , 最大绝对误差为  $0.063 \text{ cm}^{-1}$ .

表 1 Mg-CO 体系势能面参数 (长度单位:  $a_0$ , 能量单位:  $\text{cm}^{-1}$ )

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$	$l = 4$	$l = 5$
$b$	-1.3912622	0.051955402	0.019930684	0.034589773	0.049148938	0.010148912
$d$	16.323055	-0.08749172	0.58682235	-0.28594212	-0.34706920	-0.0745583
$g_0$	1.2050593	-4.5192876	2.2539532	-0.78653282	-1.5403488	0.98983300
$g_1$	-0.76512730	2.1610951	-1.0919802	0.35570961	0.70472994	-0.40054091
$g_2$	0.018985190	-0.34250010	0.14328452	-0.044715141	-0.09481999	0.049717658
$g_3$	-0.01027346	0.015174157	-0.005559797	0.001695035	0.003816040	-0.00185767
$C_{60} = -4.6209901 \times 10^7$ , $C_{62} = -8.9169785 \times 10^5$ , $C_{71} = 1.3467816 \times 10^8$ , $C_{73} = -1.4192124 \times 10^6$ , $C_{80} = 1.5094695 \times 10^7$ , $C_{82} = -2.8551852 \times 10^9$ , $C_{84} = -3.7336436 \times 10^7$ , $C_{91} = 1.4897951 \times 10^{10}$ , $C_{93} = 2.6291660 \times 10^9$ , $C_{95} = 1.9671193 \times 10^8$ , $C_{100} = -3.3462736 \times 10^{11}$ , $C_{102} = 9.0155583 \times 10^{10}$ , $C_{104} = 1.6705860 \times 10^9$ , $C_{106} = 8.2521968 \times 10^8$						

图 1 给出了 Mg-CO 体系的势能面等值图. 由图可以看到, 在  $R = 8.98a_0$ ,  $\theta = 119.09^\circ$  处存在一个全域极小势阱, 阱深为  $-72.21 \text{ cm}^{-1}$ . 势能面呈现较弱的各向异性, Mg 原子从 C 端接近分子时, 相互作用能大于从 O 端接近.

### 3 Mg-CO 体系束缚态及光谱预测

#### 3.1 计算方法

由于 CO 分子的振动能远大于 Mg-CO 体系内的振转运动能量, 我们采用冻结核近似. 体系的振转哈密顿为 [11,12]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mR} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\hbar^2}{2mR} (\hat{j} - \hat{j})^2 + b_{\text{CO}} \hat{j}^2 + V(R, \theta), \quad (9)$$

式中  $\hat{J}$  是 Mg-CO 体系的总角动量算符,  $\hat{j}$  是 CO 分子的角动量算符,  $m$  是 Mg-CO 体系的约化质量,  $b_{\text{CO}}$  是 CO 分子基振动态的转动常数.  $V(R, \theta)$  是体系的相互作用势, 且当  $R \rightarrow \infty$  时,  $V \rightarrow 0$ . 采用分

子坐标系,  $z$  轴固定在  $R$  上, 描述体系的波函数可展开为

$$\Psi_i^{\text{JMP}}(R, \theta, \varphi, \alpha, \beta) = \frac{1}{R} \left( \frac{2J+1}{4\pi} \right)^{1/2} \times \sum_{q=0}^{q_{\text{max}}} \sum_{j=0}^{j_{\text{max}}} \sum_{k=0 \text{ or } 1}^{\min(j, J)} c_{q, jk}^{J \text{ pi}} \chi_q(R) \times \Phi_{jk}^{\text{JMP}}(R, \theta, \varphi, \alpha, \beta), \quad (10)$$

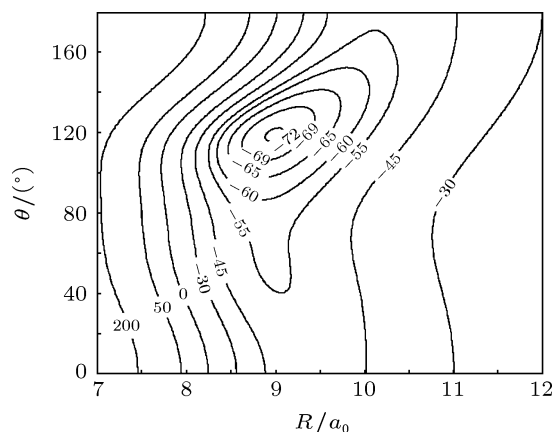


图 1 Mg-CO 体系势能面的等势图 (单位:  $\text{cm}^{-1}$ )

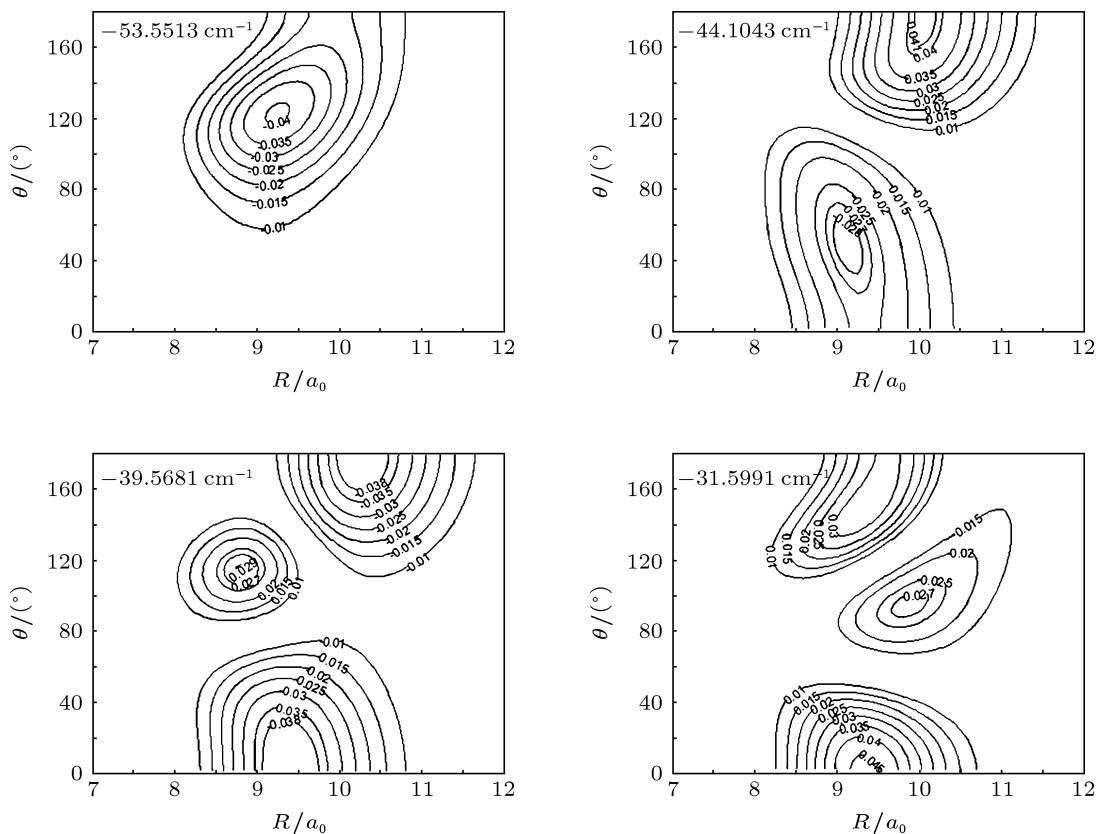


图 2 Mg-CO 体系前四个振动能级 ( $J = 0$ ) 波函数等高图

式中,  $c_{q,jk}^{Jpi}$  是展开系数,  $\Phi_{jk}^{JMP}$  是宇称协变的角向基函数, 形式为

$$\begin{aligned} & \Phi_{jk}^{JMP}(\theta, \varphi, \alpha, \beta) \\ &= N_k [D_{MK}^{J*}(\alpha, \beta, 0) Y_{jk}(\theta, \varphi) \\ &+ p(-1)^J D_{M-k}^{J*}(\alpha, \beta, 0) Y_{j-k}(\theta, \varphi)], \quad (11) \end{aligned}$$

其中,  $D_{jk}^{J*}$  是 Wigner 转动矩阵元, 描述分子坐标系与空间坐标系的变换,  $Y_{jk}$  是球谐函数, 描述 CO 分子的转动.  $N_k$  是归一化函数, 当  $k=0$  时  $N_k=1/2$ , 当  $k$  为其他值时  $N_k=1/\sqrt{2}$ .  $p$  为体系的宇称 ( $p=\pm 1$ ). 当  $p(-1)^J=-1$ , 式中对  $k$  的求和从 1 开始, 否则对  $k$  的求和从 0 开始. 径向基函数  $\chi_q(R)$  则由下式通过数值求解获得,

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R, 119.09^\circ) \right] \chi_q(R) \\ &= E_q \chi_q(R), \quad (12) \end{aligned}$$

式中  $V(R, 119.09^\circ)$  是 Mg-CO 体系势能面在平衡构型  $\theta=119.09^\circ$  处的割线势. 哈密顿算符在上述基函数间的矩阵元可见文献 [14]. 对角化哈密顿算符矩阵得到体系的束缚态能级和相应的波函数.

### 3.2 束缚态及光谱预测

我们编写了求解哈密顿量 (9) 的薛定谔方程的 Fortran 程序 [14], 用以计算 Mg-CO 体系的振转能级和波函数. 经测试, 基底参数  $j_{\max}$  和  $q_{\max}$  分别为 30 和 40, 转动参数  $b_{CO}$  为 NIST 参考数据库 [15] 给出的  $1.92253 \text{ cm}^{-1}$ . 方程 (12) 的解用分立变量表象 (DVR) 方法, 积分区间  $(6a_0, 20a_0)$ , 格点间隔  $0.035a_0$ .

图 2 给出了 Mg-CO 体系几个较低的振动能级及其波函数的等高线图. 基振动态能量为  $-53.5513 \text{ cm}^{-1}$ , 对应的零点振动能是  $18.66 \text{ cm}^{-1}$ , 其波函数主要分布于全域势阱附近. 第一激发态能级为  $-44.1043 \text{ cm}^{-1}$ , 由波函数的节点结构, 基本可归属为弯曲振动能级, 弯曲振动基频为  $9.447 \text{ cm}^{-1}$ , 但其波函数分布较基态弥散. 第二和第三激发态能级分别为  $-39.5681 \text{ cm}^{-1}$  和  $-31.5991 \text{ cm}^{-1}$ , 它们相应的波函数呈现强的径向-角向耦合, 难以归属为纯的弯曲振动或伸展振动, 而是两者的混合态.

我们计算了 Mg-CO 体系  $J \leq 9$  的振转能级. 在 A 型约化的  $I'$  表示下, 不对称陀螺分子转动 Watson 型哈密顿  $\hat{H}$  表示为

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(B+C)\hat{J}^2 + \left[ A - \frac{1}{2}(B+C) \right] \hat{J}_a^2$$

$$+ (B-C)(\hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2) - \Delta_J \hat{J}^4 - \Delta_{JK} \hat{J}_a^2 \hat{J}^2, \quad (13)$$

式中  $A, B, C$  为分子转动常数,  $\Delta_J, \Delta_{JK}$  等为高阶的离心畸变常数. 对基振动态的转动能级, 按上式得到了相应的光谱常数, 列于表 2. 转动常数  $A > B \approx C$  表明处于基振动态时 Mg-CO 体系可看作一个长近对称陀螺分子. 表 3 进一步预测了体系的微波谱.

表 2 Mg-CO 体系光谱常数预测 (单位:  $\text{cm}^{-1}$ )

$A$	0.213996
$B$	0.054949
$C$	0.052018
$\Delta_J$	0.00000188
$\Delta_{JK}$	-0.00061756

表 3 Mg-CO 体系微波谱预测 (单位:  $\text{cm}^{-1}$ )

$J_{Ka,Kc} - J'_{Ka',Kc'}$	Calculated
1 <sub>01</sub> -0 <sub>00</sub>	0.10693
2 <sub>02</sub> -1 <sub>01</sub>	0.21378
3 <sub>03</sub> -2 <sub>02</sub>	0.32050
4 <sub>04</sub> -3 <sub>03</sub>	0.42701
5 <sub>05</sub> -4 <sub>04</sub>	0.53323
6 <sub>06</sub> -5 <sub>05</sub>	0.63910
7 <sub>07</sub> -6 <sub>06</sub>	0.74453
8 <sub>08</sub> -7 <sub>07</sub>	0.84947
9 <sub>09</sub> -8 <sub>08</sub>	0.95382
2 <sub>12</sub> -1 <sub>11</sub>	0.21331
2 <sub>11</sub> -1 <sub>10</sub>	0.21930
3 <sub>13</sub> -2 <sub>12</sub>	0.31986
3 <sub>12</sub> -2 <sub>11</sub>	0.32882
4 <sub>14</sub> -3 <sub>13</sub>	0.42628
4 <sub>13</sub> -3 <sub>12</sub>	0.43816
5 <sub>15</sub> -4 <sub>14</sub>	0.53253
5 <sub>14</sub> -4 <sub>13</sub>	0.54728
6 <sub>16</sub> -5 <sub>15</sub>	0.63857
6 <sub>15</sub> -5 <sub>14</sub>	0.65611
7 <sub>17</sub> -6 <sub>16</sub>	0.74434
7 <sub>16</sub> -6 <sub>15</sub>	0.76461
8 <sub>18</sub> -7 <sub>17</sub>	0.84981
8 <sub>17</sub> -7 <sub>16</sub>	0.87271

目前尚未见 Mg-CO 体系的光谱实验工作报道, 上述理论结果还有待光谱实验的检验. 但我和别人对其他类似聚合物体系的研究工作均表明 [11-13,16], 基于 CCSD (T) 方法和大基组得到的势能面, 能够给出较精确的光谱预测, 理论预测值与实验值的误差一般在 5% 以内.

## 4 结 论

采用单双迭代包括非迭代三重激发微扰处理的耦合簇理论 CCSD (T) 方法和大的基组, 计算了 Mg-CO 体系的相互作用势. 使用模型势, 将离散的 196 个构型的势能值进行两步非线性最小二乘拟合, 首次得到了该体系解析表达的势能面, 并发现

这个势能面呈现较弱的各向异性, 一个全域极小势阱位于  $R_e = 8.98a_0$  和  $\theta = 119.09^\circ$ , 阱深  $-72.21 \text{ cm}^{-1}$ . 利用该势能面, 通过数值求解体系的哈密顿方程, 对体系的能级结构、光谱常数和微波谱作出了理论预测. 该势能面将用于 Mg 原子和 CO 分子在电场下的冷碰撞动力学研究, 相关工作正在进展中.

- 
- [1] Wu C H, Park J W, Ahmadi P, Will S, Zwierlein M W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 085301
- [2] Dulieu O, Gabbanini C 2009 *Rep. Prog. Phys.* **72** 086401
- [3] Modugno G, Ferrari G, Roati G, Brecha R J, Simoni A, Inguscio M 2001 *Science* **294** 1320
- [4] Tong X, Winney A H, Willitsch S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 143001
- [5] Magno W C, Reinaldo L, Filho C, Cruz F C 2003 *Phys. Rev. A* **67** 043407
- [6] Malossi N, Damkjær S, Hansen P L, Jacobsen L B, Kindt L, Sauge S, Thomsen J W 2005 *Phys. Rev. A* **72** 051403
- [7] Mehlstäubler T E, Moldenhauer K, Riedmann M, Rehbein N, Friebe J, Rasel E M, Ertmer W 2008 *Phys. Rev. A* **77** 021402
- [8] Blokland J H, Riedel J, Putzke S, Sartakov B G, Groenenboom G C, Meijer G 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 114201
- [9] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schütz M, and others, MOLPRO, version 2006. 1, a package of *ab initio* programs, see <http://www.molpro.net>
- [10] Bukowski R, Sadlej J, Jeziorski B, Jankowski P, Szalewicz K, Kucharski S A, Williams H L, Rice B M 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 3785
- [11] Feng E Y, Wang Z Q, Gong M Y, Cui Z F 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 174301
- [12] Feng E Y, Sun C Y, Yu C H, Shao X, Huang W Y 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 124301
- [13] Chen R, Zhu H 2008 *J. Theor. Comput. Chem.* **7** 1093
- [14] Feng E Y, Huang W Y, Cui Z F, Zhang W J 2005 *J. Mol. Struct. : THEOCHEM* **724** 195
- [15] Standard Reference Database is available from <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [16] Lei J P, Xiao M Y, Zhou Y Z, Xie D Q 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 214307

# Potential energy surface and spectra prediction for the Mg-CO complex\*

Han Yu-Long Li Zhen Wang Jiang-Hong Feng Er-Yin<sup>†</sup> Huang Wu-Ying

(College of Physics and Electronic Information, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China)

(Received 24 November 2012; revised manuscript received 22 December 2012)

## Abstract

The interaction potential energy of Mg-CO complex was calculated by employing *ab initio* method in the single and double excitation coupled-cluster theory with noniterative treatment of triple excitations [CCSD (T)] and large basis sets. The potential energy surface expressed by an analytical function was obtained for the first time as far as we know. A single global minimum occurs at  $R_e = 8.98a_0$  and  $\theta_e = 119.09^\circ$  at an energy of  $-72.21 \text{ cm}^{-1}$ , and the potential energy surface has a weak anisotropy. Based on the potential, the rovibrational energy level structure of the Mg-CO complex was investigated. The microwave transition frequencies and spectroscopic parameters for the Mg-CO complex were theoretically predicted.

**Keywords:** Mg-CO complex, potential energy surface, spectrum

**PACS:** 31.15.A-, 31.50.-x, 33.15.Mt

**DOI:** 10.7498/aps.62.093101

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874001), and the Natural Science Foundation of Anhui Province (Grant No. 1208085MA08).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: fengbf@mail.ahnu.edu.cn