

双原子离子振动光谱与离解能的研究*

樊群超^{1)†} 冯 灏¹⁾ 孙卫国¹⁾²⁾

1) 西华大学物理与化学学院, 成都 610039)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2009 年 3 月 10 日收到, 2009 年 4 月 4 日收到修改稿)

结合代数方法(AM)和最近建立的计算精确的分子离解能的新解析表达式,进一步研究了部分双原子离子电子态的完全振动能谱和离解能,获得了与实验值符合非常好的理论结果.研究表明,AM方法和新解析式相结合的理论方法同样也适用于双原子离子体系,该方法在理论上提供了获得双原子离子精确的振动光谱和离解能的物理新方法.

关键词:代数方法,新解析式,振动能级,离解能

PACC:3310,3520P

1. 引 言

分子的振动能级,特别是精确的高振动激发能级,为发展新的分子激光器、为探索新的化学激光体系、改进化学激光器性能提供了重要信息^[1].几十年来,人们对很多双原子分子体系的振动能级作了大量的理论和实验研究,取得了很大进展.然而由于实验条件和技术的限制,对分子基态和部分激发态的低振动能级的研究较多,对分子的高振动能级特别是接近分子离解极限的高振动能级的研究还很有限.因此对双原子分子体系的完全振动能谱的研究仍然具有非常重要的意义^[2].分子离解能是分子势能函数、原子分子反应动力学、分子散射和天体物理等学科中一个非常重要的物理量^[2].当用光谱数据研究长程原子间的相互作用势时,精确的离解能通常也是一个很重要的物理参数^[3].此外,由于双原子分子及其离子可以参与组建大分子,所以,双原子分子离解能也是研究多原子分子结构的基础物理量之一.

由于双原子离子的光谱信息往往与双原子分子混杂在一起,这使人们很容易将双原子分子离子的光谱信息错误地判断成双原子分子的光谱信息.所以与获取双原子分子的光谱信息相比,要获取精确的光谱谱线结构也更困难.获取双原子分子离子的

精确光谱信息,对实验装置及仪器的精确度便提出了更高的要求.如果要通过求解薛定谔(Schrödinger)方程来获得双原子分子离子的精确振动能级,则必须正确构造双原子分子离子的体系势能;由于带电荷,所以双原子分子离子的势能比双原子分子的势能多了离子相互作用势,因此要找到能够精确描述双原子分子离子势能的表达式往往比双原子分子更困难.所以到目前为止,关于双原子分子离子的精确振动光谱常数和完全振动能谱的精确数值报道较少.然而,对于 BeH^+ , CO^+ , O_2^+ , F_2^+ 和 Li_2^+ 等重要的双原子离子,人们基于不同的研究目的,又非常需要它们的精确振动光谱常数和完全振动能谱^[4-9].

本文应用代数方法(AM)^[10,11],从已知部分精确的实验能级或量子理论振动能级出发,通过严格求解振动能级的代数方程,避开了繁琐的势能函数和薛定谔方程求解过程,获得了 $\text{BeH}^+ - X^1\Sigma^+$, $\text{CO}^+ - X^2\Sigma^+$, $\text{O}_2^+ - A^2\Pi_u$, $\text{F}_2^+ - X^2\Pi_g$ 和 $\text{Li}_2^+ - X^2\Sigma_g^+$ 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 Sun 等最近建立的计算精确的分子离解能的新解析表达式^[12,13],计算了以上 5 个电子态的理论离解能 D_e ,获得了十分精确的结果.

第 2 部分描述了孙卫国等建立的求解离解能的新解析式和 AM 方法的理论推导.第 3 部分应用 AM 方法和离解能新公式研究了一批双原子离子体系电

* 国家自然科学基金(批准号:10774105)和教育部科学基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: fanqunchao@sina.com

子态的精确振动光谱常数、相应的完全振动能谱和离解能.第4部分对本文进行了总结.

2. 理论与方法

在前一部分的工作中,我们总结了 LeRoy 和 Bernstein 研究分子离解能的理论工作^[14],且给出了计算分子离解能的 LB 公式

$$D_e = E_v + \frac{1}{2} \left(\frac{n+2}{2n} \right) [E_{v+1} - E_{v-1}] \times (\pi \hbar)^{-1} \left(\frac{1}{2} \mu C_2 \right)^{1/2}, \quad (1)$$

并用该式对 N_2 分子部分电子态的离解能进行了研究^[14].这一工作没有采用数值拟合而直接使用分子参数 n 和 C_2 的已知值.然而,绝大多数分子电子态的分子参数 n 和 C_2 是未知的,所以该表达式难以推广.于是,在 LB 公式的基础上,我们最近建立了一个不需要使用任何数值拟合和分子参数的计算体系离解能的新公式^[12,13]

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

式中

$$\Delta E_{v_{\text{max}} \nu_{\text{max}}-1} = E_{v_{\text{max}}} - E_{v_{\text{max}}-1},$$

$$\Delta E_{v_{\text{max}} \nu_{\text{max}}-2} = E_{v_{\text{max}}} - E_{v_{\text{max}}-2}.$$

对于一个稳定的双原子分子或离子电子态,该表达式只是该电子态的最高三个振动能级的函数,如果已知其三个正确的最高振动能级 $E_{v_{\text{max}}}$, $E_{v_{\text{max}}-1}$ 和 $E_{v_{\text{max}}-2}$, 则可以根据该式来计算正确的分子离解能 D_e^{cal} .因在对(2)式的推导过程中忽略了一个很小量,因此利用(2)式计算得到的离解能 D_e^{cal} 始终应比正确的实验离解能 D_e^{expt} 差一个很小量,即

$$D_e^{\text{cal}} < D_e^{\text{expt}}. \quad (3)$$

若(3)式不满足,则说明用于计算离解能 D_e^{cal} 的三个最高振动能级含有不可忽略的误差.由于(2)式要求使用三个精确的最高振动能级,所以(2)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物理判据.

对于稳定的双原子分子电子态,为了获得其精确的完全振动能谱, Sun 等^[10,11]基于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

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

虽然双原子分子离子 XY^+ 与双原子分子在势能函数 $V(R)$ 的具体形式上有差别^[15],然而在对(4)式的推导过程中并未涉及到势能函数 $V(R)$ 的具体形式,所以双原子分子离子的非相对论核运动振动能级的解析展开表达式仍可用(4)式来表示.代数方法^[10,11](AM)的基本出发点是将(4)式改写成矩阵形式,即

$$AX = E, \quad (5)$$

其中振动光谱常数的向量矩阵 X 和振动能量矩阵 E 分别表示为

$$X = \begin{pmatrix} \omega_0 \\ \omega'_e \\ -\omega_e x_e \\ \omega_e y_e \\ \omega_e r_e \end{pmatrix}, \quad E = \begin{pmatrix} E_v \\ E_{v+i} \\ E_{v+j} \\ E_{v+s} \end{pmatrix}, \quad v = 0, 1, 2, \dots, \quad (6)$$

A 是 8×8 的系数矩阵,其矩阵元的形式为 $A_{vk} = \left(v + \frac{1}{2} \right)^k$, $k = 0, 1, 2, 3, \dots, 7$. 在振动光谱常数的向量矩阵 X 中, $\omega'_e = \omega_e + \omega_0$.

由于现代实验技术和量子理论往往难以获得双原子分子高振动激发态尤其是接近离解极限区域的振动能级,而总可以获得绝大多数双原子分子电子态的部分精确的低阶振动能级子集合 $[E_v]$.对于某一给定的电子态,若已知 m 个精确的振动能级子集合 $[E_v]$,便可从 m 个已知能级中遴选出 8 个振动能级来构成振动能量矩阵 E ,一共有 $N = C_m^8$ 种选法.然后通过标准的代数方法,不使用任何数学近似和物理模型,严格求解代数方程(5)式,求出振动光谱常数的向量矩阵 X .求解该方程 N 次,将得到的 N 组振动光谱常数 $\{\omega_0, \omega_e + \omega_0, -\omega_e x_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e, \omega_e t_e, \omega_e s_e, \omega_e r_e\}$ 分别代入(4)式中,便可得到体系的 N 组振动能谱 $\{E_v\}$.其中总有一组光谱常数能最好地满足以下物理判据:

$$\left. \frac{dE_v}{dv} \right|_{v=v_{\max}} = 0, \quad (7)$$

$$\Delta E(e, c) = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{v=0}^{m-1} |E_{v, \text{exp}} - E_{v, \text{cal}}|^2} \rightarrow 0 \quad (8)$$

$$\Delta E_{v_{\max}^{\nu_{\max}-1}} = E_{v_{\max}} - E_{v_{\max}-1} \rightarrow \text{足够小}, \quad (9)$$

$$D_e^{\text{exp}} - E_{v_{\max}} \rightarrow \text{足够小}, \quad (10)$$

$$E_{v_{\max}} < D_e^{\text{cal}} < D_e^{\text{exp}}, \quad (11)$$

$$D_e^{\text{cal}} \cong E_{v_{\max}} + \frac{\Delta E_{v_{\max}^{\nu_{\max}-1}}^2}{\Delta E_{v_{\max}^{\nu_{\max}-2}} - \Delta E_{v_{\max}^{\nu_{\max}-1}}}. \quad (12)$$

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 $\{E_v\}$.以上即为孙卫国等最近建立的代数方法(AM).它采用将有限的精确实验振动能级

与严格的理论计算相结合的方法,不用任何数学近似和物理模型,通过严格求解代数方程和使用正确的物理判据从理论上获得双原子分子电子态的完全振动能谱.

3. 应用与讨论

本文应用 AM 方法分别计算了 $\text{BeH}^+ - X^1\Sigma^+$, $\text{CO}^+ - X^2\Sigma^+$, $\text{O}_2^+ - A^2\Pi_u$, $\text{F}_2^+ - X^2\Pi_g$ 和 $\text{Li}_2^+ - X^2\Sigma_g^+$ 等 5 个双原子离子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(2)式分别获得了它们的离解能 D_e^{cal} .表 1 列出了本文和文献给出的这些电子态的振动光谱常数,表 2 分别给出这些电子态的实验振动能谱和离解能以及我们从理论上计算得到的 AM 数据.

表 1 用 AM 方法和从文献中分别得到的部分双原子离子体系的振动光谱常数(所有量均以 cm^{-1} 为单位)

电子态		ω_0	ω_{e0}	ω'_e	$\omega_e x_e$	$10^2 \omega_e y_e$	$10^3 \omega_e z_e$	$10^4 \omega_e t_e$	$10^5 \omega_e s_e$	$10^{10} \omega_e r_e$
$\text{F}_2^+ - X^2\Pi_g$	AM	-0.218974	15.593967	1088.894017	8.891354	-4.571418	8.383869	-6.530651	2.280705	-2890.627816
	文献[16]			1088.90	8.96					
$\text{O}_2^+ - A^2\Pi_u$	AM	0.177826	0.512358	898.762301	13.639999	0.966998	-3.359792	4.296727	-1.819780	2159.436628
	文献[17]			898.25	13.573					
$\text{BeH}^+ - X^1\Sigma^+$	AM	0.804125	-1.782949	2219.916980	39.604013	-18.982085	1.619065	-4.065573	-1.081074	6889.329655
	文献[17]			2221.7	39.79					
$\text{Li}_2^+ - X^2\Sigma_g^+$	AM	0.936431	-0.938684	262.821311	1.377690	-2.185801	1.053078	-0.220786	0.020462	-7.223862
	文献[18]			263.76	1.646					
$\text{CO}^+ - X^2\Sigma^+$	AM	0.060234	-0.121836	2214.118151	15.114133	-0.659281	0.343076	-0.321043	0.128108	-203.001423
	文献[17]			2214.24	15.164					

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

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($\omega_0, \omega_{e0}, \omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e, \omega_e t_e, \omega_e s_e, \omega_e r_e$).从表 1 中可以看到,由 AM 方法得到的谐振常数 ω_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 得到的非谐振常数 $\omega_e x_e$ 与文献值符合得也比较好,但文献还比较缺乏高阶振动光谱常数的数据,因此如果用文献中给出的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,其主要原因之一是文献在使用类似于方程(4)的振动能级展开表达式中截取的项比较少.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 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.

从表 2 中可知,对这些电子态而言,AM 振动光谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ 都不仅能够精确重复已知实验能级或精确的量子理论振动能级($\text{Li}_2^+ - X^2\Sigma_g^+$ 电子态),而且还得到了实验上或量子理论难以得到的正确的高阶振动能级.所有 AM 振动能谱都满足判据条件(7)~(12)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.以 $\text{O}_2^+ - A^2\Pi_u$ 电子态为例, Coxon 等人^[19]观测到了 O_2^+ 离子 $A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$ 电子态跃迁的第二阴极谱带系(second negative band system),并由该谱带系的各条谱线位置,拟合出 $\text{O}_2^+ - A^2\Pi_u$ 电子态的 16 个振动能级,我们以这组能级作为 AM 输入能级,通过求解振动能级的代数方程(4)式,得到了 29 个振动能级,最高振动能级 $E_{v_{\max}}^{\text{AM}} = 28$ 为

表 2 部分双原子离子电子态的 AM 振动能谱和文献发表的振动能量值(能量单位: cm^{-1})

ν	$\text{F}_2^+ - X^2\Pi_g$		ν	$\text{O}_2^+ - A^2\Pi_u$		ν	$\text{BeH}^+ - X^1\Sigma^+$	
	$E_\nu^{\text{exp}}[16]$	E_ν^{AM}		$E_\nu^{\text{exp}}[19]$	E_ν^{AM}		$E_\nu^{\text{exp}}[20]$	E_ν^{AM}
0	542.000	542.0000	0	446.150	446.1500	0	1100.8380	1100.8380
1	1613.000	1613.0000	1	1317.650	1317.6500	1	3240.9350	3240.9350
2	2666.000	2666.0000	2	2161.870	2161.8911	2	5300.1270	5300.1270
3	3702.000	3700.9863	3	2978.860	2978.8600	3	7277.2400	7277.2400
4	4718.000	4718.0000	4	3768.510	3768.5516	4	9171.0020	9171.0018
5	5717.000	5717.1014	5	4530.980	4530.9867	5	10979.9860	10979.9860
6	6699.000	6698.3450	6	5266.220	5266.2200	6	12702.5610	12702.5610
7	7662.000	7661.7649	7	5974.340	5974.3400	7	14336.8460	14336.8460
8	8608.000	8607.3683	8	6655.300	6655.4617	8	15880.6810	15880.6789
9	9535.000	9535.1364	9	7309.910	7309.7133	9	17331.5990	17331.5990
10	10445.000	10445.0300	10	7937.520	7937.2181	10	18686.8070	18686.8473
11	11337.000	11337.0000	11	8538.630	8538.0726	11		19943.3896
12	12211.000	12211.0000	12	9112.470	9112.3211	12		21097.9637
13	13067.000	13067.0000	13	9659.930	9659.9300	13		22147.1562
14	13905.000	13905.0000	14	10180.760	10180.7600	14		23087.5107
15	14725.000	14725.0417	15	10674.540	10674.5400	15		23915.6720
16		15527.2168	16		11140.8419	16		24628.5697
17		16311.6710	17		11579.0584	17		25223.6434
18		17078.6014	18		11988.3843	18		25699.1153
19		17828.2465	19		12367.8029	19		26054.3107
20		18560.8671	20		12716.0785	20		26290.0329
21		19276.7168	21		13031.7552	21		26408.9940
22		19976.0000	22		13313.1646	22		26416.3052
23		20658.8173	23		13558.4426			
24		21325.0952	24		13765.5558			
25		21974.5000	25		13932.3404			
26		22606.3333	26		14056.5525			
27		23219.4091	27		14135.9327			
28		23811.9091	28		14168.2850			
29		24381.2168						
30		24923.7273						
31		25434.6322						
32		25907.6783						
33		26334.8974						
34		26706.3077						
35		27009.5833						
36		27229.6923						
37		27348.5000						
D_e^{exp}	27472.8409*			14195.3520* ^{a)}			26426.6367* ^{b)}	
D_e^{AM}		27412.6285 [#]			14181.4705 [#]			26416.7546 [#]

* 文献中给出的离解能的实验值;# 用 AM 方法获得的三个最高振动能级代入(2)式计算得到的理论离解能;a)来自文献[21];b)来自文献[17].

表 2 续)(能量单位: cm^{-1})

$\text{Li}_2^+ - X^2\Sigma_g^+$			$\text{CO}^+ - X^2\Sigma^+$		
ν	$E_\nu^{\text{SCF-CPP}[18]}$	E_ν^{AM}	ν	$E_\nu^{\text{SCF-CPP}[18]}$	E_ν^{AM}
0	132.00	132.0000	41	8270.00	8270.9799
1	392.00	392.0000	42	8403.00	8403.6667
2	649.00	649.0767	43	8532.00	8532.7726
3	903.00	903.1440	44	8658.00	8658.2372
4	1154.00	1154.1351	45	8780.00	8780.0000
5	1402.00	1402.0000	46	8898.00	8898.0000
6	1646.00	1646.7036	47	9013.00	9012.1764
7	1887.00	1888.2234	48	9124.00	9122.4686
8	2125.00	2126.5483	49	9231.00	9228.8167
9	2360.00	2361.6763	50	9333.00	9331.1617
10	2592.00	2593.6130	51	9432.00	9429.4454
11	2820.00	2822.3705	52	9526.00	9523.6109
12	3046.00	3047.9656	53	9615.00	9613.6026
13	3268.00	3270.4189	54	9701.00	9699.3663
14	3488.00	3489.7534	55	9782.00	9780.8492
15	3704.00	3705.9935	56	9858.00	9858.0000
16	3918.00	3919.1642	57	9929.00	9930.7688
17	4128.00	4129.2903	58		9999.1068
18	4335.00	4336.3951	59		10062.9665
19	4540.00	4540.5006	60		10122.3013
20	4741.00	4741.6261	61		10177.0649
21	4939.00	4939.7881	62		10227.2116
22	5135.00	5135.0000	63		10272.6953
23	5327.00	5327.2713	64		10313.4690
24	5517.00	5516.6076	65		10349.4847
25	5703.00	5703.0105	66		10380.6921
26	5887.00	5886.4771	67		10407.0384
27	6067.00	6067.0000	68		10428.4670
28	6245.00	6244.5675	69		10444.9167
29	6419.00	6419.1633	70		10456.3209
30	6591.00	6590.7667	71		10462.6059
31	6759.00	6759.3526	72		10463.6901
32	6925.00	6924.8917	32		
33	7087.00	7087.3506	33		
34	7246.00	7246.6922
35	7402.00	7402.8756
36	7555.00	7555.8566	47		67985.2622
37	7704.00	7705.5880	48		68222.6652
38	7851.00	7852.0196	49		68348.1158
40	8134.00	8134.7713	50		68350.8533
D_e^{exp}				10464 ^{a)}	
D_e^{AM}					68353.821 ^{b)}
				10463.8771 [#]	68350.9131 [#]

c) 来自文献 [23] b) 来自文献 [17].

$14168.2850 \text{ cm}^{-1}$, 与实验离解能 $D_e^{\text{exp}} (= 14195.3520 \text{ cm}^{-1})$ 的相对百分误差仅为 0.1907% . 所以该电子态的 AM 振动光谱常数及对应的振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ 能够正确反映该体系全部振动量子态的真实振动信息. 进而用新解析式(2)式获得的理论离解能 $D_e^{\text{cal}} (= 14181.4705 \text{ cm}^{-1})$ 与 D_e^{exp} 的相对百分误差为 0.0978% , 完全在不同的实验误差范围之内.

Li_2^+ 是除 H_2^+ 和 H_2 之外的最简单的双原子分子离子, 它一直受到许多实验和理论工作者的关注, 但是 $\text{Li}_2^+ - X^2 \Sigma_g^+$ 电子态的精确振动能级目前还没有实验报道. Schmidt-Mink 等人^[18] 根据量子力学从头计算的自洽场组态相关法 (self-consistent field configuration interaction, SCF-CI), 并利用中心极化势 (core polarization potentials, CPP) 定量地考虑了闭壳层动力学相关效应, 得到了该体系的理论振动能谱 $[E_v^{\text{theo}}]$. 由于基于量子力学从头计算的 SCF-CPP 是以 Born-Oppenheimer 近似为基础, 将电子运动与核运动分开, 并假定核是固定的, 当分子处于高振动能级时, 核运动的动能较大, 电子与核之间的耦合作用将不可忽略, 此时 Born-Oppenheimer 近似不再成立, 因此如果用 SCF-CPP 方法计算高激发振动能级将会产生不可忽略的误差, 所以 Schmidt-Mink 只得到了该电子态的低阶和部分高阶振动能级, 最高振动能级 $E_{v_{\text{max}}=57}^{\text{SCF-CPP}} (= 9929 \text{ cm}^{-1})$ 与体系的实验离解能 $D_e^{\text{exp}} (= 10464 \text{ cm}^{-1})$ ^[17] 还相差较大. 由于量子力学从头计算法是量子力学计算方法中理论上比较可靠的方法, 其精确度比较高, 所以本文以该电子态的 58 个 SCF-CPP 理论能级作为 AM 输入能级, 用 AM 方法得到的该电子态的 AM 振动能谱很好地重复了 SCF-CPP 振动能级, 绝对误差不超过 3 个波数, 并获得了 SCF-CPP 方法未能得到的所有高激发振动能级, 其最高振动能级 $E_{v_{\text{max}}=72}^{\text{AM}} = 10463.6901 \text{ cm}^{-1}$, 与实验离解能

D_e^{exp} 相差 0.3099 个波数.

4. 结 论

代数方法 (AM) 只需要部分精确的已知实验能级, 不使用任何数学近似和物理模型, 通过严格求解正确描述振动能级物理规律的代数方程并使用一组正确的物理判据, 便可获得双原子电子体系的精确的振动光谱常数, 从而获得它们的完全振动能谱. 这些振动能谱不仅正确地重复了相应电子态的已知实验能级, 更重要的是获得了实验上难以得到的包括离解极限附近的所有高阶振动激发态的能级, 从而为那些需要分子高振动激发态的精确能级的研究工作提供了正确的数据. 对很多双原子离子的电子态, 现代量子理论方法往往很难得到它们精确的分子离解能. 实验上获得这些离解能的成本太高, 且往往难度较大. 而我们最近建立的新解析表达式, 不是分子的任何参数的函数, 只是离解极限附近的 3 个最高振动能级的函数. 所以只要使用非常接近分子离解极限的 3 个最高振动能级的精确数据, 该新表达式就能够精确计算分子的离解能. 又因 AM 方法能够获得双原子分子及离子的包括所有高激发振动能级在内的完全振动能谱, AM 就自然产生了 3 个精确的最高振动能级, 于是利用该表达式就可以获得正确的体系离解能. AM 方法和新建立的离解能解析式相结合的理论方法, 为研究双原子分子及离子的完全振动能谱和离解能提供了很有效的、简单经济的方法, 为实验技术难以精确测量的双原子分子或离子体系在理论上提供了一种获得精确的完全振动能谱和分子离解能的物理新方法. 同时该新解析表达式也是检验 AM 方法所使用的实验能级子集是否精确以及任何(实验或理论)完全振动能谱的质量好坏的有效物理工具.

- [1] National Natural Science Foundation Committee 1994 *The Natural Science Academic Development Strategy Investigation Report-Light Physics* (Beijing Science Press) 23 (in Chinese)
- [2] Herzberg G 1953 *Molecular spectra, and molecular structure I. Spectra of diatomic molecules*, Nostrand D Van. 3rd Printing
- [3] Morrison M A, Sun W G 1995 *Computational Methods for Electron-Molecule Collisions*, New York: Plenum, 131-135
- [4] Coxon J A, Foster S C 1982 *J. Mol. Spectrosc.* **93** 117

- [5] Coxon J A, Haley M P 1984 *J. Mol. Spectrosc.* **108** 119
- [6] Schmidt-Mink I, Müller W, Meyer W 1985 *Chem. Phys.* **92** 263
- [7] Coxon J A, Colin R 1997 *J. Mol. Spectrosc.* **181** 215
- [8] Bernheim R A, Gold L P, Tipton T 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 3635
- [9] Haridass C, Prasad C V V, Reddy S P 2000 *J. Mol. Spectrosc.* **199** 180
- [10] Sun W G, Hou S L, Feng H 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 93
- [11] Sun W G, Ren W Y, Hou S L 2005 *Mol. Phys.* **103** 2335

- [12] Sun W G ,Fan Q C ,Ren W Y 2007 *Sci. China Ser. G* **50** 611
 [13] Fan Q C ,Sun W G 2009 *Spectro. Chimica Acta A* **72** 298
 [14] Ren W Y ,Sun W G ,Hou S L 2004 *Sci. China Ser. G* **34** 655
 [15] Liu G Y ,Sun W G ,Feng H 2004 *Sci. China Ser. G* **47** 154
 [16] Cartwright D C ,Hay P 1987 *J. Chem. Phys.* **114** 305
 [17] Huber K P ,Herzberg G 1978 *Molecular Spectra and Molecular Structure , II , Constants of Diatomic Molecules* . New York :Van Nostrand
- [18] Schmidt-Mink I ,Müller W ,Meyer W 1985 *Chem. Phys.* **92** 263
 [19] Coxon J A ,Haley M P 1984 *J. Mol. Spectrosc.* **108** 119
 [20] Coxon J A ,Colin R 1997 *J. Mol. Spectrosc.* **181** 215
 [21] Ruttink P J A ,Van L J H 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 5785
 [22] Viswanathan K S ,Tellinghuisen J 1983 *J. Mol. Spectrosc.* **98** 185
 [23] Bernheim R A ,Gold L P ,Tipton T 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 3635

Studies on the full vibrational spectra and dissociation energies of some diatomic ions^{*}

Fan Qun-Chao^{1)†} Feng Hao¹⁾ Sun Wei-Guo¹⁾²⁾

¹⁾ *School of Physics and Chemistry ,Xihua University ,Chengdu 610039 ,China)*

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

(Received 10 March 2009 ; revised manuscript received 4 April 2009)

Abstract

A parameter-free analytical formula for dissociation energy of diatomic system is suggested recently by Sun *et al.* Together with the algebraic method (AM) which was presented to obtain accurate full vibrational energies for diatomic molecules in their previous work ,the new formula is applied to study the dissociation energies and the full vibrational spectra of some diatomic ions in this work . The results show that the AM vibrational spectra and dissociation energies have excellent agreement with experimental values .

Keywords : algebraic method , parameter-free formula , vibrational energy , dissociation energy

PACC : 3310 , 3520P

^{*} Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No :10774105) and the Science Foundation of Ministry of Education of China .

[†] Corresponding author . E-mail : fanqunchao@sina.com