

氢化物双原子分子势能曲线的能量自洽法研究^{*}

鲁光辉¹⁾ 孙卫国^{1,2)} 冯 灏³⁾

¹⁾ 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

²⁾ 四川大学化学工程学院, 成都 610065)

³⁾ 四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

(2003 年 6 月 24 日收到, 2003 年 9 月 1 日收到修改稿)

使用能量自洽法较系统地研究了部分氢化物及其同位素双原子分子的一些电子基态和激发态的势能: NaH, RbH 分子的 $X^1\Sigma^+$ 态, 同位素分子 HF 和 DF, $H^{35}Cl$ 和 $D^{35}Cl$, 6LiH , 6LiD 和 7LiH 的 $X^1\Sigma^+$ 态, BH 分子的 $a^3\Pi$, $b^3\Sigma^-$ 激发态, CH 分子的 $A^2\Delta$ 激发态和 BeH 分子的 $A^2\Pi$ 激发态. 不仅得到了与基于实验的 Rydberg-Klein-Rees 势能或 Inverted Perturbation Approach 值或 Configuration Interaction 理论数据符合得很好的势能, 而且获得了其他方法不易得到的氢化物及其同位素分子在分子离解区间的可靠长程势能数据.

关键词: 能量自洽, 势能函数, 氢化物

PACC: 3190, 3420

1. 引 言

双原子分子的势能函数是双原子分子电子结构的完全描述. 目前, 随着光化学、分子生物学、天体化学、天体物理、激光物理以及纳米技术的发展, 分子势能函数尤其是双原子分子势能函数的精确研究引起了科学界越来越多的重视^[1-5]. 用简便实用的理论方法构造正确的解析势能函数是研究双原子分子精确势能函数的重要途径, 具有重要的科学意义.

然而, 从历史上最早提出的解析势能函数形式——简谐振子势函数 (simple harmonic oscillator, SHO), 到后来的 Morse 势^[6]、Rydberg 势^[7]、Pseudo-Gaussian (PG) 势^[8], 以及对大多数双原子分子的基态描述较好的 Huxley-Murrell-Sorbie (HMS) 势^[9,10] 等, 多是在平衡位置附近有较好的结果, 而对远程区域较难有正确的描述, 尤其是对分子的激发态系统偏差较大. Sun 在建立能量自洽法 (energy consistent method, ECM)^[11] 的基础上, 和 Feng 一起提出了一种更为精确的解析势能函数——ECM 势^[12,13], 并用其研究了许多双原子分子的电子基态和激发态^[1,12-16], 获得了分子全程行为的准确描述, 尤其是在实验方法和量子力学理论较难精确研究的分子渐

近区以及离解区, ECM 势也能给出正确的描述.

氢化物分子及其势能函数在科学研究和科技应用中具有重要的意义. 近年来, 人们对氢化物的研究及应用正日益深入, 例如, 新型氢化物电极材料的应用基础研究活跃, 前景广阔; 在环境、食品、医学研究等领域广泛采用氢化物发生-原子光谱法, 通过光谱分析来确定待测元素及其含量等. 因而深入研究氢化物及其同位素的结构与性质仍很重要. 对很多重要的氢化物及其同位素分子的电子态, 人们仍然较难得到其正确的完全振动势能. 本文将 ECM 方法运用于一些氢化物双原子分子的电子基态和激发态: NaH, RbH 分子的 $X^1\Sigma^+$ 态, 同位素分子 HF 和 DF, $H^{35}Cl$ 和 $D^{35}Cl$, 6LiH , 6LiD 和 7LiH 的 $X^1\Sigma^+$ 态, BH 分子的 $a^3\Pi$, $b^3\Sigma^-$ 态, CH 分子的 $A^2\Delta$ 态和 BeH 分子的 $A^2\Pi$ 态. 得到的结果与以实验为基础的 Rydberg-Klein-Rees (RKR) 值或 Inverted Perturbation Approach (IPA) 值或理论计算的 Configuration Interaction (CI) 值相比较, 得到了比 HMS 势和 Morse 势更好的势能, 表明了 ECM 势能可以广泛地正确描述包括同位素分子在内的大多数双原子分子体系, 同时也为深入研究氢化物及其同位素双原子分子的光谱性质等提供

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10074048) 和教育部科学基金资助的课题.

了可靠的势能数据.

2. ECM 势能函数与能量自洽法

ECM 势能函数是 Sun 和 Feng 将 HMS 势^[9, 40]进行修正所得的 MHMS 势^[12]的基础上加上一项改进分子长程势能性质的修正项 $\Lambda(R) \delta V(R)$ 后所提出的一种新解析势能函数——ECM 势能函数^[12, 43], 即 $V_{\text{ECM}}(R)$,

$$V(R) = V_{\text{ECM}}(R) = V_{\text{MHMS}}(R) + \Lambda(R) \delta V(R), \quad (1)$$

式中 $\Lambda(R) \delta V(R)$ 为分子势能长程行为修正项, $\Lambda(R)$ 为势能变分函数, $\delta V(R)$ 为势能差, 定义为

$$\delta V(R) = V_{\text{MHMS}}(R) - V_{\text{M}}(R), \quad (2)$$

其中 $V_{\text{M}}(R)$ 是 Morse 势

$$V_{\text{M}}(R) = D_e (e^{-2\beta\rho} - 2e^{-\beta\rho}), \quad (3)$$

Morse 参数 β 为

$$\beta = (f_2/2D_e)^{1/2}. \quad (4)$$

为了使 ECM 势能函数能正确地描述大多数双原子分子的电子基态和激发态, Sun 和 Feng 将势能变分函数 $\Lambda(R)$ 选择为^[12]

$$\Lambda(R) = \lambda \frac{\rho}{R} (1 - e^{-\lambda^2 \rho/R_e}), \quad (5)$$

其中 λ 是一个变分可调参数 (λ 值由下述的能量自洽法来确定). 由变分法确定的势能修正项 $\Lambda(R) \delta V(R)$ 使得 ECM 势对分子的长程区行为有精确的描述. 将 (2) 式代入 (1) 式, 即得到 Sun 和 Feng 提出的 ECM 解析势能函数的完全表达式^[12, 43]

$$V_{\text{ECM}}(R) = [\Lambda(R) + 1] V_{\text{MHMS}}(R) - \Lambda(R) V_{\text{M}}(R), \quad (6)$$

式中经改进后的 $V_{\text{MHMS}}(R)$ 势与 HMS 势具有形式上—样的表达式,

$$V_{\text{MHMS}}(R) = -D_e (1 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3) e^{-a_1 \rho}. \quad (7)$$

以上各式中 $\rho = (R - R_e)$, R 为分子核间距, R_e 为平衡核间距, D_e 为分子离解能, 势能展开系数 a_n 的求解表达式与 HMS 势^[10]所定义的相同,

$$D_e a_1^4 - 6f_2 a_1^2 - 4f_3 a_1 - f_4 = 0. \quad (8)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} a_1^2 - \frac{f_2}{2D_e}, \quad (9)$$

$$a_3 = a_1 a_2 - \frac{1}{3} a_1^3 - \frac{f_3}{6D_e}. \quad (10)$$

在 HMS 势中, 振动力常数 (f_2, f_3, f_4) 采用 Dunham 的

近似表达式^[10]. 但在 ECM 方法中, 求解势能展开系数 a_n 所用的振动力常数 f_n 是通过二阶微扰理论推导得出的新表达式^[12],

$$\begin{aligned} & \frac{1675f_3^2}{48\mu\omega_e^2} - 12R_e(\mu\omega_e R_e)^2 f_3 - 36\mu^3 \omega_e^4 R_e^2 \\ & - 24R_e(\mu\omega_e R_e)^2 \alpha_e - 335\mu^2 \omega_e^2 \omega_e \chi_e = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

$$f_4 = \frac{5f_3^2}{3\mu\omega_e^2} - 16\mu^2 \omega_e^2 \omega_e \chi_e. \quad (12)$$

二阶力常数 f_2 仍采用谐振子模型, 即

$$f_2 = \mu\omega_e^2. \quad (13)$$

(8)–(13) 式所定义的 ECM 势中修正后的 MHMS 势与通常的 HMS 势是不同的.

作为一种解析势能函数, ECM 势具有稳定的双原子分子理想势能函数应满足的主要物理特性^[12]. ECM 势能可通过能量自洽法 (ECM) 求得. ECM 变分方法通过调节 ECM 势函数中的唯一变分参数 λ 来改变势能函数的长程行为, 使得求解核运动的径向 Schrödinger 方程 (RSE) 得到的振动能级收敛于体系“真实”的振动能级. 其基本步骤如下^[12, 43]:

1) 将分子的离解能 D_e , 平衡核间距 R_e , 分子约化质量 μ 以及分子的振转光谱常数 $\omega_e, \omega_e \chi_e, \alpha_e$ 等代入方程 (11)–(13) 式, 解出力常数 (f_2, f_3, f_4) 并代入方程 (8)–(10) 式, 求得势能展开系数 (a_1, a_2, a_3).

2) 给定函数 $\Lambda(R)$ 中势能变分参数 λ 一个初始变分值, 并将常数 ($D_e, R_e, \omega_e, \omega_e \chi_e, \alpha_e, \mu$) 和势能基本量 ($\beta, a_1, a_2, a_3, \lambda$) 代入 (3)–(7) 式就确定了 ECM 势能函数 $V_{\text{ECM}}(R)$.

3) 将计算得出的势能函数 $V_{\text{ECM}}(R)$ 代入核运动的径向 Schrödinger 方程, 并运用重归一化的 Numerov 数值方法求解出一组振动能级 ϵ_v 和能级差 $\Delta G_v = \epsilon_v - \epsilon_{v-1}$.

4) 将计算得出的振动能级差 ΔG_v 与体系的真实振动能级差 $\Delta G'_v$ 比较, 如果达不到收敛精度, 则调整变分参数 λ 的值, 重新执行以上步骤, 直到体系振动能级达到收敛标准为止.

通过上述能量自洽法, 就确定了一个双原子分子电子状态的 ECM 势能函数. 在 ECM 方法中, 比较分子振动能级差时所用到的“真实振动能级”可以是实验数值, 也可以是用一组精确光谱常数算得的振动能级或是用精确的量子力学方法计算得出的理论振动能级.

3. ECM 方法对氢化物双原子分子的应用

我们较系统地将 ECM 理论方法运用于研究部分氢化物及其同位素双原子分子化合物的一些电子基态和激发态的振动势能:NaH, RbH 分子的 $X^1\Sigma^+$ 态, 同位素分子 HF, DF, $H^{35}\text{Cl}$, $D^{35}\text{Cl}$, ${}^6\text{LiH}$, ${}^6\text{LiD}$, ${}^7\text{LiH}$ 的 $X^1\Sigma^+$ 态, BH 分子的 $a^3\Pi$, $b^3\Sigma^-$ 态, CH 分子的 $A^2\Delta$ 态和 BeH 分子的 $A^2\Pi$ 激发态等 13 个分子电子态, 均获得了令人满意的结果. 文中计算所用到的“真实能级”来自相应文献的 RKR 数据^[18-22, 26, 28-30, 34], 表 1 列出了各分子电子态的分子离解能 D_e , 平衡核间距 R_e , 以及分子的振转光谱常数 ω_e , $\omega_e\chi_e$, α_e ; 表 2 则列出了用 ECM 方法计算得出的力常数(f_2, f_3, f_4), 势能展开系数(a_1, a_2, a_3)

以及变分参数 λ . 计算所用的单位均采用原子单位 ($E_h = 219474.63067\text{cm}^{-1}$, $a_0 = 0.0529177249\text{nm}$).

我们将本文计算的 13 个分子电子态中的 4 个: $H^{35}\text{Cl}$, ${}^6\text{LiH}$, NaH 的 $X^1\Sigma^+$ 态和 BH 的 $a^3\Pi$ 激发态的势能曲线分别示于图 1—图 4 中, 并将 ECM 势与 RKR 势、HMS 势和 Morse 势进行了比较. 计算中作为能级比较标准的“真实能级”均为各相应文献发表的 RKR 值. 4 个图中的势能曲线明显地表明了一个共同之处: HMS 势和 Morse 势在各电子态的平衡位置附近都有很好的描述, 与 RKR, IPA, 量子力学 CI 数据符合得较好, 但他们在远离平衡位置的区域就有了不同程度的偏差, 尤其是在分子的渐近区和离解区, 偏差较大, 甚至很大. 而 ECM 势在各分子的全程区域都很好符合 RKR 值、IPA 值或 CI 值, 尤其是在分子渐近区和离解区, ECM 势的行为在定量上都远比 HMS 势和 Morse 势更好.

表 1 部分氢化物双原子分子电子态的分子常量

态	R_e/a_0	D_e/E_h	ω_e/F_h	$\omega_e\chi_e/E_h$	α_e/E_h	文献
HF- $X^1\Sigma^+$	1.7326	2.249918×10^{-1}	1.885557×10^{-2}	4.095234×10^{-4}	3.635955×10^{-6}	[17, 18]
DF- $X^1\Sigma^+$	1.7327	$2.250060 \times 10^{-1*}$	1.366077×10^{-2}	2.085025×10^{-4}	1.374646×10^{-6}	[17, 18]
$H^{35}\text{Cl}$ - $X^1\Sigma^+$	2.4086	$1.696916 \times 10^{-1*}$	1.362775×10^{-2}	2.406593×10^{-4}	1.399620×10^{-6}	[17]
$D^{35}\text{Cl}$ - $X^1\Sigma^+$	2.4086	$1.696865 \times 10^{-1*}$	9.774082×10^{-3}	1.238526×10^{-4}	5.161918×10^{-7}	[17]
${}^6\text{LiH}$ - $X^1\Sigma^+$	3.0152	9.243756×10^{-2}	6.468560×10^{-3}	1.054990×10^{-4}	1.011721×10^{-6}	[23]
${}^6\text{LiD}$ - $X^1\Sigma^+$	3.0147	9.246400×10^{-2}	4.895353×10^{-3}	6.232634×10^{-5}	4.421650×10^{-7}	[23]
${}^7\text{LiH}$ - $X^1\Sigma^+$	3.0152	9.243756×10^{-2}	6.402006×10^{-3}	1.033393×10^{-4}	9.808104×10^{-7}	[23]
NaH- $X^1\Sigma^+$	3.5660	7.244570×10^{-2}	5.338927×10^{-3}	8.895570×10^{-5}	6.246324×10^{-7}	[26]
RbH- $X^1\Sigma^+$	4.4736	6.643137×10^{-2}	4.269763×10^{-3}	6.505399×10^{-5}	3.221785×10^{-7}	[26]
BH- $a^3\Pi$	2.2488	8.770945×10^{-2}	1.196100×10^{-2}	2.541706×10^{-4}	1.893659×10^{-6}	[29]
BH- $b^3\Sigma^-$	2.2984	9.550079×10^{-2}	1.110879×10^{-2}	2.531591×10^{-4}	1.963188×10^{-6}	[29]
CH- $A^2\Delta$	2.0846	7.349805×10^{-2}	1.327761×10^{-2}	3.708866×10^{-4}	2.895095×10^{-6}	[30, 31]
BeH- $A^2\Pi$	2.5190	8.334679×10^{-2}	9.522527×10^{-3}	1.884678×10^{-4}	1.493321×10^{-6}	[32, 33]

* : D_e 由公式 $D_e = D_0 + E(0)$ 计算得出, 其中 $E(0)$ 是零点振动能, 取自相应文献的 RKR 能级的零点能.

图 1 给出了 $H^{35}\text{Cl}$ 电子基态 $X^1\Sigma^+$ 的势能曲线. 在 $3.5a_0 < R < 8.0a_0$ 的区域, Morse 势(.....)距离 RKR^[20]势(ooo)的偏差很大, 在 $4.0a_0 < R < 7.0a_0$ 区域, HMS 势(- -)的偏差也较大; 而 ECM 势(——)则在整个分子区域都与 RKR 数值符合得很好, 而且还能给出在离解区域 RKR 方法所缺乏的可靠势能数据. 图 2 是 ${}^6\text{LiH}$ 分子的电子基态 $X^1\Sigma^+$ 的势能曲线. 图中 HMS 势(- -)和 Morse(.....)势与 RKR^[21]值(ooo)和 IPA^[23]值(▼▼)在平衡位置附近都符合得比较好, 但在缺少 RKR 值的区域(即 $5.5a_0 < R <$

$11.0a_0$), 它们与 IPA 值有较大的偏差. 我们的 ECM 势(——)却很好地符合 RKR 值和 IPA 值, 正确地描述了该电子基态势能的全程行为.

图 3 给出了 NaH 分子电子基态 $X^1\Sigma^+$ 的势能曲线. 在小图中的 $6.0a_0 < R < 12.0a_0$ 区域, 只有 ECM 势(——)较好地符合了 RKR^[25, 26]值(*与o)和组态相互作用(CI)^[24, 27]值(▼△). 而 HMS 势(- -), Morse 势(.....)都有较大的偏差. 尤其是 Morse 势, 偏差很大. 此外, 在紧邻平衡位置附近, CI^[24]值较 RKR 数值有明显偏差. 图 4 是 BH 分子电子激发态

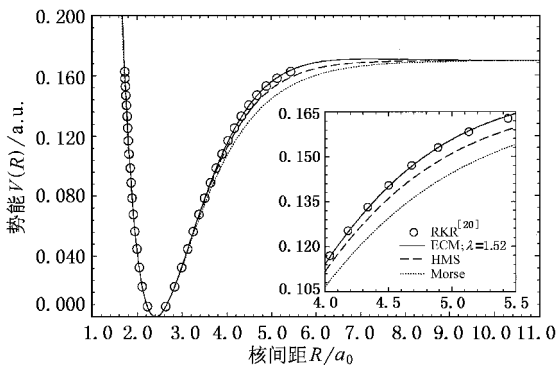


图1 H^{35}Cl 分子电子基态 $X^1\Sigma^+$ 的势能曲线。“o-o”为 RKR 势^[20]；“.....”为 Morse 势；“- -”为 HMS 势；“—”为 ECM 势，变分参数 $\lambda = 1.52$

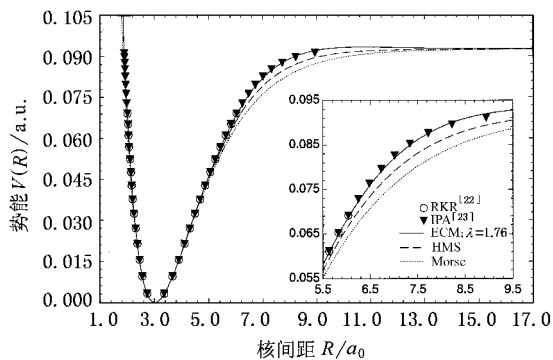


图2 ^6LiH 分子电子基态 $X^1\Sigma^+$ 的势能曲线。“o-o”为 RKR 势^[22]；“▼”为 IPA 势^[23]；“.....”为 Morse 势；“- -”为 HMS 势；“—”为 ECM 势，变分参数 $\lambda = 1.76$

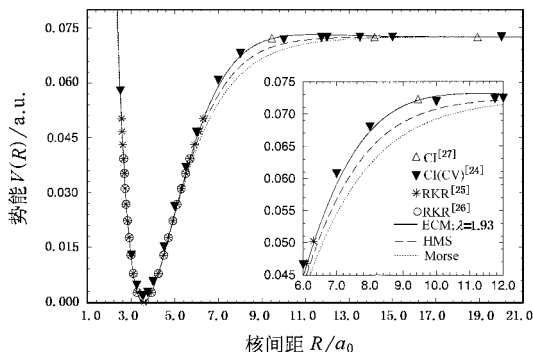


图3 NaH 分子电子基态 $X^1\Sigma^+$ 的势能曲线。“* - *”和“o-o”为 RKR 势^[25, 26]；“▼”与“△”为 Cl 数据^[24, 27]；“.....”为 Morse 势；“- -”为 HMS 势；“—”为 ECM 势，变分参数 $\lambda = 1.93$

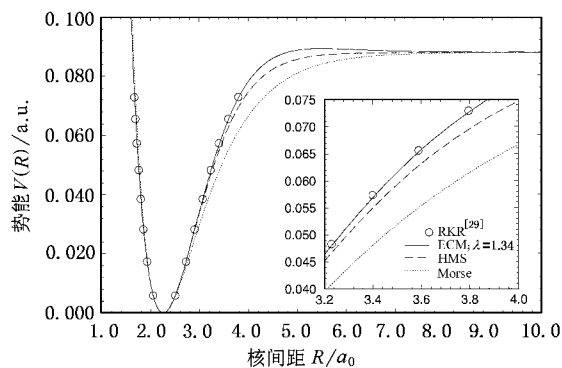


图4 BH 分子电子激发态 $a^3\Pi$ 的势能曲线。“o-o”为 RKR 势^[29]；“.....”为 Morse 势；“- -”为 HMS 势；“—”为 ECM 势，变分参数 $\lambda = 1.34$

$< R < 4.0a_0$ 的重要渐近区间与 RKR 势能的偏差也很明显. 只有 ECM 势能(—)与所有 RKR 值都符合得很好.

4. 结 论

近年来, 氢化物及其同位素分子的研究备受关注, 尤其是研究同位素分子的结构与性质已成为若干学科的一个重要课题. 本文运用 ECM 方法较系统地研究了部分氢化物双原子分子的一些电子态, 以及同位素分子 HF 和 DF , H^{35}Cl 和 D^{35}Cl , ^6LiH , ^6LiD 和 ^7LiH 的 $X^1\Sigma^+$ 态, 均取得了令人满意的结果.

广泛使用的 HMS 势、Morse 势等经验解析势多在分子平衡位置附近对很多分子电子态的势能有较好的描述, 但在远离平衡位置的分子渐近区及离解区, 由于这些势函数本身的物理局限使得它们不能很好地描述此区域的势能行为, 从而致使了不同程度的误差, 很难精确描述分子离解全程各个阶段的分子势能结构. ECM 方法通过对分子新解析势能的唯一变分参量 λ 进行变分来研究双原子分子在不同核间距 R 时的分子势能结构, 精确描述分子离解过程的全程势能行为. 本文对一批氢化物及其同位素分子的研究, 表明了 ECM 势是比 HMS 势、Morse 势更好的解析势, 能对包括氢化物及其同位素分子在内的多数双原子分子的分子势能结构有精确的描述. 尤其是在分子的渐近区及离解区, 其变分参数的调节使得 ECM 势能很好地符合 RKR, IPA, 量子力学 Cl 数据, 为进一步深入研究氢化物及其同位素分子的分子势能结构与动力学性质提供了可靠的相关分子数据和势能.

$a^3\Pi$ 的势能曲线. Morse 势(.....)从 $R = 2.8a_0$ 就开始偏离 RKR^[29] 值(ooo), 在 $3.2a_0 < R < 6.5a_0$ 的渐近和离解区间, 偏差尤其大; HMS 势(- -)在 $3.2a_0$

表 2 部分氢化物双原子分子电子态的力常量和势能展开系数

态	$f_2/E_h a_0^{-2}$	$f_3/E_h a_0^{-3}$	$f_4/E_h a_0^{-4}$	a_1/a_0^{-1}	a_2/a_0^{-2}	a_3/a_0^{-3}	λ
HF- $X^1\Sigma^+$	6.2027×10^{-1}	-2.4177	8.6160	2.2277	1.1030	5.6284×10^{-1}	1.81
DF- $X^1\Sigma^+$	6.1950×10^{-1}	-2.4049	8.6998	2.2812	1.2264	6.2061×10^{-1}	1.29
H ³⁵ Cl- $X^1\Sigma^+$	3.3164×10^{-1}	-9.7623×10^{-1}	2.5092	1.9561	9.3606×10^{-1}	2.9486×10^{-1}	1.52
D ³⁵ Cl- $X^1\Sigma^+$	3.3165×10^{-1}	-9.7638×10^{-1}	2.5092	1.9555	9.3477×10^{-1}	2.9431×10^{-1}	1.53
⁶ LiH- $X^1\Sigma^+$	6.5840×10^{-2}	-1.2387×10^{-1}	2.1352×10^{-1}	1.1782	3.3799×10^{-1}	7.6341×10^{-2}	1.76
⁶ LiD- $X^1\Sigma^+$	6.5915×10^{-2}	-1.2467×10^{-1}	2.1219×10^{-1}	1.1502	3.0504×10^{-1}	6.8353×10^{-2}	1.78
⁷ LiH- $X^1\Sigma^+$	6.5840×10^{-2}	-1.2387×10^{-1}	2.1353×10^{-1}	1.1783	3.3802×10^{-1}	7.6353×10^{-2}	1.72
NaH- $X^1\Sigma^+$	5.0168×10^{-2}	-8.9147×10^{-2}	1.3835×10^{-1}	1.1466	3.1110×10^{-1}	5.9321×10^{-2}	1.93
RbH- $X^1\Sigma^+$	3.3101×10^{-2}	-4.9056×10^{-2}	5.8616×10^{-2}	0.87631	1.3483×10^{-1}	1.6913×10^{-2}	2.80
BH- $a^3\Pi$	2.4079×10^{-1}	-6.7209×10^{-1}	1.4783	2.7476	2.4020	9.6264×10^{-1}	1.34
BH- $b^3\Sigma^-$	2.0770×10^{-1}	-5.8217×10^{-1}	1.3036	2.1713	1.2698	3.6094×10^{-1}	0.94
CH- $A^2\Delta$	2.9879×10^{-1}	-1.0266	2.8740	3.3435	3.5567	1.7612	0.95
BeH- $A^2\Pi$	1.4984×10^{-1}	-3.6411×10^{-1}	7.2804×10^{-1}	2.1168	1.3416	4.0622×10^{-1}	1.35

- [1] Li X X, Sun W G and Feng H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 307(in Chinese) 李新喜、孙卫国、冯 灏 2003 物理学报 **52** 307]
- [2] Witek H A, Fedorov D G, Hirao K, Viel A and Widmark P O 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 8396
- [3] Chen L H and Shang R C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2475(in Chinese) 陈林红、尚仁成 2002 物理学报 **51** 2475]
- [4] Borges Jr I, Caridade P J S B and Varandas A J C 2001 *J. Mol. Spectrosc.* **209** 24
- [5] Luo D L, Sun Y, Liu X Y, Jiang G, Meng D Q, Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1896(in Chinese) 罗德礼、孙 颖、刘晓亚、蒋刚、蒙大桥、朱正和 2001 物理学报 **50** 1896]
- [6] Morse P M 1929 *Phys. Rev.* **34** 57
- [7] Rydberg R 1931 *Z. Phys.* **73** 376
- [8] Sage M L 1984 *J. Chem. Phys.* **87** 431
- [9] Murrell J N and Sorbie K S 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **70** 1552
- [10] Huxley P and Murrell J N 1983 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **79** 323
- [11] Sun W G 1997 *Molec. Phys.* **92** 105
- [12] Sun W G and Feng H 1999 *J. Phys. B* **32** 5109
- [13] Feng H, Sun W G and Liu Q N 2000 *J. Mol. Spectrosc.* **204** 80
- [14] Wen J, Sun W G and Feng H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2352(in Chinese) 文 静、孙卫国、冯 灏 2000 物理学报 **49** 2352]
- [15] Wen J, Feng H and Sun W G 2000 *Journal of Shandong Normal University(Natural Science)* **15** 29(in Chinese) 文 静、冯 灏、孙卫国 2000 山东师大学报 **15** 29]
- [16] Liu G Y, Sun W G and Feng H 2003 *Acta Phys. - Chim. Sin.* **19** 293(in Chinese) 刘国跃、孙卫国、冯 灏 2003 物理化学学报 **19** 293]
- [17] Huber K P and Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*(New York : Van Nostrand) 286 288 304 306
- [18] Coxon J A and Hajigeorgiou P G 1990 *J. Mol. Spectrosc.* **142** 254
- [19] Coxon J A and Hajigeorgiou P G 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **133** 45
- [20] Coxon J A and Roychowdhury U K 1985 *Can. J. Phys.* **63** 1485
- [21] Coxon J A and Hajigeorgiou P G 1988 *J. Mol. Spectrosc.* **131** 288
- [22] Pardo A, Camacho J J and Poyato J M L 1986 *Chem. Phys.* **108** 15
- [23] Stwalley W C *et al* 1993 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **22** 87
- [24] Olson R E and Liu B 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 2817
- [25] Zemke W T, Olson R E, Verma K K, Stwalley W C and Liu B 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 356
- [26] Stwalley W C, Zemke W T and Yang S C 1991 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20** 153
- [27] Geum N, Jeung G H, Derevianko A, Côté R and Dalgarno A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 5984
- [28] Hsieh Y K and Yang S C 1980 *J. Mol. Spectrosc.* **83** 311
- [29] Brazier C R 1996 *J. Mol. Spectrosc.* **177** 90
- [30] Zachwieja M 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **170** 285
- [31] Li X and Lee Y P 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 4942
- [32] Focsa C, Firth S, Bernath P F and Colin R 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 5795
- [33] Petsalakis I D, Theodorakopoulos G and Nicolaidis C A 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 7623
- [34] Colin R, Dreze C and Steinhauer M 1983 *Can. J. Phys.* **61** 641

Studies on the potential energy curves of hydride diatomic molecules using energy consistent method^{*}

Lu Guang-Hui¹⁾ Sun Wei-Guo¹⁾²⁾ Feng Hao³⁾

¹⁾*(Institute of Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)*

²⁾*(College of Chemical Engineering , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)*

³⁾*(College of Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)*

(Received 24 June 2003 ; revised manuscript received 1 September 2003)

Abstract

The potential energy curves of some hydride diatomic molecules and their isotope molecules have been studied using the energy consistent method(ECM). Applications of the ECM to the electronic states of HF- $X^1\Sigma^+$, DF- $X^1\Sigma^+$, H³⁵Cl- $X^1\Sigma^+$, D³⁵Cl- $X^1\Sigma^+$, ⁶LiH- $X^1\Sigma^+$, ⁶LiD- $X^1\Sigma^+$, ⁷LiH- $X^1\Sigma^+$, NaH- $X^1\Sigma^+$, RbH- $X^1\Sigma^+$, BH- $a^3\Pi$, BH- $b^3\Sigma^-$, CH- $A^2\Delta$ and BeH- $A^2\Pi$ show that the ECM potentials are in excellent agreement with the experimental based Rydberg – Klein – Rees(RKR)data , the inverted perturbation approach(IPA)data , and the configuration interaction(CI)potentials , and that the ECM can obtain reliable potential energies for hydride molecules in the molecular asymptotic and dissociation region . These long – range potential data may be difficult to have experimentally or quantum mechanically .

Keywords : energy consistent , potential energy , hydride molecule

PACC : 3190 , 3420

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10074048) and by the Science Foundation of Ministry of Education of China .