

Na₂ 分子部分电子态的完全振动能谱 和离解能的精确研究*

任维义¹⁾²⁾ 孙卫国^{1)†}

¹⁾ 四川大学原子分子物理研究所, 化工学院, 成都 610065)

²⁾ 西华师范大学理论物理研究所, 南充 637002)

(2004 年 5 月 9 日收到, 2004 年 6 月 25 日收到修改稿)

对于大多数双原子分子的电子态, 用现代实验方法或精确的量子理论方法往往可以获得含 m 个振动能级的能谱子集合 $\{E_v\}$, 而不易得到包含最高振动能级在内的所有高振动量子态能级的完全振动能谱 $\{E_v\}$. 鉴于 Na₂ 分子电子态的振动能谱和分子离解能 D_e 在实际研究和应用中的重要性, 使用基于微扰理论的代数方法 (AM), 获得了 Na₂ 分子一些电子态的振动光谱常数和完全振动能谱, 使用基于 AM 的代数能量方法 (AEM) 获得了这些电子态的正确离解能. 研究表明: AM 方法能从少数精确的实验能级获得精确的分子振动光谱常数集合和正确的完全振动能谱 $\{E_v\}$, AEM 方法获得的分子离解能比由文献发表的振动光谱常数计算得到的近似离解能值更准确, 对于难以获得分子离解能的那些电子激发态, AEM 方法能给出合理的离解能数据.

关键词: Na₂ 分子, 代数方法, 振动能级, 离解能, 电子激发态

PACC: 3190, 3420

1. 引言

在双原子分子体系中, Na₂ 分子电子态的高阶振动能级 E_v 和离解能 D_e 一直是人们研究分子光谱、分子势能函数和碰撞物理的重要课题. 几十年来, 因 Na₂ 分子具有简单的价电子结构 (外壳层只有两个活动电子) 而成为人们研究的重要客体. 一些理论物理学家、理论化学家和实验物理学家通过对 Na₂ 分子体系基态、部分电子激发态的振动 (转动) 状态、高阶振动 (转动) 能级 E_v 和离解能 D_e 的研究, 使人们能够深入地探索物质微观领域内的许多物理行为^[1-6], 并可获得有关分子反应动力学的一些重要物理量和化学性质^[7,8]. 另外, Na₂ 分子高振动激发态能级 E_v 和离解能 D_e 等数据对研究分子长程相互作用势和分子精确的振动散射也具有重要意义^[9,10].

20 多年来, 国际上对 Na₂ 分子的电子结构、各种电子态的振动能级、势能曲线、光谱性质以及离解

行为等方面都进行了大量的理论和实验研究, 不断取得进展. 到目前为止, 大多数理论研究基本上是使用量子力学 *ab initio* 方法, 例如多组态自洽场理论 (MCSCF)^[11], Hartree-Fock 势和组态相关理论 (HF-Cl)^[12], 壳层耦合-团簇理论 (OSCC)^[13] 和势-中心极化势理论^[14] 等等. 1995 年, Ji 等人^[15] 用 NDE 方法 (near dissociation expansion technique), 采用合理多项式通过拟合实验振动能级对 Na₂ 分子 $1^3\Delta_g$ 态的长程势和离解能进行了深入分析和研究. 4 年后, Liu 等人采用同一方法^[16] 分析和计算了该分子 $1^3\Sigma_g^-$ 态的势能曲线、振动能级、光谱常数和离解能. 为得到较满意的结果, 上述理论工作一般都必须考虑很多组态函数和电子相关效应, 根据经验选择基函数集合和很多变分参数, 再经过繁冗的计算和合理的修正才能达到所要求的收敛度. 实验方面, 对分子电子结构研究的主要实验手段是激光光谱测量技术, Verma^[17], Effantin^[18] 和 Richter^[19] 等课题组曾先后应用激光感生荧光光谱技术研究了 Na₂ 分子一些电子态的振动能级和光谱数据. 然而在大多数情况

* 国家自然科学基金 (批准号: 10074048) 和教育部资助项目资助的课题.

† E-mail: weiguosun@x263.net

下,用实验的方法很难精确测量分子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.因此大多数分子电子态离解能的实验值一般是利用势能曲线的拟合和光谱数据的外推而得到的间接数据.只有少数不依靠任何数据的外推而用较复杂的实验技术直接测量分子基态离解能 D_e 的情形.例如 Jones 等人^[20]于 1996 年成功地应用激光感生荧光光谱技术,使用三种荧光光谱测量了 Na_2 分子基态的离解能,获得了精确的结果.但目前还没有直接测量分子电子激发态离解能的报道.

本文应用研究精确振动能级的代数方法 (AM)^[21]根据有限数目的精确实验振动能级,不需要作繁冗的计算或昂贵的实验测量,也不使用数学拟合和外推以及任何物理模型,通过严格求解振动能谱的代数方程,研究了 Na_2 分子的一系列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为满意的结果.本文介绍代数能量方法 (AEM)应用 AM 和 AEM 研究了 Na_2 分子 10 个电子态的完全振动能谱和分子离解能.

2. AEM

我们曾用二阶微扰理论获得了双原子分子电子态的非相对论核运动的振转能级的高阶展开表达式^[21,22]

$$\begin{aligned}
 E_{vj} = & \omega_0 + (\omega_e + \omega_{e0}) \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^4 \\
 & + \omega_e t_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^5 + \omega_e s_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^6 \\
 & + \omega_e r_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^7 + \dots + \{ (j+1) \} \\
 & \cdot \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right. \\
 & \left. - \sum_{i=3}^7 \eta_{ei} \left(v + \frac{1}{2} \right)^i \right] - \{ (j+1) \}^2 \\
 & \cdot \left[\tilde{D}_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \sum_{k=2}^7 \delta_{ek} \left(v + \frac{1}{2} \right)^k \right] + \dots
 \end{aligned} \quad (1)$$

E_{vj} 为振动量子态 v 的第 j 个振转能级.当忽略转动运动时,上式为

$$E_v = \omega_0 + (\omega_e + \omega_{e0}) \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\begin{aligned}
 & + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^4 \\
 & + \omega_e t_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^5 + \omega_e s_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^6 \\
 & + \omega_e r_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^7 + \dots
 \end{aligned} \quad (2)$$

将此解析理论能级与 Herzberg^[23]的经验振动能级相比较,只有 ω_0 和 ω_{e0} 是新出现的项. ω_0 是对应于 $\left(v + \frac{1}{2} \right)$ 的第零阶振动光谱常数,它与 Dunham 能量表达式^[24]的 Y_{00} 项一致; ω_{e0} 是 $\left(v + \frac{1}{2} \right)$ 的第一阶谐振光谱常数的修正项. ω_0 和 ω_{e0} 都是小量,它们在计算振转能级 E_{vj} 时是很重要的. ω_0 和 ω_{e0} 的解析式为^[21]

$$\begin{aligned}
 \omega_0 = & -\frac{7}{16\omega_e} b_3^2 f_3^2 + \frac{3}{8} b_4 f_4 - \frac{1107}{256\omega_e} b_5^2 f_5^2 \\
 & - \frac{945}{128\omega_e} b_4 b_6 f_4 f_6 - \frac{1155}{128\omega_e} b_3 b_7 f_3 f_7 \\
 & - \frac{180675}{2048\omega_e} b_7^2 f_7^2 - \frac{89775}{512\omega_e} b_6 b_8 f_6 f_8 \\
 & + \frac{315}{128} b_8 f_8,
 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 \omega_{e0} = & -\frac{95}{8\omega_e} b_3 b_5 f_3 f_5 - \frac{67}{16\omega_e} b_4^2 f_4^2 + \frac{25}{8} b_6 f_6 \\
 & - \frac{19277}{256\omega_e} b_6^2 f_6^2 - \frac{22029}{128\omega_e} b_5 b_7 f_5 f_7 \\
 & - \frac{10521}{64\omega_e} b_4 b_8 f_4 f_8 - \frac{5450499}{2084\omega_e} b_8^2 f_8^2.
 \end{aligned} \quad (4)$$

方程 (3) 和 (4) 中的展开系数 b_n 已有确定的简单表达式,振动力常数 f_n 可利用我们建议的势能变分法 (PVM)^[21]获得.

AM^[21]的基本出发点是将正确的微扰振动能级 (2) 式改写成矩阵形式

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

其中,振动光谱常数的向量矩阵 X 和振动能量矩阵 E 分别为

$$X = \begin{pmatrix} \omega_0 \\ \omega'_{e0} \\ -\omega_e x_e \\ \omega_e y_e \\ \omega_e r_e \end{pmatrix}, \quad E = \begin{pmatrix} E_v \\ E_{v+i} \\ E_{v+j} \\ E_{v+s} \end{pmatrix}, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

(6) 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(6)中, $\omega'_e = \omega_e + \omega_0$.

AM 基于这样的物理事实: 对于绝大多数双原子分子的电子态, 现代实验技术总能获得某电子态振动完全能谱 $\{E_v\}$ 中的一部分量子态不太高的振动能级的精确数据, 即可获得 m 个能级的子集合 $[E_v]$. 这些精确实验数据基本上包含了所有重要的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, 电子-核耦合, 核-核耦合, 电磁效应, 相对论效应等等. 因此, 用 AM 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 X , 再将这组常数代入振动能级的正确表达式(2)式, 即可得到某电子态的真实振动完全能谱的一个正确表象 $\{E_v\}$. 所以, 基于精确实验的这个理论振动能级的完全集合 $\{E_v\}$ 不仅能精确地重复已知实验能级子集合 $[E_v]$, 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. 正是这些能级往往是实验上很难得到的. 当应用 AM 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 $[E_v]$ 中选取 N 个小能级组, 每组 8 个能级, 然后解方程(5) N 次, 并获得 N 组振动光谱常数 X'_s .

这 N 组常数中, 总有一组常数 X 能最好地满足下列要求:

$$\Delta E(e, c) = \left[\frac{1}{m} \sum_{v=0}^{m-1} |E_{v, \text{exp}} - E_{v, \text{cal}}|^2 \right]^{1/2} \rightarrow 0, \quad (7)$$

$$\Delta E(v_{\max}, v_{\max} - 1) = E_{v_{\max}} - E_{v_{\max} - 1} \rightarrow \text{尽可能地小}. \quad (8)$$

这组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 $\{E_v\}$.

以上描述了以一组有限的精确实验振动能级为基础, 从理论上求得正确的完全振动能谱 $\{E_v\}$ 的 AM^[21]. 为了在 AM 振动能谱的基础上进一步求得实验误差范围内允许的分子离解能的正确数值, 我们分析了分子离解能的上界如下:

$$E_{v_{\max}} \leq D_e \leq E_{v_{\max}} + \sum_{j=J_{\min}}^{J_{\max}-1} (E_{v_{\max}, j+1} - E_{v_{\max}, j}) \quad (9)$$

或

$$E_{v_{\max}} \leq D_e \leq E_{v_{\max}} + \Delta E(v_{\max}, v_{\max} - 1). \quad (10)$$

(9) 式右边上界中的求和等价于分子最高振动能级 v_{\max} 上所有物理上存在的转动能级之和. 对于很多分子电子态, 该求和常常为零, 即在最高振动态 v_{\max} 没有转动激发态存在 (9) 式变为

$$D_e = E_{v_{\max}}. \quad (11)$$

方程(10)给出了 D_e 的一个稍微大一点的上界. 即便如此, 由(8)式知, 对于许多双原子分子电子态而言 (10) 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 也应当是等于或非常接近于方程(10)中的下界 $E_{v_{\max}}$. 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, 实验上常常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, 我们的经验表明可用

$$D_e^{\text{ap}} \approx \frac{E_{v_{\max}}^{\text{AM}}}{0.99} \quad (12)$$

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 $E_{v_{\max}}^{\text{AM}}$ 和 D_e^{ap} 之间.

AM 方法加上(9)–(11) 式所表示的分子离解能的理论数值的上、下界, 以及(12) 式所表示的近似离解能, 即得到了本文所建议的获得分子离解能 D_e 的 AEM.

3. 应 用

我们用 AM 方法对 Na_2 分子的 $X^1\Sigma_g^+$, $A^1\Sigma_u^+$, $1^3\Sigma_g^-$, $2^3\Sigma_g^+$, $2^1\Pi_g$, $2^3\Pi_g$, $A^3\Sigma_g^+$, $A^3\Pi_g$, $6^3\Pi_g$ 和 $7^3\Delta_g$ 电子态等 10 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深入地分析, 均得到了满意的结果, 并将其列于表 1 和表 2 中.

表 1 列出了上述各电子态的 AM 振动光谱常数 (ω_0 , ω_0 , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, $\omega_e z_e$, $\omega_e t_e$, $\omega_e s_e$, $\omega_e r_e$) 最大振动量子数 v_{\max} 和 AEM 分子离解能. 从表 1 中可以看出, AM 谐振常数 ω_e 与这些电子态的文献值非常符合, AM 非谐振常数 $\omega_e x_e$, 虽然不如 ω_e 与文献值符合得那样好, 但就多数电子态而言, 一般还是符合得比较好. 部分电子态存在较大误差的主要原因在于文献所给的 $\omega_e x_e$ 值是在类似于方程(2) 的振动能级展开表达式中取较少的项而得到的, 例如

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

态	ω_0	$\omega_{e,0}$	ω_e	$\omega_e x_e$	$10^2 \omega_e y_e$	$10^3 \omega_e z_e$	$10^4 \omega_e t_e$	$10^5 \omega_e s_e$	$10^{10} \omega_e r_e$	v_{\max}	$E_{r_{\max}}$	D_e	D_e^b
$N_{sp}-X^1\Sigma_g^+$	-0.06924	0.090056	159.102578	0.7452002	0.1098037	-0.17014	0.0406099	-0.00664	3.7456659	62	6020.40720	6020.40720(AEM)	6021.58220
文献 25]			159.102577	0.718973	-0.180519	-0.010512	-0.006247	0.000397	0.504721	61 [#]	5992.4461 [#]		
文献 25, 20]										45 ^{Δ, a}	5428.5727 ^{Δ, a}	6022.03 ± 0.03 ^{*, b}	
$N_{sp}-1^3\Sigma_g^-$	0.46183	-0.30196	93.74	0.6163	1.8928	-1.0348	0.2685	-0.03608	18.6793	59	3383.149	3383.149(AEM)	3383.41
文献 16]			93.74	0.452						103 [#]	4860.1530 [#]		
文献 16]										57 ^Δ	3378.32 ^Δ	3385.70 ± 0.2 [*]	
$N_{sp}-2^3\Sigma_g^+$	-0.76643	0.16331	126.685	0.4932	0.6522	-0.2888	0.06306	-0.007095	709.5326	73	6209.0455	6209.0455(AEM)	6210.2995
文献 26]			126.685	0.4590	0.3479	-0.1466	0.02651	-0.002216		71 [#]	6144.7512 [#]		
文献 26]										55 ^Δ	5569.442 ^Δ	6211.5 ± 0.1 [*]	
$N_{sp}-4^3\Sigma_g^+$	0.000238	-0.001727	122.463	0.48917	0.3311	0.085196	-0.15458	0.057972	-0.79512	44	4162.9904	4162.9904(AEM)	4170.4499
文献 27]			122.463	0.4914	0.431	-0.0994				65 [#]	5294.6759 [#]		
文献 27, 28]										26 ^{Δ, c}	2931.332 ^{Δ, c}	4164 ^{d, *}	
$N_{sp}-2^1\Pi_g$	-0.11684	0.32041	102.4403	0.4543	1.238	-0.06504	0.1690	-0.02281	11.4578	71	4607.72327	4607.72327(AEM)	4607.8821
文献 29]			102.4403	0.3498	0.122	-0.0825	0.0170	-0.002036		63 [#]	4173.4622 [#]		
文献 29]										43 ^Δ	3725.8512 ^Δ	4612.7 ± 0.1 [*]	
$N_{sp}-2^1\Pi_g$	-0.05178	-0.00088	94.35	0.3760	0.191	-0.0136	0.000021	0.0000002	-0.00284	115	6405.6721	6405.6721(AEM)	6405.6732
文献 30]			94.35	0.3760	0.191	-0.0134				116 [#]	6440.2782 [#]		
文献 30, 14]										52 ^{Δ, e}	4090.910 ^{Δ, e}	6406 ^{*, f}	
$N_{sp}-A^1\Sigma_u^+$	-0.01197	0.02441	117.2703	0.3577513	0.0029936	-0.006238	0.0014275	-0.000242	0.099787	117	8063.8899	8063.8899(AEM)	8064.8945
文献 31]			117.2703	0.3534801	-0.000967	0.0053128	-0.000909			110 [#]	7923.7980		
文献 31, 32]										70 ^{Δ, g}	6480.291 ^{Δ, g}	8066 ^{h, *}	
$N_{sp}-4^3\Pi_g$	0.01526	0.00610	119.192280	0.4906335	0.3526657	-0.162155	0.018089	0.0043400	4.160431	83	5131.76236	5131.76236(AEM)	5137.8011
文献 33]			119.19228	0.488102	0.309013	-0.123785				57 [#]	4474.1031 [#]		
文献 33, 14]										28 ^{Δ, i}	2990.3729 ^{Δ, i}	5147 ^{*, f, j} , 5162 ^{*, f}	
$N_{sp}-6^1\Pi_g$	0.067167	0.0000163	119.7308	0.436684	-0.030834	0.014090	-0.024169	0.018105	0.496032	43	4324.83462	4324.83462(AEM)	4399.7104
文献 33]			119.7308	0.436683						136 [#]	8206.8674 [#]		
文献 33, 14]										10 ^{Δ, i}	1209.0906 ^{Δ, i}	4328 ^{*, f}	
$N_{sp}-7^3\Delta_g$	0.04489	-0.12473	121.956	0.29425	-6.26289	14.65438	-18.19668	11.45337	28769.84	19	2000.438	2000.438(AEM)	2013.011
文献 34]			121.956	0.4293						141 [#]	8661.2220 [#]		
文献 34]										10 ^Δ	1233.22 ^Δ	2020.644 [□]	

注: [#] $D_e^b = E_{r_{\max}} + \Delta E(v_{\max}, r_{\max} - 1)$ 是离解能 D_e 的理论上限; ^{*} 根据参考文献中提供的振动光谱常数计算的振动能量; ^{*} 实验的离解能数据; ^Δ 实验获得的最高振动能级; [□] 根据 (12) 式计算的值; ^{*} 参考文献中由其他理论研究提供的结果。

a. 来自文献 25] ; b. 来自文献 20] ; c. 来自文献 27] ; d. 来自文献 28] ; e. 来自文献 30] ; f. 来自文献 14] ; g. 来自文献 31] ; h. 来自文献 32] ; i. 来自文献 33] .

$1^3\Sigma_g^-, 7^3\Delta_g$ 等电子态只取到 2 阶, 所以其误差较大, 这表明, 对于 Na_2 分子的大多数电子态, 文献中还缺乏高阶振动常数, 如果用文献中的低阶振动常数去计算这些电子态的振动能量 E_v , 则将会得到不正确的最高振动能量 $E_{v_{\max}}$ (见表 1 中 $E_{v_{\max}}$ 所在的列, 数值上有 ' \neq ' 符号), 其值与离解能 D_e 之间有较大的误差, 如果用 AM 计算的振动光谱常数去计算这些电子态的振动能量 E_v , 所得到离解能 D_e^{AEM} ($D_e^{\text{AEM}} = E_{v_{\max}}^{\text{AM}}$) 与实验离解能 D_e 符合得相当好, 其百分误差 $\leq 1\%$, 为了详细反映这些误差的比较情况, 表 2

表 2 Na_2 分子部分电子态的离解能 D_e^{AEM} 和文献的最大振动能量 $E_{v_{\max}}$ 与实验离解能 D_e^{exp} 的百分误差[#] (能量单位 cm^{-1})

态	$D_e^{\text{exp.}*}$	$D_e^{\text{AEM}} = E_{v_{\max}}^{\text{AM}}$	$\Delta D^{\text{AEM}}/\%$	$E_{v_{\max}}^{\text{cal.}}$	$\Delta E^{\text{cal.}}/\%$	$E_{v_{\max}}^{\text{inp}}$	$\Delta E^{\text{inp}}/\%$
$\text{Na}_2-X^1\Sigma_g^+$	6022.03 ± 0.03	6020.4072	0.027	5992.4461	0.49	5428.5727 文献 [25]	9.85
$\text{Na}_2-A^1\Sigma_u^+$	8066	8063.8899	0.026	7923.7980	1.76	6480.291 文献 [31]	19.66
$\text{Na}_2-1^3\Sigma_g^-$	3385.70 ± 0.2	3383.149	0.075	4860.1530^Δ	43.55	3378.32 文献 [16]	0.22
$\text{Na}_2-2^3\Sigma_g^+$	6211.5 ± 0.1	6209.0455	0.039	6144.7512	1.07	5569.442 文献 [26]	10.34
$\text{Na}_2-4^3\Sigma_g^+$	4164	4162.9904	0.024	5294.6759^Δ	27.15	2931.332 文献 [27]	29.60
$\text{Na}_2-2^1\Pi_g$	4612.7 ± 0.1	4607.72327	0.10	4173.4622	9.52	3725.8512 文献 [29]	19.23
$\text{Na}_2-2^3\Pi_g$	6406	6405.672	0.0051	6440.2782^Δ	0.54	4090.910 文献 [30]	36.14

注: $\Delta E^{\text{AEM}}\% = 100 \times |D_e^{\text{exp}} - D_e^{\text{AEM}}|/D_e^{\text{exp}}$; $\Delta E^{\text{cal.}}\% = 100 \times |D_e^{\text{exp}} - E_{v_{\max}}^{\text{cal.}}|/D_e^{\text{exp}}$; $\Delta E^{\text{inp}}\% = 100 \times |D_e^{\text{exp}} - E_{v_{\max}}^{\text{inp}}|/D_e^{\text{exp}}$; $E_{v_{\max}}^{\text{cal.}}$ 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; $E_{v_{\max}}^{\text{inp}}$ 是本表所列参考文献所给出的最大振动能量; D_e^{exp} 是表 1 中相关文章所给出各分子态离解能的实验值, Δ 这些数据违背方程 (10).

$\{E_v\}$. 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 $\{E_v\}$ 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光谱常数、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 v_{\max} . 实验上往往很难直接测得离解极限处的分子离解能 D_e . 表 2 中比较典型的例子是 Na_2 分子的电子激发态 $4^3\Sigma_g^+$, Whang^[27] 等人于 1993 年从实验中仅仅获得 27 个振动能级, 即最高振动能级 $E(v_{\max} = 26) = 2931.332\text{cm}^{-1}$, 这个值远小于离解能的实验值 $D_e = 4164\text{cm}^{-1}$, 而用 AM 方法得到的该分子态完全振动能谱 $\{E_v\}$ 的能级数为 45 个, 最高振动能级 $E_{\text{AM}}(v_{\max} = 44) = 4162.9904\text{cm}^{-1}$. 此值和 D_e 相比, 其百分误差仅为 0.024%. 此外, Babaky 和 Hussein^[25] 于 1989 年通过实验的方法获得该分子电子基态 $X^1\Sigma_g^+$ 的振

中列出了参考文献给出的最大能量 $E_{v_{\max}}^{\text{inp}}$ 、用参考文献所给的振动光谱常数计算的最高振动能量 $E_{v_{\max}}^{\text{cal.}}$, AM 计算的最高振动能量 $E_{v_{\max}}^{\text{AM}}$ ($E_{v_{\max}}^{\text{AM}} = D_e^{\text{AEM}}$) 与实验离解能 D_e 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 $E_{v_{\max}}^{\text{AM}}$ 与实验离解能 D_e 之间最大的百分误差也只有 0.10%, 最小的仅 0.0051%, 而 $E_{v_{\max}}^{\text{inp}}, E_{v_{\max}}^{\text{cal.}}$ 与 D_e 之间的百分误差最小的为 0.49%, 最大的高达 43.55%.

表 3 给出了所列各电子态的 AM 完全振动能谱

动能谱的能级数为 46 个 (见表 3 中 $E_v^{\text{exp.1}}$ 所在的列), 最高振动能级 $E(v_{\max} = 45) = 5428.5727\text{cm}^{-1}$, 为了获得该电子态高阶激发态振动能谱, 他们利用自己的实验数据对这个电子态进行了理论拟合, 其拟合的振动能级数为 63 个, 拟合的最高振动能级值为 $E_{v_{\max}}^{\text{fit}} = 6017.8555\text{cm}^{-1}$ (见表 3 中 $E_v^{\text{lit.}}$ 所在的列), 1998 年, Camacho^[35] 等人再次对这个电子态进行了实验研究, 他们获得的振动能级数为 63 个, 最高振动能级值为 $E_{v_{\max}}^{\text{exp}} = 6017.97\text{cm}^{-1}$ (见表 3 中 $E_v^{\text{exp.2}}$ 所在的列). 与此相比, 通过 AM 得到的这个电子态完全振动能谱 $\{E_v\}$ 的能级数 (63 个) 不但同 Camacho 的实验结果完全相同 (见表 3 中 E_v^{AM} 所在的列), 而且 AM 得到的最高振动能级 ($E_{v_{\max}}^{\text{AM}} = 6020.4072\text{cm}^{-1}$) 十分接近离解能的实验值 $D_e = 6022.03\text{cm}^{-1}$ (百分误差仅为 0.027%), 比 Babaky, Hussein^[25] 的理论拟合值 $E_{v_{\max}}^{\text{fit}} = 6017.8555\text{cm}^{-1}$ 和 Camacho^[35] 的实验值 $E_{v_{\max}}^{\text{exp}} = 6017.97\text{cm}^{-1}$ 都要好. 在

表 3 Na_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: cm^{-1})

					$X^1\Sigma_g^+$				
v	$E_v^{\text{exp.1.}}$	E_v^{AM}	$E_v^{\text{exp.2}}$	$E_v^{\text{lit.}}$	v	$E_v^{\text{exp.1.}}$	E_v^{AM}	$E_v^{\text{exp.2}}$	$E_v^{\text{lit.}}$
	文献 [25]		文献 [35]	文献 [25]		文献 [25]		文献 [35]	文献 [25]
0	79.3409	79.34090	79.37	79.3678	47		5555.33871	5555.19	5555.1368
1	236.9996	237.04588	237.02	237.0455	48		5613.64065	5613.29	5613.2351
2	393.2038	393.26573	393.23	393.2453	49		5668.43327	5667.80	5667.7490
3	547.9414	547.99983	547.96	547.9739	50		5719.62405	5718.63	5718.5693
4	701.2021	701.24455	701.22	701.2267	51		5767.12009	5765.65	5765.5866
5	852.9718	852.99359	852.99	852.9934	52		5810.82860	5808.76	5808.6933
6	1003.2383	1003.23830	1003.26	1003.2600	53		5850.65735	5847.86	5847.7876
7	1151.9877	1151.96795	1152.01	1152.0113	54		5886.51527	5882.85	5882.7797
8	1299.2059	1299.16996	1299.23	1299.2313	55		5918.31303	5913.67	5913.5990
9	1444.8777	1444.83011	1444.90	1444.9041	56		5945.96373	5940.29	5940.2058
10	1588.9873	1588.93271	1589.01	1589.0133	57		5969.38355	5962.69	5962.6055
11	1731.5180	1731.46069	1731.54	1731.5426	58		5988.49260	5980.96	5980.8684
12	1872.4520	1872.39577	1872.47	1872.4746	59		6003.21569	5995.25	5995.1549
13	2011.7708	2011.71849	2011.79	2011.7915	60		6013.48323	6005.85	6005.7479
14	2149.4546	2149.40829	2149.47	2149.4740	61		6019.23221	6013.20	6013.0942
15	2285.4825	2285.44346	2285.50	2285.5020	62		6020.40720	6017.97	6017.8555
16	2419.8327	2419.80119	2419.85	2419.8534					
17	2552.4819	2552.45789	2552.50	2552.5049					
18	2683.4056	2683.38828	2683.42	2683.4318					
19	2812.5778	2812.56626	2812.59	2812.6075					
20	2939.9715	2939.96437	2939.58	2940.0043					
21	3065.5577	3065.55383	3065.57	3065.5927					
22	3189.3061	3189.30439	3189.32	3189.3422					
23	3311.1848	3311.18431	3311.19	3311.2204					
24	3431.1602	3431.16020	3431.17	3431.1938					
25	3549.1969	3549.19690	3549.21	3549.2271					
26	3665.2574	3665.25740	3665.27	3665.2836					
27	3779.3027	3779.30270	3779.31	3779.3247					
28	3891.2915	3891.29170	3891.31	3891.3098					
29	4001.1804	4001.18107	4001.20	4001.1963					
30	4108.9239	4108.92517	4108.95	4108.9393					
31	4214.4740	4214.47592	4214.50	4214.4913					
32	4317.7805	4317.78269	4317.82	4317.8023					
33	4418.7906	4418.79226	4418.83	4418.8193					
34	4517.4487	4517.44870	4517.50	4517.4867					
35	4613.6967	4613.69332	4613.76	4613.7454					
36	4707.4735	4707.46464	4707.54	4707.5335					
37	4798.7149	4798.69833	4798.79	4798.7858					
38	4887.3537	4887.32723	4887.44	4887.4339					
39	4973.3195	4973.28134	4973.41	4973.4061					
40	5056.5380	5056.48787	5056.63	5056.6276					
41	5136.9319	5136.87128	5137.02	5137.0199					
42	5214.4196	5214.35328	5214.51	5214.5015					
43	5288.9160	5288.85344	5289.00	5288.9870					
44	5360.3316	5360.28833	5360.41	5360.3878					
45	5428.5727	5428.57270	5428.64	5428.6112					
46		5493.61920	5493.61	5493.5609					

6022.03

文献 [20]

表 3(续)

v	$1^3\Sigma_g^-$		$2^3\Sigma_g^+$		v	$1^3\Sigma_g^-$		$2^3\Sigma_g^+$	
	$E_v^{\text{exp.}}$ 文献 [16]	E_v^{AM}	$E_v^{\text{exp.}}$ 文献 [26]	E_v^{AM}		$E_v^{\text{exp.}}$ 文献 [16]	E_v^{AM}	$E_v^{\text{exp.}}$ 文献 [26]	E_v^{AM}
0	0.00	0.000	63.225	63.2250	51	3297.73		5297.859	5297.3500
1	92.75	92.750	189.003	189.1066	52	3318.17		5368.946	5368.4685
2	184.65	185.012	313.890	314.0526	53	3335.83		5437.983	5437.5890
3	275.68	276.184	437.901	438.0897	54	3350.65		5504.857	5504.6145
4	365.83	366.336	561.048	561.2396	55	3362.62		5569.442	5569.4420
5	455.09	455.521	683.339	683.5193	56	3371.79			5631.9630
6	543.46	543.772	804.782	804.9416	57	3378.32			5692.0631
7	630.93	631.113	925.381	925.5161	58		3382.888		5749.6219
8	717.48	717.588	1045.140	1045.2492	59		3383.149		5804.5133
9	803.13	803.163	1164.060	1164.1448	60				5856.6053
10	887.85	887.850	1282.142	1282.2043	61				5905.7600
11	971.64	971.640	1399.384	1399.4276	62				5951.8340
12	1054.49	1054.520	1515.784	1515.8129	63				5994.6782
13	1136.39	1136.475	1631.340	1631.3569	64				6034.1379
14	1217.32	1217.484	1746.047	1746.0557	65				6070.0535
15	1297.29	1297.528	1859.901	1859.9043	66				6102.2597
16	1376.26	1376.584	1972.897	1972.8970	67				6130.5870
17	1454.24	1454.628	2085.029	2085.0276	68				6154.8608
18	1531.19	1531.639	2196.292	2196.2898	69				6174.9025
19	1607.11	1607.593	2306.678	2306.6765	70				6190.5294
20	1681.96	1682.467	2416.182	2416.1805	71				6201.5555
21	1755.75	1756.238	2524.795	2524.7946	72				6207.7915
22	1828.43	1828.888	2632.511	2632.5110	73				6209.0455
23	1899.98	1900.384	2739.322	2739.3217					
24	1970.39	1970.712	2845.219	2845.2186					
25	2039.63	2039.848	2950.193	2950.1930					
26	2107.65	2107.769	3054.236	3054.2357					
27	2174.45	2174.450	3157.337	3157.3370					
28	2239.97	2239.866	3259.487	3259.4865					
29	2304.20	2303.990	3360.673	3360.6730					
30	2367.09	2366.794	3460.884	3460.8842					
31	2428.61	2428.248	3560.106	3560.1066					
32	2488.72	2488.317	3658.325	3658.3255					
33	2547.38	2546.967	3755.524	3755.5246					
34	2604.56	2604.157	3851.686	3851.6860					
35	2660.21	2659.844	3946.792	3946.7895					
36	2714.28	2713.983	4040.821	4040.8131					
37	2766.74	2766.522	4133.747	4133.7322					
38	2817.52	2817.407	4225.546	4225.5198					
39	2866.58	2866.580	4316.188	4316.1460					
40	2913.87	2913.978	4405.641	4405.5777					
41	2959.32	2959.536	4493.870	4493.7789					
42	3002.88	3003.183	4580.834	4580.7096					
43	3044.48	3044.846	4666.492	4666.3265					
44	3084.05	3084.451	4750.794	4750.5821					
45	3121.53	3121.918	4833.689	4833.4249					
46	3156.82	3157.170	4915.119	4914.7989					
47	3189.87	3190.127	4995.020	4994.6437					
48	3220.57	3220.701	5073.324	5072.8939					
49	3248.84	3248.840	5149.955	5149.4795					
50	3274.60	3274.445	5224.830	5224.3250					

 D_e^{exp} 3385.70 ($D_0^{\text{lit.}}$)^{*}

文献 [16]

6211.5

文献 [26]

表 3(续)

v	$2^1 \Pi_g$		$2^3 \Pi_g$		v	$2^1 \Pi_g$		$2^3 \Pi_g$	
	$E_v^{\text{exp.}}$ 文献 29]	E_v^{AM}	$E_v^{\text{exp.}}$ 文献 30]	E_v^{AM}		$E_v^{\text{exp.}}$ 文献 29]	E_v^{AM}	$E_v^{\text{exp.}}$ 文献 30]	E_v^{AM}
0	51.1514	51.15140	47.029	47.0290	56	4378.99556		4337.5600	
1	152.8956	153.04043	140.632	140.6321	57	4412.58489		4397.6880	
2	253.9489	254.11467	233.499	233.4990	58	4443.44489		4457.1890	
3	354.3151	354.42129	325.643	325.6432	59	4471.53902		4516.0554	
4	453.9964	453.99640	417.072	417.0725	60	4496.84500		4574.2795	
5	552.9937	552.86661	507.798	507.7980	61	4519.35778		4631.8532	
6	651.3066	651.05044	597.829	597.8295	62	4539.09206		4688.7682	
7	748.9337	748.55962	687.176	687.1766	63	4556.08493		4745.0156	
8	845.8726	845.40021	775.848	775.8484	64	4570.39894		4800.5864	
9	942.1202	941.57367	863.854	863.8539	65	4582.12515		4855.4711	
10	1037.6722	1037.07770	951.202	951.2021	66	4591.38654		4909.6600	
11	1132.5241	1131.90706	1037.900	1037.9000	67	4598.34151		4963.1428	
12	1226.6705	1226.05426	1123.956	1123.9560	68	4603.18770		5015.9092	
13	1320.1053	1319.51007	1209.378	1209.3782	69	4606.16591		5067.9482	
14	1412.8219	1412.26408	1294.174	1294.1736	70	4607.56440		5119.2486	
15	1504.8134	1504.30502	1378.349	1378.3490	71	4607.72327		5169.7989	
16	1596.0718	1595.62106	1461.911	1461.9111	72			5219.5871	
17	1686.5891	1686.20006	1544.866	1544.8662	73			5268.6009	
18	1776.3562	1776.02974	1627.220	1627.2201	74			5316.8276	
19	1865.3636	1865.09758	1708.978	1708.9786	75			5364.2542	
20	1953.6012	1953.39105	1790.147	1790.1470	76			5410.8671	
21	2041.0577	2040.89744	1870.730	1870.7302	77			5456.6528	
22	2127.7212	2127.60379	1950.732	1950.7329	78			5501.5968	
23	2213.5789	2213.49671	2030.159	2030.1595	79			5545.6847	
24	2298.6167	2298.56225	2109.013	2109.0140	80			5588.9016	
25	2382.8193	2382.78564	2187.299	2187.3001	81			5631.2320	
26	2466.1700	2466.15105	2265.021	2265.0212	82			5672.6603	
27	2548.6508	2548.64133	2342.180	2342.1804	83			5713.1702	
28	2630.2415	2630.23770	2418.780	2418.7803	84			5752.7453	
29	2710.9205	2710.91946	2494.823	2494.8235	85			5791.3687	
30	2790.6637	2790.66370	2570.312	2570.3120	86			5829.0228	
31	2869.4448	2869.44497	2645.247	2645.2476	87			5865.6901	
32	2947.2350	2947.23500	2719.632	2719.6318	88			5901.3523	
33	3024.0024	3024.00240	2793.466	2793.4656	89			5935.9908	
34	3099.7124	3099.71240	2866.750	2866.7500	90			5969.5866	
35	3174.3266	3174.32660	2939.486	2939.4854	91			6002.1203	
36	3247.8032	3247.80275	3011.673	3011.6720	92			6033.5718	
37	3320.0965	3320.09459	3083.311	3083.3096	
38	3391.1562	3391.15167	3154.399	3154.3978	98			6198.3885	
39	3460.9275	3460.91928	3224.937	3224.9358	99			6221.6714	
40	3529.3508	3529.33842	3294.924	3294.9224	100			6243.6969	
41	3596.3608	3596.34580	3364.358	3364.3563	101			6264.4410	
42	3661.8866	3661.87392	3433.237	3433.2356	102			6283.8792	
43	3725.8512	3725.85120	3501.560	3501.5583	103			6301.9866	
44		3788.20226	3569.323	3569.3220	104			6318.7376	
45		3848.84818	3636.525	3636.5240	105			6334.1063	
46		3907.70691	3703.162	3703.1611	106			6348.0661	
47		3964.69374	3769.231	3769.2300	107			6360.5900	
48		4019.72199	3834.727	3834.7270	108			6371.6505	
49		4072.70331	3899.648	3899.6480	109			6381.2196	
50		4123.54919	3963.989	3963.9887	110			6389.2685	
51		4172.17120	4027.744	4027.7444	111			6395.7682	
52		4218.48234	4090.910	4090.9100	112			6400.6890	
53		4262.39817		4153.4802	113			6404.0005	
54		4303.83817		4215.4493	114			6405.6710	
55		4342.72669		4276.8112	115			6405.6721	
$D_e^{\text{exp.}}$						4612.7		6406.0	
						文献 29]		文献 14]	

表 3(续)

v	$A^1\Sigma_u^+$		$4^3\Pi_g$		v	$A^1\Sigma_u^+$		$4^3\Pi_g$	
	$E_v^{\text{exp.}}$ 文献 [31]	E_v^{AM}	$E_v^{\text{exp.}}$ 文献 [33]	E_v^{AM}		$E_v^{\text{exp.}}$ 文献 [31]	E_v^{AM}	$E_v^{\text{exp.}}$ 文献 [33]	E_v^{AM}
0	58.546	58.5460	59.4617	59.46170	56	5497.457	5497.4708	4621.32069	
1	175.110	175.1262	177.6872	177.68948	57	5573.476	5573.4861	4651.84906	
2	290.966	290.9934	294.9608	294.96317	58	5648.650	5648.6555	4682.06984	
3	406.116	406.1491	411.2949	411.29656	59	5722.968	5722.9680	4712.00280	
4	520.559	520.5948	526.6993	526.69999	60	5796.419	5796.4123	4740.32108	
5	634.296	634.3318	641.1805	641.18050	61	5868.990	5868.9766	4768.35521	
6	747.327	747.3614	754.7424	754.74191	62	5940.669	5940.6487	4795.09732	
7	859.654	859.6846	867.3856	867.38494	63	6011.442	6011.4157	4821.20550	
8	971.276	971.3025	979.1078	979.10725	64	6081.297	6081.2647	4846.40842	
9	1082.193	1082.2162	1089.9039	1089.90350	65	6150.219	6150.1820	4870.51011	
10	1192.408	1192.4266	1199.7655	1199.76540	66	6218.193	6218.1536	4893.39492	
11	1301.920	1301.9345	1308.6817	1308.68170	67	6285.203	6285.1653	4915.03273	
12	1410.730	1410.7408	1416.6381	1416.63823	68	6351.234	6351.2022	4936.48436	
13	1518.838	1518.8464	1523.6178	1523.61788	69	6416.269	6416.2493	4956.90715	
14	1626.246	1626.2518	1629.6006	1629.60060	70	6480.291	6480.2910	4975.87391	
15	1732.954	1732.9578	1734.5634	1734.56340	71		6543.3114	4993.68462	
16	1838.963	1838.9650	1838.4804	1838.48031	72		6605.2945	5010.79217	
17	1944.273	1944.2739	1941.3224	1941.32240	73		6666.2236	5026.64262	
18	2048.885	2048.8850	2043.0575	2043.05772	74		6726.0821	5041.72190	
19	2152.799	2152.7990	2143.6507	2143.65133	75		6784.8528	5055.84127	
20	2256.016	2256.0153	2243.0643	2243.06527	76		6842.5187	5068.82572	
21	2358.536	2358.5351	2341.2572	2341.25858	77		6899.0621	5080.75832	
22	2460.359	2460.3581	2438.1856	2438.18730	78		6954.4655	5091.63288	
23	2561.485	2561.4850	2533.8028	2533.80450	79		7008.7110	5101.65329	
24	2661.914	2661.9143	2628.0589	2628.06030	80		7061.7807	5110.48912	
25	2761.647	2761.6472	2720.9012	2720.90196	81		7113.6566	5118.34563	
26	2860.683	2860.6830	2812.2739	2812.27390	82		7164.3209	5125.72361	
27	2959.021	2959.0211	2902.1183	2902.11784	83		7213.7553	5131.76236	
28	3056.661	3056.6610	2990.3729	2990.37290	84		7261.9421		
29	3153.602	3153.6019		3076.97891	85		7308.8633		
30	3249.843	3249.8429		3161.87169	86		7354.5012		
31	3345.383	3345.3829		3244.98647	87		7398.8383		
32	3440.221	3440.2205		3326.25768	88		7441.8574		
33	3534.355	3534.3543		3405.61952	89		7483.5415		
34	3627.783	3627.7824		3483.00650	90		7523.8739		
35	3720.503	3720.5030		3558.35412	91		7562.8386		
36	3812.514	3812.5137		3631.59962	92		7600.4200		
37	3903.812	3903.8120		3702.68277	93		7636.6024		
38	3994.394	3994.3952		3771.54676	94		7671.3719		
39	4084.258	4084.2602		3838.13924	95		7704.7145		
40	4173.401	4173.4036		3902.41336	96		7736.6173		
41	4261.818	4261.8218		3964.32898	97		7767.0679		
42	4349.505	4349.5107		4023.85397	98		7796.0552		
43	4436.459	4436.4660		4080.96554	99		7823.5691		
44	4522.674	4522.6831		4135.65183	100		7849.6003		
45	4608.146	4608.1567		4187.91345	101		7874.1410		
46	4692.869	4692.8816		4237.76527	102		7897.1846		
47	4776.837	4776.8520		4285.23828	103		7918.7258		
48	4860.045	4860.0616		4330.38152	104		7938.7610		
49	4942.486	4942.5037		4373.26429	105		7957.2881		
50	5024.152	5024.1716		4413.97831	106		7974.3065		
51	5105.038	5105.0576		4452.64018	107		7989.8178		
52	5185.134	5185.1539		4489.39390	108		8003.8253		
53	5264.433	5264.4524		4524.41354		
54	5342.926	5342.9442		4557.90610	116		8062.8853		
55	5420.604	5420.6202		4590.11449	117		8063.8899		
$D_e^{\text{exp.}}$							8066		(5147 ^a , 5162 ^b)
							文献 [32]		文献 [14]

表 3 (续)

v	$4^3\Sigma_g^+$		$6^3\Pi_g$		$7^3\Delta_g$	
	$E_v^{\text{exp.}}$	E_v^{AM}	$E_v^{\text{exp.}}$	E_v^{AM}	$E_v^{\text{exp.}}$	E_v^{AM}
	文献 [27]		文献 [33]		文献 [34]	
0	61.109	61.1090	59.8234	59.82340	60.88	60.880
1	182.603	182.6030	178.6808	178.68080	181.98	181.980
2	303.150	303.1500	296.6648	296.66480	302.22	302.226
3	422.770	422.7700	413.7755	413.77546	421.60	421.600
4	541.483	541.4830	530.0128	530.01280	540.12	540.115
5	659.306	659.3060	645.3768	645.37680	657.78	657.780
6	776.251	776.2535	759.8673	759.86741	774.59	774.590
7	892.332	892.3374	873.4846	873.48460	890.53	890.536
8	1007.556	1007.5662	986.2284	986.22840	1005.62	1005.620
9	1121.931	1121.9458	1098.0989	1098.09890	1119.85	1119.850
10	1235.460	1235.4791	1209.0960	1209.09600	1233.22	1233.220
11	1348.147	1348.1669		1319.22131		1345.641
12	1459.990	1460.0075		1428.47911		1456.818
13	1570.986	1570.9975		1536.87872		1566.063
14	1681.132	1681.1320		1644.43769		1672.014
15	1790.418	1790.4045		1751.18605		1772.263
16	1898.836	1898.8074		1857.17180		1862.867
17	2006.372	2006.3312		1962.46768		1937.734
18	2113.012	2112.9651		2067.17952		1987.865
19	2218.740	2218.6955		2171.45619		2000.438
20	2323.535	2323.5058		2270.50138		
21	2427.375	2427.3750		2371.58730		
22	2530.237	2530.2761		2471.07050		
23	2632.094	2632.1744		2570.40989		
24	2732.917	2733.0247		2668.18720		
25	2832.674	2832.7688		2765.12990		
26	2931.332	2931.3320		2861.13688		
27		3028.6190		2954.30692		
28		3124.5096		3048.97012		
29		3218.8532		3141.72247		
30		3311.4630		3233.46370		
31		3402.1094		3323.43855		
32		3490.5127		3412.28156		
33		3576.3348		3500.06563		
34		3659.1700		3587.35440		
35		3738.5354		3676.25863		
36		3813.8600		3761.40240		
37		3884.4718		3845.09640		
38		3949.5875		3928.87879		
39		4008.2958		4010.57133		
40		4059.5441		4091.84359		
41		4102.1220		4171.19883		
42		4134.6440		4249.95885		
43		4155.5309		4324.83462		
44		4162.9904				
45						
46						
47						
48						
49						
50						
51						
52						
$D_e^{\text{exp.}}$	4164		4328			未知
	文献 [28]		文献 [14]			

注: $E_v^{\text{exp.1}}$ 和 $E_v^{\text{exp.2}}$ 是实验值; E_v^{AM} 是 AM 计算值; $E_v^{\text{lit.}}$ 是文献 [25] 根据 RKR 势能曲线拟合而产生的振动能级。

* 因文献 [16] 发表的此态无零点振动能量值, 故由 AM 产生的 $E_{v_{\text{max}}}^{\text{AM}}$ 只与文献发表的实验值 $D_0^{\text{lit.}}$ 作比较。

a. 文献 [14] 给出的中心极化势方法 A 的理论离解能. b. 文献 [14] 给出的中心极化势方法 B 的理论离解能。

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, 也有类似的情况. 由此可知, 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 3 中的 $2^3\Pi_g$ 态的 AM 能谱可以进一步说明这一点: 在表 3 中, 该态的 AM 能谱除了几乎完全和已知的 53 个实验能级^[30]重合外, 还精确地产生了高于第 53 个态之上的 63 个 AM 振动能级, 其最大振动量子数为 $v_{\text{max}} = 115$, 最高振动能级 $E_{v_{\text{max}}}^{\text{AM}} = 6405.6721\text{cm}^{-1}$, 这个值和该分子态离解能的实验值 $D_e^{\text{exp.}} = 6406\text{cm}^{-1}$ 仅仅相差 0.0051%. 鉴于这样的精确度, 我们对表 1 中最后一个既没有实验离解能数值又缺乏其理论值的 $7^3\Delta_g$ 电子态作了 AM 计算和 AEM 分析. 由表 3 知这个态的 AM 能谱和已知的 11 个实验能级^[34]重合得相当好. 在表 1 中也给出了该态的 AM 振动光谱常数、AM 离解能 D_e^{AM} 和离解能的 AEM 参考值 (数值上有“□”符号). 可以预言, 若实验测得了该分子态的离解能 D_e , 则它与 D_e^{AM} 之间的百分误差将不会大于 0.1%.

4. 结 论

本文针对文献上已发表的大多数双原子分子电子态的振动光谱常数以及目前已知的几种解析振动模型都不能产生接近分子离解极限的精确振动能级的情况, 分别应用我们最近建立的 AM^[21]和 AEM^[25]研究了 Na_2 分子十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离解能 D_e . AM 之所以能够圆满地解决这一难题, 主要是基于这样的物理事实: 对于绝大多数双原子分子电子态而言, 其完全振动光谱特别是高振动激发能级还非常缺乏, 并且由于处于高振动激发态的分子运动太快且常不稳定, 要从实验上获得这些体系的高振动激发能级往往很困难. 但现代实验测量技术总能获得足够精确的一组有限的能级子集合 $[E_v]$. 这些精确的实验振动能级子集合在物理上基本包含了包括相对论效应在内的全部重要的量子效应和所有重要的非谐性振动信息, 而用现代量子理论和目前已知的几种解析振动物理模型完全得到这些重要信息是很困难的.

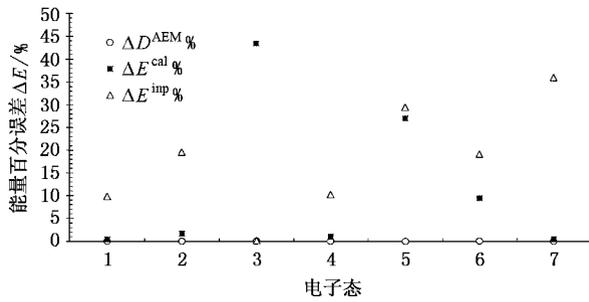


图1 Na_2 分子部分电子态的 AEM 分子离解能 D_e^{AEM} 、由文献光谱常数计算的 $E_{v_{\text{max}}}^{\text{cal}}$ 、和文献直接给出的 $E_{v_{\text{max}}}^{\text{imp}}$ 与实验离解能 D_e 比较的百分误差(1 为 $X^1\Sigma_g^+$, 2 为 $A^1\Sigma_u^+$, 3 为 $I^3\Sigma_g^-$, 4 为 $2^3\Sigma_g^+$, 5 为 $4^3\Sigma_g^+$, 6 为 $2^1\Pi_g$, 7 为 $2^3\Pi_g$)

AM 方法紧紧抓住精确的、有限的实验振动能级子集 $\{E_v\}$ 这个重要基础,不使用任何数学近似或物理模型,利用经微扰理论证明的振动能级 E_v 与各阶非谐性振动信息(振动光谱常数)之间的客观物理函数关系及其代数表达式,用标准的数学方法严格地求解该振动能级的代数方程,获得了 Na_2 分子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 $\{E_v\}$ 。这些 AM 振动能谱 $\{E_v\}$ 不仅重复了相应电子态的已知实验能级子集 $\{E_v\}$ 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 $\{E_v\}$ 为基础,我们建立了获得分子正确离解能 D_e 的 AEM,具体计算了 Na_2 分子的 $X^1\Sigma_g^+$, $A^1\Sigma_u^+$, $I^3\Sigma_g^-$, $2^3\Sigma_g^+$, $2^1\Pi_g$, $2^3\Pi_g$, $4^3\Sigma_g^+$, $4^3\Pi_g$, $6^3\Pi_g$ 和 $7^3\Delta_g$ 共 10 个电子态的分子离解能。除 $7^3\Delta_g$ 态无比较标准外,其余 9 个态均获得了满意的结果。这些态的理论离解能与实验离解能符合得非常好,二者间的百分误差一般都小于 0.1%,唯有 $2^1\Pi_g$ 态的百分误差等于 0.1%。为了将各 AM 计算结果与文献结果进行比较,在表 2 中列出了用参考文献给出的振动光谱常数计算的最高振动能量 $E_{v_{\text{max}}}^{\text{cal}}$ 、参考文献直接给出的最大振动能量 $E_{v_{\text{max}}}^{\text{imp}}$ 和 AM 离解能 D_e^{AEM} 分别与各电子态离解能 D_e 的实验值比较的百分误差,其比较结果列在图 1 中。表 2 和图 1 都表明各 AM 计算结果的百分误差比由文献值得到的结果要小得多,充分证明了 AM 方法和 AEM 方法的可靠性。由此可见,AM 方法对研究双原子分子的振动能级结构、AEM 方法对研究分子离解能是不少量子理论计算所难以比拟的。该方法也为用现代实验技术难以精确测量或实验代价太高的一部分双原子分子体系提供了一条获得精确的分子振动完全能谱和分子离解能的简便易行的新途径。

[1] Kaminsky M E, Hawkins R T, Kowalski F V and Schawlow A L 1976 *Phys. Rev. Lett.* **36** 671
 [2] Stevens W J, Hessel M M, Bertoncini P J and Wahl A C 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 1477
 [3] Kusch P and Hessel M M 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 2591
 [4] Whang T J, Stwalley W C, Li L and Lyyra A M 1992 *J. Mol. Spectrosc.* **155** 184
 [5] Wang H, Gould P L and Stwalley W C 1996 *Phys. Rev. A* **53** R1216
 [6] 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]
 [7] Pichierri F, Botina J and Rahman N 1995 *Phys. Rev. A* **52** 2624
 [8] Zhou Z Y, Tu T B and Cheng Z N 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2228 (in Chinese) [周止有、土铁兵、程兆年 1999 物理学报 **48** 2228]
 [9] LeRoy R J and Lam W H 1980 *Chem. Phys. Lett.* **71** 544
 [10] Morrison M A and Sun W G 1995 *Computational Methods for Electron-Molecule collisions* (New York: Plenum) p131
 [11] Konowalow D D, Rosenkrantz M E and Olson M L 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 2612

[12] Jeung G 1983 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16** 4289
 [13] Kaldor U 1991 *Israel Journal of Chemistry* **31** 345
 [14] Magnier S and Millié Ph 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 7113
 [15] Ji B, Tsai C C, Li L, Marjatta Lyyra A, Wang H, Bahns J T, Stwalley C S, and LeRoy R J 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 7240
 [16] Liu Y, Li J, Chen D, Li L, Jones K M, Ji B and LeRoy R J 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 3494
 [17] Verma K K, Bahna J T, Relgei-Rizi A R, Stwalley W C and Zemke W T 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 3599
 [18] Effantin C, d'Incan J, Ross A J, Barrow R F and Vergès J 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17** 1515
 [19] Richter H, Knöckel H and Tiemann E 1991 *Chemical Physics* **157** 217
 [20] Jones K M, Maleki S, Bize S, Lett P D, Williams C J, Richling H, Knöckel H, Tiemann E, Wang H, Gould P L and Stwalley W C 1996 *Phys. Rev. A* **54** R1006
 [21] Sun W G, Hou S L, Feng H and Ren W Y 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 93
 [22] Sun W G and Feng H 1999 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **32** 5109

- [23] Herzberg G 1953 *Molecular Spectra and Molecular Structure (I)*, *Spectra of Diatomic Molecules* (New York :Van Nostrand) 92—109
- [24] Dunham J L 1932 *Phys. Rev.* **41** 721
- [25] Babaky O and Hussein K 1989 *Can. J. Phys.* **67** 912
- [26] Whang T J , Tsai C C , Stwalley W C , Lyyra A M and Li L 1993 *J. Mol. Spectrosc.* **160** 411
- [27] Whang T J , Stwalley W C , Li L and Lyyra A M 1993 *J. Mol. Spectrosc.* **157** 544
- [28] Li L , Lyyra A M and Stwalley W C 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **134** 113
- [29] Whang J , Wang W T , Lyyra A M , Li L and Stwalley W C 1991 *J. Mol. Spectrosc.* **145** 112
- [30] Xie X , Field R W , Li L , Lyyra A M , Bahns J T and Stwalley W C 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **134** 119
- [31] Gerber G and Möller R 1985 *Chem. Phys. Lett.* **113** 546
- [32] Roach A C 1972 *J. Mol. Spectrosc.* **42** 27
- [33] Liu Y , Chen H , Li J , Chen D , Li L and Field R W 1998 *J. Mol. Spectrosc.* **192** 32
- [34] Li J , Liu Y , Gao H , Xue M , Chen D and Li L 1996 *J. Mol. Spectrosc.* **175** 13
- [35] Camacho J J , Pardo A , Polo A M , Reyman D and Poyato J. M L 1998 *J. Mol. Spectrosc.* **191** 248

Studies on the full vibrational energy spectra and molecular dissociation energies for some electronic states of Na_2 molecule *

Ren Wei-Yi^{1,2)} Sun Wei-Guo¹⁾

¹⁾*Institute of Physics , College of Chemical Engineering , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)*

²⁾*Institute of Theoretical Physics , Xihua Normal University , Nanchong 637002 , China)*

(Received 9 May 2004 ; revised manuscript received 25 June 2004)

Abstract

Modern experimental methods or accurate quantum theory methods usually may obtain a vibrational energy subset $[E_v]$ containing m energies , but it may be very difficult to have all the excited high-lying vibrational energies for the electronic states of most diatomic molecules. Since the full vibrational spectrum and the molecular dissociation energies of the electronic states of Na_2 molecule are very important in many studies and applications , the vibrational spectroscopic constants and the full vibrational spectra of some electronic states of Na_2 molecules are acquired using the algebraic method (AM) , and the dissociation energy (DE) of these states are obtained using the algebraic energy method (AEM). The results show that AM can give accurate vibrational spectroscopic constants and correct full vibrational energy spectrum $\{ E_v \}$ from experimental vibrational energy subset $[E_v]$, and the molecular dissociation energies obtained using the AEM have much better accuracy than those generated using the vibrational constants given in the literature. The AEM can give reliable values of the dissociation energies for some excited electronic states whose DE may not be available in the literature.

Keywords : Na_2 molecule , algebraic method , vibrational energy , dissociation energy , electronic excited states

PACC : 3190 , 3420

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