

碱金属氢化物双原子分子部分电子态的 完全振动能谱和分子离解能的精确研究*

胡士德¹⁾ 孙卫国¹⁾ 任维义²⁾ 冯 灏³⁾

1) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) 西华师范大学理论物理研究所, 南充 637002)

3) 四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

(2005 年 10 月 10 日收到, 2005 年 12 月 11 日收到修改稿)

应用作者建立的基于微扰理论能级表达式的代数方法, 研究了碱金属氢化物双原子分子⁶LiH, ⁷LiH, NaH, KH, RbH 和 CsH 的 $A^1\Sigma^+$ 电子态的完全振动能谱 $\{E_v\}$, 并应用基于代数方法的代数能量方法分别研究了以上各分子电子态的离解能. 得到了这些电子态的精确的振动光谱常数 and 包括接近分子离解极限在内的完全振动能谱以及正确的理论离解能, 从而为许多需要这些双原子分子的精确振动光谱的科学研究提供了必要的数据.

关键词: 碱金属氢化物, 代数方法, 振动能级, 离解能

PACC: 3190, 3420

1. 引 言

在分子结构和分子势能的研究中, 碱金属及碱金属氢化物双原子分子作为最简单的双原子分子体系, 一直是人们重视的研究课题^[1-11]. 由于 LiH 分子是该体系中结构最简单的氢化物双原子分子, 理论和实验物理学家对这类分子及其同位素分子进行了大量的研究^[2, 4, 5]. 通过对这些简单的双原子分子体系的性质的研究, 可以更深入地探索微观领域的许多物理行为.

在星际空间, 氢的丰度比其他元素的丰度都要高, 氢化物作为宇宙中最早形成的主要化合物之一, 为其他更为复杂的化合物的形成提供了一定的基础条件^[12], 即使在现在, 通过研究分子光谱来探测星际空间的氢化物分子仍然是天体物理学的重要课题^[13, 14]. 碱金属氢化物双原子分子的 $A^1\Sigma^+$ 电子态, 由于其反常行为, 引起了越来越多的理论和实验物理学家的关注^[1-5]. 该电子态的相邻振动能级间隔不像一般分子电子态那样随着振动量子数的增加而逐渐减小, 而是先增加到一个最大值后才开始逐渐减小, 而且与其他分子电子态的情形不同, 它的非

谐振常数常常小于零, 即 $\omega_e x_e < 0$. 几十年来, 人们对这类分子的 $A^1\Sigma^+$ 电子态的振动能量进行了大量的理论和实验研究^[1-5], 取得了很大进展, 但大部分研究结果只是得到了部分低振动能级的数值, 而它们的高激发振动量子态的精确能级仍很缺乏. 例如对于 NaH 分子的 $A^1\Sigma^+$ 电子态, Stwalley 等^[3] 在 1991 年只得到了 $v = 0-20$ 的振动能级, 其最高振动能量 $E_{v=20} = 7080.65\text{cm}^{-1}$ 远小于该电子态的离解能 10143cm^{-1} , 因此, 人们仍然很缺乏振动量子数大于 20 的许多振动能级. 由于受实验设备和技术的限制, 对大部分分子电子态来说很难应用实验方法测得高振动激发态特别是接近离解极限的振动能级, 因此研究它们的完全振动能谱特别是接近离解极限的物理行为仍有非常重要的意义.

分子离解能的精确确定对长程分子光谱和过冷原子间的碰撞以及分子势能函数等许多领域的研究都很重要^[15-19], 而直接测定离解能的精确数值在实验上有时比较困难. 在理论上, 由于量子力学 *ab initio* 方法自身的理论局限, 也很难得到精确的离解能, 而且计算过程往往很复杂, 即使对于结构简单的 H_2 分子基态, 构造计算精确离解能的分子波函数也非常复杂, 考虑的修正因素也很多^[20]. 而对于分子

* 国家自然科学基金(批准号: 10474068)和教育部科学基金资助的课题.

电子激发态的离解能,实验上往往是在基态离解能的基础上,结合激发态电子能量和原子的跃迁频率等得到的^[4].本文在应用代数方法获得分子的精确完全振动能谱的基础上,应用代数能量方法从理论上获得了分子的正确离解能,从而为长程分子光谱和分子反应动力学等研究提供了重要的数据.

本文简要介绍了研究双原子分子完全振动能谱和离解能的理论与方法(代数方法(algebraic method, AM)^[21-22]和代数能量方法(algebraic energy method, AEM)^[9]);介绍了应用代数方法和代数能量方法研究⁶LiH,⁷LiH,⁸NaH,⁹KH,¹⁰RbH,¹¹CsH的 $A^1\Sigma^+$ 电子态的结果与讨论.

2. 理论与方法

孙卫国等应用微扰理论获得了研究双原子分子振动能级的解析表达式^[21-22]

$$E_v = \omega_0 + (\omega_e + \omega_{e0})\left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 + \omega_e t_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^5 + \omega_e s_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^6 + \omega_e r_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^7 + \dots, \quad (1)$$

与 Herzberg 的能级经验表达式^[23]相比, ω_0 和 ω_{e0} 是新出现的项,其中 ω_0 对应于 $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ 的第0次幂;

ω_{e0} 对应于 $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ 的第1次幂,是谐振常数 ω_e 的修正项.与 Dunham 的能级表达式^[24]相比,

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \omega_0; Y_{10} = (\omega_e + \omega_{e0}); \\ Y_{20} &= -\omega_e x_e; Y_{30} = \omega_e y_e; \\ Y_{40} &= \omega_e z_e; Y_{50} = \omega_e t_e; \\ Y_{60} &= \omega_e s_e; Y_{70} = \omega_e r_e. \end{aligned} \quad (2)$$

如前所述,现代实验技术和现代量子理论由于各自的缺陷和局限,往往很难获得双原子分子高振动激发态尤其是接近分子离解区域的分子振动能级,但实验上一般总能获得绝大多数稳定双原子分子电子态的一部分相对较低激发态的精确振动能级子集合 $\{E_v\}$.AM方法利用这个物理事实,在计算分子电子态的振动光谱常数和完全振动能谱时,从已知的 n 个实验振动能级中选择 m ($m \leq n$)个精确能级代入(1)式,组成一个 m 维方程组,写成矩阵形式为^[21]

$$AX = E, \quad (3)$$

其中 A 为系数矩阵,其矩阵元的形式为 $A_{k,k} = \left(v + \frac{1}{2}\right)^k$, $k=0,1,2,\dots$; X 为振动光谱常数组成的列向量,其中 $\omega'_e = \omega_e + \omega_{e0}$; E 为所选择的实验振动能级组成的列向量,它们的形式分别为

$$X = \begin{pmatrix} \omega_0 \\ \omega'_e \\ -\omega_e x_e \\ \omega_e y_e \end{pmatrix}; E = \begin{pmatrix} E_v \\ E_{v+i} \\ E_{v+j} \end{pmatrix}, \quad (v=0,1,2,\dots). \quad (4)$$

利用标准的代数方法,不用任何数学近似和物理模型,可以严格求解上述代数方程组并得到一组光谱常数 X ,当 $m < n$ 时,可以得到 C_n^m 组光谱常数,其中总有一组能最好地满足下列物理要求:

$$E_{v_{\max}} \leq D_e, \quad (5)$$

$$D_e - E_{v_{\max}} \rightarrow \text{足够小}, \quad (6)$$

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

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

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

这样求得的光谱常数即是该分子体系正确振动光谱常数集合中的一组最佳物理表象,将该组光谱常数代入(1)式即可得到该分子体系的完全振动能谱 $\{E_v\}$,同时得到最大振动量子数 v_{\max} 和最大振动能量 $E_{v_{\max}}$.以上即为根据有限数量的精确实验振动能级,从理论上获得某分子电子态的完全振动能谱 $\{E_v\}$ 的代数方法AM^[21-22].

为了进一步求得分子的正确离解能,任维义等在代数方法的基础上建议了分子离解能 D_e 的上、下界^[9]

$$E_{v_{\max}} \leq D_e \leq E_{v_{\max}} + \sum_{j=J_{\min}}^{J_{\max}-1} (E_{v_{\max}+j+1} - E_{v_{\max}+j}) \quad (10)$$

或

$$E_{v_{\max}} \leq D_e \leq E_{v_{\max}} + \Delta E(v_{\max}, v_{\max}-1). \quad (11)$$

对于大多数分子电子态,(10)式右端的求和以及

(11)式右端的 $\Delta E(v_{\max}, v_{\max} - 1)$ 都很小. 当求和项为零时 (10)式可变为

$$D_e = E_{v_{\max}} \quad (12)$$

即此时该分子电子态的真实离解能 D_e 等于或者非常接近于 $E_{v_{\max}}$.

对于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该分子态的精确离解能 D_e , 在这种情况下, 可用下式^[9]:

$$D_e^{\text{ap}} \approx \frac{E_{v_{\max}}^{\text{AM}}}{0.99} \quad (13)$$

获得这类电子态的误差在 1.0% 以内的近似离解能, 其中 $E_{v_{\max}}^{\text{AM}}$ 是由 AM 方法得到的该电子态的最高振动能级, 而体系的真实离解能 D_e 一般应在 $E_{v_{\max}}^{\text{AM}}$ 和 D_e^{ap} 之间, 即

$$E_{v_{\max}}^{\text{AM}} \leq D_e \leq D_e^{\text{ap}} \quad (14)$$

以上即为获得分子离解能正确数值的代数能量方法 AEM^[9].

3. 应用与讨论

本文应用 AM 方法, 研究了碱金属氢化物双原子分子⁶LiH, ⁷LiH, NaH, KH, RbH, CsH 的 $A^1\Sigma^+$ 电子态的振动光谱常数和完全振动能谱 $\{E_v\}$, 并根据获得的完全振动能谱应用 AEM 方法研究了各分子电子态的离解能, 结果列于表 1 和表 2 中.

表 1 分别列出了文献给出的和应用 AM 方法得到的各电子态的振动光谱常数, 最大振动量子数 v_{\max} , 最大振动能量 $E_{v_{\max}}$; 分子离解能的实验值 D_e^{expt} 和应用 AEM 方法得到的数值 D_e^{AEM} 及其相对于实验离解能的百分误差 $\Delta D_e\%$. 比较可知, 就多数电子态的低阶振动光谱常数而言, AM 振动光谱常数与文献给出的数值符合得较好; 而对高阶振动光谱常数, AM 与文献值的差异较大, 且文献往往还缺乏部分高阶常数.

表 2 列出了各分子电子态已知的实验振动能级 E_v^{expt} , 使用表 1 中文献的光谱常数计算得到的理论振动能级 E_v^{Theo} 和由 AM 振动光谱常数计算得到的完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$. 由于在求解 AM 振动光谱常数的过程中没有使用任何数学近似和物理模型, 因此

得到的振动能级不仅重复了已知的实验振动能级, 而且能够正确地产生实验上难以得到的所有高激发态振动能级, 从而获得了非常接近离解能的最高振动能级 $E_{v_{\max}}^{\text{AM}}$ 和对应的最大振动量子数 v_{\max} , 在此基础上应用 AEM 方法得到的离解能 D_e^{AEM} 非常接近于实验离解能 D_e^{expt} . 对于 KH 分子的 $A^1\Sigma^+$ 电子态, 文献 3 只给出了振动量子数 $v = 0-26$ 的振动能级, 而 AM 方法得到的振动能级为 $v = 0-35$ 共 36 个, 而且低振动能级的数值与文献 3 的数值几乎完全重合, 在此基础上应用 AEM 方法得到的离解能 $D_e^{\text{AEM}} = 8697.63\text{cm}^{-1}$, 与实验离解能 $D_e^{\text{expt}} = 8698\text{cm}^{-1}$, 相差仅为 0.0043%. 对于 CsH 分子的 $A^1\Sigma^+$ 电子态, 文献 3 只给出了振动量子数 $v = 0-20$ 的振动能级, 但 AM 完全振动能谱却包含了 $v = 0-38$ 共 39 个振动能级, 如图 1 所示.

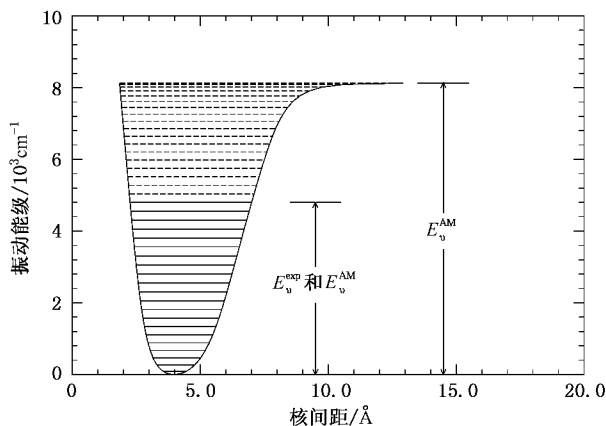


图 1 CsH 分子 $A^1\Sigma^+$ 电子态的实验振动能级和 AM 完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$

由表 2 还可看出, 由文献给出的振动光谱常数计算得到的理论振动能级 E_v^{Theo} 多数都与相对应的各实验能级 E_v^{expt} 有几个或 10 多个 cm^{-1} 的差异, 有的还达到了 50 多个 cm^{-1} (如 NaH 电子态的 $v = 20$), 个别的甚至还相差 1000 个 cm^{-1} 以上 (如 KH 电子态的 $v = 25, 26$). 对 RbH 和 CsH 分子的 $A^1\Sigma^+$ 态而言, 虽然其较低阶的能级 E_v^{Theo} 也与已知的 E_v^{expt} 符合得很好, 但他们的高激发态能级 E_v^{Theo} 却误差渐大, 这可由他们的最大振动能级 $E_{v_{\max}}^{\text{Theo}}$ 远大于实验离解能 D_e^{expt} 得知. 由表 2 还知, 由文献数据产生的 $\Delta D\%$ 都比相应 AM 的 $\Delta D\%$ 大, 说明文献能谱 $\{E_v^{\text{Theo}}\}$ 比 AM 能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ 的质量差.

表 1 碱金属氢化物双原子分子振动光谱常数 最大振动量子数 v_{\max} , 最大振动能级 $E_{v_{\max}}$ 和分子离解能 D_e (除 v_{\max} 和 ΔD_e 外, 单位均为 cm^{-1})

	ω_0	ω'_e *	$\omega_e x_e$	$10^3 \omega_e y_e$	$10^2 \omega_e z_e$	$10^4 \omega_e t_e$	$10^5 \omega_e s_e$	$10^8 \omega_e r_e$	v_{\max}	$E_{v_{\max}}$	D_e	ΔD_e **
$^6\text{LiH-A}^1\Sigma^+$	4.577378	245.350815	-22.895027	-20.354924	12.92340	-59.41821	16.17529	-197.4918	26	8679.03	8679.03(AEM)	0.029
文献[4]		236.93379	-29.41569	-43.35693	57.8994	-588.196	398.663	-16816.2	16	6060.93	8681.6 ± 0.4 [#]	
$^7\text{LiH-A}^1\Sigma^+$	4.4968564	242.6536779	-22.7529923	-20.8385669	13.9964703	-67.8639598	19.1802282	-236.603246	26	8679.37	8679.37(AEM)	0.026
文献[4]		234.50825	-28.81350	-42.03237	55.5530	-558.553	374.676	-15641.8	15	5630.47	8681.6 ± 0.3 [#]	
$\text{NaH-A}^1\Sigma^+$	0.860264	317.575443	-2.68248462	2.7123641	-4.108553	18.3762271	-3.5474005	22.4336231	34	10131.58	10131.58(AEM)	0.11
文献[3]	0.86	317.56	-2.703	2.62	-3.9	16.	-2.4		20	7080.65	10143 [#]	
$\text{KH-A}^1\Sigma^+$	2.067189	222.672626	-7.23126987	-3.3511485193	0.927766725	-3.368659436	1.04530883	-14.065404	35	8697.63	8697.63(AEM)	0.0043
文献[3]	2.05	222.74135	-7.16946996	-3.129870308	0.56141654	0.48714908			26	7246.90	8698 [#]	
$\text{RbH-A}^1\Sigma^+$	1.646942	211.788148	-6.43746689	-2.44037629	0.19125666	0.65268065	-0.14152514		40	8938.57	8938.57(AEM)	0.027
文献[3]	1.67	211.74	-6.47	-2.53	0.304				14	3795.30	8941 [#]	
$\text{CsH-A}^1\Sigma^+$	1.865745	168.9224065	-7.22810655	-2.74489484	0.54637711	-1.71452658	0.594860185	-8.2144717	38	8129.63	8129.63(AEM)	0.0046
文献[3]	1.81	169.05833	-7.1487519	-2.5477119	0.295268				20	4798.36	8130 [#]	

* 对于 AM 计算值: $\omega'_e = \omega_e + \omega_{v_0}$, 对于文献值: $\omega'_e = \omega_e$.

** $\Delta D_e\% = \frac{|D_e^{\text{exp}} - D_e^{\text{AEM}}|}{D_e^{\text{exp}}} \times 100\%$. # 为分子离解能的实验数据.

表 2 部分碱金属氢化物 $A^1\Sigma^+$ 电子态的实验振动能级, 理论振动能级和 AM 完全振动能谱 $\{E_v\}$ (能量单位为 cm^{-1})

v	^6LiH			^7LiH		
	E_v^{expt} 文献 4]	E_v^{AM}	E_v^{Theo} 文献 4]	E_v^{expt} 文献 2]	E_v^{AM}	E_v^{Theo} 文献 4]
0	132.73	132.730	125.313	131.26	131.260	123.965
1	417.01	417.859	409.480	412.28	413.298	404.835
2	733.75	733.750	726.187	725.25	725.627	717.750
3	1073.51	1073.055	1066.042	1060.94	1060.940	1053.519
4	1430.59	1430.095	1423.121	1413.74	1413.671	1406.327
5	1800.80	1800.456	1793.281	1779.57	1779.539	1772.110
6	2180.82	2180.655	2173.287	2155.19	2155.190	2147.701
7	2567.94	2567.885	2560.420	2537.91	2537.919	2530.438
8	2959.82	2959.820	2952.325	2925.47	2925.470	2918.014
9	3354.47	3354.470	3346.960	3315.89	3315.890	3308.426
10	3750.09	3750.080	3742.548	3707.44	3707.439	3699.931
11	4145.08	4145.059	4137.517	4098.53	4098.530	4090.985
12	4537.95	4537.934	4530.408	4487.70	4487.700	4480.168
13	4927.31	4927.310	4919.800	4873.61	4873.588	4866.098
14	5311.84	5311.840	5304.283	5254.97	5254.918	5247.406
15	5690.18	5690.180	5682.501	5630.47	5630.470	5622.764
16	6060.93	6060.930	6053.297		5999.027	5991.005
17		6422.546	6415.916		6359.289	6351.320
18		6773.214	6770.217		6709.738	6703.456
19		7110.676	7116.747		7048.448	7047.828
20		7432.001	7456.470		7372.820	7385.342
21		7733.282	7789.862		7679.236	7716.676
22		8009.265	8114.946		7962.623	8040.671
23		8252.879	8423.757		8215.902	8351.341
24		8454.677	8696.572		8429.326	8632.939
25		8602.169	8893.091		8589.686	8852.351
26		8679.031	8939.600		8679.373	8947.951
27						
28						
29						
30						
31						
32						
33						
D_e^{expt}	8681.6 ± 0.4			8681.6 ± 0.3		
	文献 4]			文献 4]		
$\Delta D\%$ *		0.029	- 2.972		0.026	- 3.068

* $\Delta D\% = \frac{D_e^{\text{expt}} - E_v^{\text{max}}}{D_e^{\text{expt}}} \times 100\%$; E_v^{expt} 为振动能量的实验数值; E_v^{Theo} 为根据相应文献光谱常数计算的理论振动能级; E_v^{AM} 为 AM 振动能级; D_e^{expt}

为实验离解能.

表 2(续)

v	NaH			KH		
	E_v^{expt} 文献 [3]	E_v^{AM}	E_v^{Theo} 文献 [3]	E_v^{expt} 文献 [3]	E_v^{AM}	E_v^{Theo} 文献 [3]
0	160.35	160.350	160.346	115.17	115.170	115.174
1	483.98	483.980	483.980	351.26	351.260	351.266
2	814.37	814.368	814.374	599.04	599.040	599.046
3	1151.60	1151.600	1151.609	856.87	856.870	856.919
4	1495.24	1495.244	1495.251	1123.26	1123.254	1123.439
5	1844.50	1844.502	1844.497	1396.82	1396.820	1397.313
6	2198.34	2198.340	2198.291	1676.28	1676.301	1677.412
7	2555.59	2555.590	2555.434	1960.46	1960.528	1962.771
8	2915.04	2915.042	2914.671	2248.28	2248.416	2252.600
9	3275.51	3275.510	3274.763	2538.75	2538.963	2546.287
10	3635.88	3635.890	3634.539	2830.97	2831.246	2843.405
11	3995.19	3995.190	3992.932	3124.12	3124.418	3143.714
12	4352.61	4352.558	4349.003	3417.44	3417.710	3447.175
13	4707.45	4707.286	4701.935	3710.26	3710.428	3753.947
14	5059.18	5058.807	5051.027	4001.95	4001.950	4064.400
15	5407.38	5406.679	5395.652	4291.95	4291.729	4379.115
16	5751.67	5750.562	5735.215	4579.74	4579.285	4698.893
17	6091.69	6090.178	6069.081	4864.85	4864.194	5024.762
18	6427.00	6425.269	6396.491	5146.85	5146.085	5357.980
19	6756.96	6755.550	6716.462	5425.34	5424.619	5700.042
20	7080.65	7080.650	7027.667	5699.94	5699.470	6052.686
21		7400.053	7328.300	5970.30	5970.300	6417.898
22		7713.034	7615.918	6236.09	6236.730	6797.921
23		8018.592	7887.277	6496.97	6498.295	7195.255
24		8315.383	8138.138	6752.62	6754.404	7612.669
25		8601.651	8363.063	7002.71	7004.280	8053.203
26		8875.165	8555.195	7246.90	7246.900	8520.175
27		9133.150	8706.015		7480.916	9017.187
28		9372.230	8805.085		7704.577	9548.131
29		9588.366	8839.775		7915.626	10117.193
30		9776.812	8794.971		8111.200	10728.863
31		9932.064	8652.762		8287.701	11387.935
32		10047.826	8392.121		8440.672	12099.519
33		10116.984	7988.555		8564.639	12869.042
34		10131.584	7413.744		8652.957	13702.255
35					8697.625	14605.243
D_e^{expt}	10143 文献 [3]			8698 文献 [3]		
$\Delta D\%$		0.11	26.91		0.0043	-67.91

表 2(续)

v	RbH			CsH		
	E_v^{expt} 文献 [3]	E_v^{AM}	E_v^{Theo} 文献 [3]	E_v^{expt} 文献 [3]	E_v^{AM}	E_v^{Theo} 文献 [3]
0	109.12	109.120	109.126	88.10	88.100	88.095
1	333.00	333.000	332.999	270.64	270.613	270.637
2	567.62	567.619	567.623	465.27	465.257	465.270
3	811.62	811.620	811.626	670.61	670.610	670.606
4	1063.71	1063.707	1063.709	885.33	885.343	885.329
5	1322.64	1322.653	1322.646	1108.20	1108.210	1108.195
6	1587.28	1587.299	1587.284	1338.03	1338.039	1338.028
7	1856.54	1856.561	1856.542	1573.73	1573.733	1573.726
8	2129.41	2129.430	2129.413	1814.26	1814.260	1814.255
9	2404.96	2404.972	2404.963	2058.66	2058.660	2058.654
10	2682.33	2682.330	2682.330	2306.04	2306.040	2306.033
11	2960.72	2960.720	2960.726	2555.57	2555.577	2555.571
12	3239.43	3239.430	3239.436	2806.52	2806.520	2806.519
13	3517.81	3517.816	3517.816	3058.20	3058.190	3058.198
14	3795.30	3795.300	3795.299	3310.01	3309.981	3310.002
15		4071.360	4071.386	3561.40	3561.363	3561.395
16		4345.527	4345.655	3811.91	3811.875	3811.909
17		4617.377	4617.754	4061.15	4061.130	4061.151
18		4886.524	4887.407	4308.80	4308.800	4308.796
19		5152.605	5154.408	4554.60	4554.618	4554.592
20		5415.276	5418.625	4798.36	4798.360	4798.356
21		5674.198	5680.001		5039.836	5039.977
22		5929.022	5938.548		5278.869	5279.415
23		6179.379	6194.355		5515.275	5516.699
24		6424.864	6447.580		5748.835	5751.931
25		6665.020	6698.458		5979.263	5985.284
26		6899.323	6947.294		6206.171	6217.000
27		7127.161	7194.467		6429.025	6447.392
28		7347.820	7440.429		6647.095	6676.847
29		7560.459	7685.705		6859.399	6905.819
30		7764.095	7930.893		7064.642	7134.834
31		7957.576	8176.664		7261.144	7364.491
32		8139.563	8423.761		7446.759	7595.457
33		8308.502	8673.001		7618.795	7828.471
34		8462.601	8925.273		7773.910	8064.343
35		8599.805	9181.542		7908.015	8303.954
36		8717.770	9442.841		8016.154	8548.256
37		8813.831	9710.279		8092.382	8798.270
38		8884.978	9985.039		8129.630	9055.091
39		8927.823	10268.375			
40		8938.569	10561.613			
D_e^{expt}	8941 文献 [3]			8130 文献 [3]		
$\Delta D\%$		0.027	- 18.13		0.0046	- 11.38

4. 总 结

本文用作者最近建议的 AM 方法研究了碱金属氢化物双原子分子⁶LiH,⁷LiH,⁸NaH,⁹KH,¹⁰RbH 和 CsH 的 $A^1\Sigma^+$ 电子态的完全振动能谱 $\{E_v^{AM}\}$. 这些 AM 振动能谱比由文献给出的振动光谱常数计算得到的理论振动能谱 $\{E_v^{Theo}\}$ 更精确, 尤其是对处于分子渐近区和离解区的高振动激发态; AM 能谱不仅很好地重复了已知的实验振动能级, 而且更重要的是得到了这些电子态的包括接近分子离解极限在内的精确的全部高振动激发能级, 为进一步精确研究这些电子态的分子势能、分子散射问题等工作提供了重要数据. 进而, 以获得的 AM 完全振动能谱 $\{E_v^{AM}\}$ 为基础, 应用 AEM 方法得到了各分子电子态离解能的正确数值. 这些理论离解能 D_e^{AEM} 与已知的实验离解能的误差一般都很小, 其中的最大相对百分误差仅为 0.11%, 完全在不同实验值之间的允许误差范围之内.

对于绝大多数双原子分子的电子态, 其完全振动能谱 $\{E_v\}$ 特别是高振动激发能级的数据还非常缺乏. 由于处于高振动激发态的分子的原子核运动太快且不稳定, 此时量子理论中普遍使用的 Born-Oppenheimer 近似已有较大误差甚至不再正确, 所以量子理论计算的这些高激发态的振动能级误差较大, 甚至是完全错误的; 另一方面, 现代实验技术也很难获得这些高激发态的正确振动能级, 但一般都可以获得一部分不太高激发态的振动能级的精确数值. 因为精确的实验能级包含了包括相对论效应、电磁效应在内的几乎全部重要的物理效应和振动信息, AM 方法从这些实验能级出发, 利用经微扰理论证明了的振动能级和光谱常数之间的正确函数关系, 通过严格求解代数方程组, 所以能够得到描述分子体系真实振动信息的一组精确的 AM 振动光谱常

数, 进而可以得到分子体系的 AM 完全振动能谱 $\{E_v^{AM}\}$. 由于计算过程中没有使用任何数学近似和物理模型, 只要实验能级是足够精确的, 那么如此得到的 AM 完全振动能谱也是精确的. 在此基础上应用 AEM 方法得到的分子离解能与实验值符合得很好的事实进一步验证了 AM 完全振动能谱的正确性.

从应用 AM 计算分子体系完全振动能谱的过程可以看出: 根据已知的能级构造代数方程 $AX = E$ 时, 能量矩阵 E 对计算结果具有重要的影响, 即得到的 AM 完全振动能谱的精确性和正确性依赖于已知实验能级的精确性和它们所包含的振动信息的多少. 首先从精确性上来说, 要求实验能级足够精确, 这样就可以保证从这些能级“萃取”的振动光谱常数的精确性, 从而确保 AM 完全振动能谱的精确性和离解能的正确性. 其次, 为了确保高阶振动能级的正确性, 就要求选取的振动能级包含足够的振动信息. 一般来说, 振动量子数较低的能级包含的低阶振动信息较多, 振动量子数较高的能级包含的高阶振动信息较多. 如果选取的能量矩阵 E 包含的振动信息较少, 那么得到的振动光谱常数就不能代表体系的真实物理表象, 得到的完全振动能谱的精确性就会下降, 甚至得到不正确的结果. 总之, 只要已知了包含足够振动信息的精确振动能级, 应用代数方法就能够得到足够精确的完全振动能谱.

对于分子势能存在势垒的少数分子体系, 由于它们的离解能与最大振动能级之间的关系更为复杂, 因此目前的代数能量方法不再适用, 即不能简单地根据最高振动能级得到离解能. 对于分子势能有双极小(双势阱)的少数分子体系, 只要也知道第二个势阱的部分振动能级的精确实验值, 仍然可以应用代数能量方法计算分子离解能. 对于大多数单势阱的普通分子体系, 在获得完全振动能谱的基础上, 应用代数能量方法就可以得到该分子电子态的理论离解能.

- [1] Mulliken R S 1936 *Phys. Rev.* **50** 1028
- [2] Vidal C R, Stwalley W C 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 883
- [3] Stwalley W C, Zemke W T and Yang S C 1991 *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **20** 153
- [4] Stwalley W C, Zemke W T 1993 *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **22** 87
- [5] Shama A K, Chandra S 2000 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** 2623
- [6] Wen J, Sun W G, 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] Khelifi N, Oujia B, Gadea F X 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 2879
- [8] Lu G H, Sun W G, Feng H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1753 (in Chinese) [鲁光辉、孙卫国、冯 灏 2004 物理学报 **53** 1753]
- [9] 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]
- [10] Sun W G, Ren W Y, Hou S L, Feng H 2005 *Molecular Physics* **103** 2335

- [11] Shu C J , Sun W G , Ren W Y , Feng H 2005 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **22** 204 (in Chinese) [舒纯军、孙卫国、任维义、冯 灏 2005 原子与分子物理学报 **22** 204]
- [12] Brewster M A , Ziurys L M 2001 *The Astrophysical Journal* **559** 1190
- [13] Combes F , Wiklind T 1998 *Astron. Astrophys.* **334** L81
- [14] Okabayashi T , Tanimoto M 2000 *The Astrophysical Journal* **543** 275
- [15] Ren W Y , Sun W G , Hou S L , Feng H 2004 *Science in China Ser. G* **34** 655 (in Chinese) [任维义、孙卫国、侯世林、冯 灏 2004 中国科学 G 辑 **34** 655]
- [16] Leroy R J , Bernstein R B 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 3869
- [17] Jones K M , Maleki S , Bize S *et al* 1996 *Phys. Rev. A* **54** R1006
- [18] Yan S Y , Zhu Z H 2004 *Chin. Phys.* **13** 2053
- [19] Xie A D , Yan S Y , Zhu Z H , Fu Y B 2005 *Chin. Phys.* **14** 1808
- [20] Kolos W , Rychlewski J 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 3960
- [21] Sun W G , Hou S L , Feng H , Ren W Y 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 93
- [22] Sun W G , Hou S L , Feng H , Ren W Y 2002 *Nuclear Physics Review* **19** 91 (in Chinese) [孙卫国、侯世林、冯 灏、任维义 2002 原子核物理评论 **19** 91]
- [23] Herzberg G 1953 *Molecular Spectra and Molecular Structure (I) , Spectra of Diatomic Molecules* (New York : Van Nostrand) p80
- [24] Dunham J L 1932 *Phys. Rev.* **41** 721

Studies on the full vibrational energies and dissociation energies for some states of alkali hydride molecules *

Hu Shi-De¹⁾ Sun Wei-Guo¹⁾ Ren Wei-Yi²⁾ Feng Hao³⁾

1 \checkmark *Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)*

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

3 \checkmark *College of Physical Science and Technology , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)*

(Received 10 October 2005 ; revised manuscript received 11 December 2005)

Abstract

The full vibrational energy spectra for the $A^1\Sigma^+$ states of alkali hydride diatomic molecules ${}^6\text{LiH}$, ${}^7\text{LiH}$, NaH , KH , RbH and CsH have been studied using algebraic method (AM), and the dissociation energies D_e of these molecules have also been studied using algebraic energy method (AEM). The results show that the AM produces accurate full vibrational energy spectra for these molecules for the first time so far as we know, and based on these AM spectra, the AEM can give correct molecular dissociation energies D_e for these systems.

Keywords : alkali hydride , algebraic method , vibrational energy , dissociation energy

PACC : 3190 , 3420

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10474068) and by the Science Foundation of State Education Ministry of China.