

${}^7\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的振动能级、转动惯量 及离心畸变常数*

施德恒^{1)†} 孙金锋²⁾ 朱遵略^{2)‡} 马 恒²⁾ 杨向东³⁾

1) 信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

2) 河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

3) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2007 年 3 月 19 日收到, 2007 年 4 月 22 日收到修改稿)

使用密度泛函理论 B3LYP 和 B3P86, 以及组态相互作用方法 CCSD(T) 和 QCISD, 利用多个基组对 ${}^7\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的平衡核间距 (R_e)、谐振频率 (ω_e) 和离解能 (D_e) 进行了计算, 发现在 CCSD(T)_{cc-PVQZ} 理论水平下得到的结果 ($R_e = 0.2698$ nm, $\omega_e = 346.82$ cm⁻¹ 和 $D_e = 1.0487$ eV) 与实验值非常相符. 在 0.15—2.7 nm 的核间距内对 ${}^7\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的势能曲线进行了计算, 同时使用最小二乘法将计算结果拟合成解析势能函数. 利用拟合出的解析势能函数并结合 Rydberg-Klein-Rees 方法, 计算了光谱常数 $\omega_e\chi_e$, α_e 和 B_e , 其值分别为 $\omega_e\chi_e = 2.648$ cm⁻¹, $\alpha_e = 0.00702$ cm⁻¹ 和 $B_e = 0.6601$ cm⁻¹, 也与实验值非常相符. 以得到的解析势能函数为基础, 通过求解双原子分子核运动的径向 Schrödinger 方程, 找到了 $J=0$ 时 ${}^7\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的全部 41 个振动态, 求出了每一振动态的振动能级、振动经典转折点及其转动惯量, 其值与实验结果相符得很好. 同时, 利用得到的解析势能函数, 还首次求得了相应于各振动态的 6 个离心畸变常数 (D_v , H_v , L_v , M_v , N_v 和 O_v).

关键词: 解析势能函数, 振动能级, 转动惯量, 离心畸变常数

PACC: 3520G, 3410

1. 引 言

双原子分子的势能函数是双原子分子本身几何及电子结构的完全描述. 因为从双原子分子的势能函数出发可以得到双原子分子的主要物理性质, 如光谱常数、振动能级、振动经典转折点、转动惯量、离心畸变常数, 以及振-转跃迁等^[1]. 同时, 双原子分子的势能函数又是计算三原子分子解析势能函数的基础^[2,3], 因此获取准确的双原子分子势能函数具有重要的意义.

就 ${}^7\text{Li}_2$ 分子而言, 由于它在激光介质等方面有重要应用^[4], 同时它又是最小的同核金属簇合物, 可方便地用于检验各种新的理论方法, 因此这个分子受到了实验^[5-8]及理论^[4,9-17]工作者的广泛关注. 1976 年, Konowalow 等^[9-11]使用从头算方法计算了这个分子的势能曲线, 获得了近似的计算结果. 迄

今为止, 已有多人使用多种方法对这个分子进行了研究^[4,9-17]. 但就 $X^1\Sigma_g^+$ 态而言, 现有的理论计算很多都只涉及其平衡核间距、谐振频率和离解能, 虽有个别计算^[4]涉及到振动能级, 但其计算结果不仅偏离实验值较大, 而且还未计算相应于各振动能级的经典转折点、转动惯量及离心畸变常数, 而这些常数正是研究该分子从其他各态到该态的振-转跃迁的基础. 为此, 本文首先使用密度泛函理论 B3LYP 和 B3P86, 以及组态相互作用方法 CCSD(T) 和 QCISD, 利用多个基组对该态的平衡核间距 (R_e)、谐振频率 (ω_e) 和离解能 (D_e) 进行计算, 接着利用优选出的 CCSD(T) 方法和 cc-PVQZ 基组计算其势能曲线, 并将势能曲线拟合成解析势能函数, 进而利用这一解析势能函数计算了光谱常数 $\omega_e\chi_e$, α_e 和 B_e 、相应于每一振动态的振动能级、振动经典转折点、转动惯量以及离心畸变常数, 等等.

* 国家自然科学基金(批准号:10574039)和河南省教育厅自然科学研究计划项目(批准号:2007140015)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: scattering@sina.com.cn

2. 计算方法

计算是在 Gaussian03 程序包^[18]中进行的. 计算中我们使用了密度泛函理论 B3LYP 和 B3P86, 以及组态相互作用方法 CCSD(T) 和 QCISD, 同时也使用了 Aug-cc-PVTZ, cc-PVTZ, 6-311++G(3df,3pd), 6-311++G(2df,2pd), 6-311++G(df,pd), 6-311G(3df,3pd), 6-311G(2df,2pd), 6-311G(df,pd), 6-311++G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G, 6-311G 和 cc-PVQZ 等约 20 个基组. 将计算结果和实验结果^[7,8]相比较后发现, 密度泛函理论 B3LYP 和 B3P86 虽然在多个基组下都能给出较准确的 R_e 与 ω_e , 但 D_e 却都偏离实验值^[7,8]很远. 相对于密度泛

函理论 B3LYP 和 B3P86 而言, 组态相互作用方法 CCSD(T) 和 QCISD 给出的 R_e 与 ω_e 虽然偏离实验值^[7,8]稍远, 但给出的 D_e 值却较为准确. 将各种情况下的计算值与实验结果^[7,8]进行全面比较后得出, 只有在 CCSD(T) 方法和 cc-PVQZ 基组^[19-21]下得到的 R_e , ω_e 和 D_e 值才在总体上与实验结果^[7,8]最为相符. 因此, 本文的后续计算都是在 CCSD(T)/cc-PVQZ 理论水平下进行的.

在 CCSD(T)/cc-PVQZ 理论水平下得到的 R_e , ω_e 和 D_e 值, 列于表 1 中. 另外在该计算水平下进行“单点能扫描”计算, 对应于不同核间距 R 时得到的势能 $E(R)$ 值, 也部分地列入表 2 中. 限于篇幅, 本文不再给出其他计算条件下获得的 R_e , ω_e 和 D_e 值.

表 1 CCSD(T)/cc-PVQZ 理论水平下 $\text{Li}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 分子的计算光谱常数与实验结果及其他理论结果的比较

数据来源	D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$
本文计算	1.0487	0.2698	346.82	0.6601	0.00702	2.648
实验结果 ^[7]	1.0561	0.2673	—	—	—	—
实验结果 ^[8]	1.0561	0.2673	351.4	0.6726	0.00704	2.610
理论计算 ^[13]	1.040	0.2705	342.08	0.657	0.006	2.94
理论计算 ^[14]	1.034	0.269	361.3	0.659	0.007	3.36
理论计算 ^[15]	1.0552	0.2660	353.0	—	—	—
理论计算 ^[16]	1.0680	0.2658	352.4	—	—	—
理论计算 ^[17]	1.0799	0.2647	356.9	—	—	3.66

表 2 CCSD(T)/cc-PVQZ 理论水平下 $\text{Li}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 分子对应不同核间距 R 时的势能 $E(R)$ 值

R/nm	$E(R)/\text{a.u.}$	R/nm	$E(R)/\text{a.u.}$	R/nm	$E(R)/\text{a.u.}$	R/nm	$E(R)/\text{a.u.}$
0.15	-14.8126854	0.48	-14.8730072	1.17	-14.8653994	1.83	-14.8653875
0.21	-14.8880683	0.54	-14.8689242	1.26	-14.8653947	1.95	-14.8653874
0.24	-14.9005555	0.66	-14.8661364	1.35	-14.8653919	2.01	-14.8653873
0.27	-14.9036925	0.78	-14.8655828	1.41	-14.8653905	2.07	-14.8653871
0.30	-14.9015962	0.90	-14.8654559	1.50	-14.8653894	2.19	-14.8653870
0.36	-14.8912244	0.99	-14.8654234	1.59	-14.8653886	2.34	-14.8653869
0.42	-14.8804764	1.08	-14.8654077	1.71	-14.8653880	2.70	-14.8653868

对 $\text{Li}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 分子的 R_e , ω_e 和 D_e 进行理论研究的文献较多^[4,9-17], 其中较典型的有 Poteau 等^[15] 利用“有效核心赝势”与“核心极化势”相结合的方法以及 Jasik 等^[16] 使用“赝势”与“组态相互作用”相结合的方法所进行的复杂计算. Poteau 等^[15] 以及 Jasik 等^[16] 的计算被认为是成功的, 因为由这两种计算所获得的基态和多个激发态的结果都能与实验值很好地相符. 从表 1 容易看出本文所获得的计算结果与最新的理论结果^[16] 在精度上大致相当. 本文的计算

结果与实验结果^[7,8] 间的误差为: 平衡核间距 0.93%、谐振频率 1.30%、离解能 0.78%, 因此是相当好的. 另外, 利用 CCSD(T)/cc-PVQZ 理论水平下获得的势能函数对光谱常数 B_e , α_e 和 $\omega_e\chi_e$ 振动能级、振动经典转折点及转动惯量等进行计算, 所获得的结果都与相应的实验值能很好地相符. 因此本文在 CCSD(T)/cc-PVQZ 理论水平下进行的计算是成功的.

从表 2 可以看出, 本文在 CCSD(T)/cc-PVQZ 理

论水平下进行计算所得到的总能量随着核间距的增大是收敛的, 因此其基组的收敛极限^[22-24]无需外推就已达到。

3. 结果与分析

3.1. 拟合 ${}^7\text{Li}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 分子的解析势能函数

利用最小二乘法将单点能扫描结果拟合成如下形式的 Murrell-Sorbie (M-S) 函数^[25]:

$$V(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right) \exp(-a_1 \rho). \quad (1)$$

式中 $\rho = R - R_e$, R 和 R_e 分别为双原子分子的核间距和平衡核间距; D_e 为离解能; a_i 为拟合系数。

使用最小二乘法拟合(1)式, 为得到满意的结果, 本文拟合了 $n = 3, 4, 5, 6, 7$ 共 5 种情况, 结果发现 $n = 3$ 时的结果最为理想。为方便在进一步的计算中采用这一解析势能函数, 本文将 $n = 3$ 时的拟合结果连同其他相关参数一并列入表 3 中。

表 3 CCSIX(T)cc-PVQZ 理论水平下 ${}^7\text{Li}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 分子的解析势能函数

D_e/eV	R_e/nm	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	$E_{\text{RMSE}}/\text{eV}$
1.0487	0.26982	18.866	102.808	239.211	0.0026583

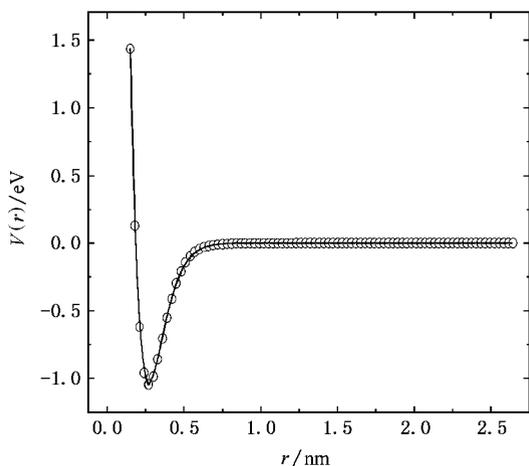


图 1 ${}^7\text{Li}_2$ 分子 $\text{X}^1\Sigma_g^+$ 态势能曲线(○为单点能扫描计算结果; —为拟合曲线)

图 1 给出了 $\text{X}^1\Sigma_g^+$ 态的势能曲线, 显而易见单点能扫描结果与拟合结果相符很好。这说明拟合出的 M-S 函数正确地表示了该态的势能函数。

为评价表 3 列出的解析势能函数的拟合质量,

在解析势能函数的拟合过程中我们采用了下式来计算拟合过程中的方均根误差 (root-mean square error, E_{RMSE}),

$$E_{\text{RMSE}} = \sqrt{\frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N (V_{\text{APEF}} - V_{\text{ab initio}})^2 \right]}. \quad (2)$$

这里, V_{APEF} 和 $V_{\text{ab initio}}$ 分别是相应点的拟合势能值和由从头算获得的单点势能值, N 是拟合的数据点数 (这里 $N = 86$). $n = 3$ 时的方均根误差仅为 0.0026583 eV (约相当于 0.0614 kcal/mol). 显然本文的拟合精度远远超过了通常所要求的“化学精度” (1.0 kcal/mol)^[26], 因此本文的拟合质量是高的, 拟合出的解析势能函数是准确、可靠的。

3.2. 利用解析势函数计算 $\text{X}^1\Sigma_g^+$ 态的光谱常数

为便于对表 3 列出的解析势能函数进行进一步的分析与评价, 我们对(1)式两边分别求二、三、四阶导数, 以得到各阶力常数 (f_2, f_3 和 f_4) 与 M-S 函数中的拟合参数 (D_e, a_1, a_2 和 a_3) 间的关系,

$$f_2 = D_e (a_1^2 - 2a_2), \quad (3)$$

$$f_3 = -6D_e \left(a_3 - a_1 a_2 + \frac{1}{3} a_1^3 \right), \quad (4)$$

$$f_4 = D_e (3a_1^4 - 12a_1^2 a_2 + 24a_1 a_3). \quad (5)$$

求出各阶力常数后, 即可利用如下的 Rydberg-Klein-Rees (RKR) 方法, 求出该态的光谱常数 B_e, α_e 及 $\omega_e \chi_e$,

$$B_e = \frac{h}{8\pi c \mu R_e^2}, \quad (6)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(1 + \frac{f_3 R_e}{3f_2} \right), \quad (7)$$

$$\omega_e \chi_e = \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2} \right)^2 \right]. \quad (8)$$

所得结果也列入表 1 中。式中, μ 为双原子分子的约化质量; h 为普朗克常数; c 为真空中的光速。从表 1 可以清楚地看出, 本文得到的 B_e, α_e 及 $\omega_e \chi_e$ 计算值与实验结果^[8]相符得很好, 这也从一个侧面说明了本文获得的解析势能函数是准确、可靠的。

3.3. 由解析势能函数计算 $\text{X}^1\Sigma_g^+$ 态的振动能级、振动经典转折点及离心畸变常数

为在理论结果和实验值间进行更为严格的比较, 下面利用表 3 列出的解析势能函数, 通过求解双原子分子核运动的径向 Schrödinger 方程, 来获得

表 4 CCSIX(T)_{cc}-PVQZ 理论水平下⁷Li₂(X¹Σ_g⁺) 分子的振动能级、振动经典转折点及转动惯量(当 J = 0 时)

ν	CCSIX(T) _{cc} -PVQZ 理论计算结果				实验结果 ^[14,15]			
	α _ν /cm ⁻¹	R _{min} /nm	R _{max} /nm	B _ν /cm ⁻¹	α _ν /cm ⁻¹	R _{min} /nm	R _{max} /nm	B _ν /cm ⁻¹
0	174.059	0.25418	0.28744	0.662890	175.032	0.25172	0.28490	0.668910
1	518.255	0.24382	0.30182	0.656079	521.261	0.24139	0.29921	0.661971
2	857.832	0.23718	0.31259	0.648716	862.264	0.23476	0.30989	0.654608
3	1191.397	0.23207	0.32192	0.646769	1197.997	0.22964	0.31912	0.647352
4	1519.330	0.22786	0.33046	0.634251	1528.413	0.22541	0.32754	0.640016
5	1841.991	0.22401	0.33852	0.631641	1853.457	0.22177	0.33545	0.632585
6	2159.852	0.22086	0.34627	0.619392	2173.072	0.21857	0.34302	0.625049
7	2471.991	0.21771	0.35381	0.611709	2487.191	0.21570	0.35034	0.617397
8	2778.334	0.21535	0.36120	0.604065	2795.741	0.21310	0.35749	0.609613
9	3072.703	0.21295	0.36737	0.596088	3090.641	0.21072	0.36453	0.601680
10	3373.920	0.21058	0.37480	0.586079	3395.798	0.20853	0.37150	0.593583
11	3663.159	0.20845	0.38110	0.579752	3687.109	0.20649	0.37843	0.585302
12	3946.618	0.20663	0.38843	0.571587	3972.462	0.20460	0.38536	0.576818
13	4223.997	0.20435	0.39583	0.563042	4251.731	0.20284	0.39231	0.568111
14	4495.270	0.20289	0.40243	0.554031	4524.776	0.20119	0.39932	0.559176
15	4760.610	0.20148	0.40898	0.544941	4791.427	0.19963	0.40641	0.550002
16	5018.559	0.20007	0.41676	0.535408	5051.534	0.19817	0.41351	0.540552
17	5270.268	0.19847	0.42391	0.525675	5304.932	0.19679	0.42093	0.530612
18	5514.831	0.19730	0.43229	0.515601	5551.399	0.19549	0.42844	0.520442
19	5753.539	0.19618	0.43972	0.505217	5790.706	0.19427	0.43613	0.509916
20	5983.959	0.19478	0.44790	0.494059	6022.658	0.19311	0.44406	0.498848
21	6206.197	0.19374	0.45619	0.482630	6246.948	0.19202	0.45228	0.487259
22	6422.011	0.19281	0.46469	0.470286	6463.314	0.19101	0.46084	0.474845
23	6628.383	0.19158	0.47381	0.458241	6671.398	0.19005	0.46978	0.462460
24	6826.349	0.19073	0.48296	0.444928	6870.893	0.18913	0.47916	0.449131
25	7015.720	0.18985	0.49285	0.431042	7061.420	0.18828	0.44908	0.454972
26	7195.304	0.18893	0.50411	0.415933	7242.556	0.18749	0.49966	0.420038
27	7365.878	0.18818	0.51508	0.399939	7413.843	0.18674	0.51098	0.404241
28	7525.630	0.18765	0.52793	0.383082	7574.873	0.18607	0.52325	0.386896
29	7675.385	0.18694	0.54096	0.365092	7724.977	0.18543	0.53667	0.368946
30	7812.802	0.18643	0.55593	0.345792	7863.708	0.18486	0.55147	0.349355
31	7939.560	0.18592	0.56282	0.324896	7990.416	0.18434	0.55809	0.328289
32	8051.302	0.18539	0.59188	0.302694	8104.473	0.18388	0.58700	0.305484
33	8152.533	0.18507	0.61415	0.280930	8205.232	0.18348	0.60899	0.280646
34	8239.021	0.18475	0.64063	0.256240	8292.029	0.18317	0.63523	0.253720
35	8309.820	0.18440	0.67306	0.226090	8364.307	0.18289	0.66752	0.224132
36	8366.971	0.18416	0.71498	0.194307	8421.613	0.18267	0.70910	0.192297
37	8408.528	0.18402	0.77169	0.159081	8463.965	0.18251	0.76572	0.157366
38	8435.936	0.18387	0.85603	0.121940	8492.044	0.18240	0.84955	0.120388
39	8451.272	0.18379	0.99328	0.085235	8507.842	0.18234	0.98637	0.083226
40	8457.173	0.18377	1.25357	0.049549	8514.778	0.18232	1.26394	0.047274

⁷Li₂(X¹Σ_g⁺) 分子的全部振动能级及其相应的振动经典转折点。因为只有对每一振动能级及其相应的振

动经典转折点进行细致的比较,才能彻底说明表 3 所列出的解析势能函数确实能、或者确实不能准确

表 5 CCSIX(T)cc-PVQZ 理论水平下 ${}^7\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的前 31 个振动态的离心畸变常数

ν	$D_\nu/10^{-5}\text{cm}^{-1}$	$H_\nu/10^{-10}\text{cm}^{-1}$	$L_\nu/10^{-15}\text{cm}^{-1}$	$M_\nu/10^{-19}\text{cm}^{-1}$	$N_\nu/10^{-24}\text{cm}^{-1}$	$O_\nu/10^{-28}\text{cm}^{-1}$
0	0.96842401	1.4297665	-3.8748044	0.94701887	-2.8579759	0.7629978
1	0.97949022	1.4178775	-3.8784826	0.92179262	-2.8007233	0.7201821
2	0.98454605	1.4043559	-3.8854853	0.89512402	-2.7586798	0.6627749
3	0.99578218	1.3890968	-3.8968950	0.86657507	-2.7282182	0.5979968
4	0.99656451	1.3719738	-3.9138534	0.83551939	-2.7049822	0.5742412
5	0.99717240	1.3528394	-3.9373361	0.80175560	-2.7048787	0.5198810
6	1.0117347	1.3315062	-3.9688482	0.76444394	-2.7269890	0.4587175
7	1.0129879	1.3077510	-4.0100567	0.72267968	-2.7766828	0.3874919
8	1.0198975	1.2813061	-4.0629522	0.67530264	-2.8610477	0.3018495
9	1.0319869	1.2518503	-4.1299350	0.62082263	-2.9895307	0.1956667
10	1.0359243	1.2189988	-4.2139256	0.55731825	-3.1748224	0.0604183
11	1.0476045	1.1822902	-4.3185080	0.48229922	-3.4340992	-0.1157734
12	1.0582779	1.1411699	-4.4481176	0.39251816	-3.7908165	-0.3498955
13	1.0793681	1.0949689	-4.6082880	0.28370967	-4.2773053	-0.6665907
14	1.0926407	1.0428778	-4.8059815	0.15022475	-4.9385341	-1.1013284
15	1.1055233	0.98391184	-5.0500330	-0.0154848	-5.8377321	-1.7068772
16	1.1268554	0.91686686	-5.3517548	-0.2236048	-7.0648414	-2.5624171
17	1.1497895	0.84026058	-5.7257693	-0.4880314	-8.7492995	-3.7866527
18	1.1631485	0.75225549	-6.1911702	-0.8279437	-11.080139	-5.5649666
19	1.1909265	0.65055523	-6.7731638	-1.2701610	-14.337310	-8.1851881
20	1.2284654	0.53226431	-7.5054246	-1.8527152	-18.942589	-12.110740
21	1.2498581	0.39369510	-8.4335286	-2.6303877	-25.542744	-18.096601
22	1.2981280	0.23009877	-9.6200502	-3.6834562	-35.149791	-27.403683
23	1.3295795	0.03528352	-11.152276	-5.1318288	-49.383001	-42.193307
24	1.3797525	-0.9198836	-13.154139	-7.1584713	-70.898766	-66.278936
25	1.4493563	-1.8453545	-15.805133	-10.049345	-104.17902	-106.60714
26	1.4986013	-2.8353969	-19.371127	-14.263688	-157.03015	-176.29941
27	1.5821977	-3.7202029	-24.256147	-20.562210	-243.55328	-301.21914
28	1.6813652	-4.9272686	-31.092519	-30.250777	-390.30944	-534.82764
29	1.7740374	-5.5539639	-40.904374	-45.666155	-649.83567	-994.07522
30	1.9168112	-8.7452672	-55.418697	-71.199683	-1132.2175	-1952.3377

地描述 ${}^7\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子. 为获得 ${}^7\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的振动能级及其相应的振动经典转折点, 必须求解如下的径向 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \mathcal{K}(J+1) + V(r) \right] \Psi_{\nu, J}(r) = E_{\nu, J} \Psi_{\nu, J}(r). \quad (9)$$

这里, $V(r)$ 就是表 3 列出的解析势能函数; ν 和 J 分别是振动量子数和转动量子数. 某一振动能级下的 $E_{\nu, J}$ 可以用如下的幂级数表示^[27]:

$$E_{\nu, J} = G(\nu) + B_v[\mathcal{K}(J+1)] - D_v[\mathcal{K}(J+1)]^2 + H_v[\mathcal{K}(J+1)]^3 + L_v[\mathcal{K}(J+1)]^4$$

$$+ M_v[\mathcal{K}(J+1)]^5 + N_v[\mathcal{K}(J+1)]^6 + O_v[\mathcal{K}(J+1)]^7. \quad (10)$$

(10) 式中的 $G(\nu)$ 就是振动能级; B_v 为转动惯量; D_v, H_v, L_v, M_v, N_v 和 O_v 为离心畸变常数. 利用“龙格-库塔”算法和 Fortran 语言编制程序求(9)式的数值解, 找到了 $J=0$ 时 ${}^7\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的全部 41 个振动态, 求出了 $J=0$ 时相应于每一振动态的振动能级、振动经典转折点及转动惯量, 所得结果如表 4 所列. 同时我们也求得了 $J=0$ 时相应于每一振动能级的 6 个离心畸变常数, 这里只在表 5 中列出前 31 个振动态的计算结果, 限于篇幅, 其余的就

不一一列出了。

需要说明的是,作者曾利用所编制的 Fortran 程序计算了 ${}^7\text{Li}_2$ 分子 $b^3\Pi_u$ 态的振动能级、振动经典转折点和转动惯量^[28], 所得结果与实验值非常相符。这表明作者所编制的 Fortran 程序是可靠的。

实验^[7]已发现 ${}^7\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子($J=0$ 时)共存在 41 个振动态, 并已利用观测到的光谱跃迁数据拟合出了相应于这 41 个振动态的振动能级、经典转折点和转动惯量, 如表 4 所列。从表 4 可以看出: 1) 本文计算得到的 ${}^7\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子($J=0$ 时)的振动态正好是 41 个, 这与实验结果完全相符; 2) 就每一振动态而言(当 $\nu=25$ 时除外), 其相应的振动能级、振动经典转折点和转动惯量与实验值之间的最大误差大约只有 1%, 因此是相当好的。据此可以得出结论, 在 CCSD(T)/cc-PVQZ 理论水平下获得的势能函数, 确实能够很好地描述 ${}^7\text{Li}_2$ 分子的 $X^1\Sigma_g^+$ 态。显然, 本文计算得到的振动能级比文献 [4] 更加接近实验值。

从表 4 可以看出, $\nu=25$ 时的振动能级、振动经典转折点及转动惯量的实验结果有异常。但根据上面的分析可以得出结论, 本文的计算结果很有可能比相应于该振动态的实验值更加接近实际情况。

对于每一振动能级的 6 个离心畸变常数, 目前

暂无实验结果可供比较。但基于上面的分析可以得出结论, 本文关于 6 个离心畸变常数的计算结果一定是准确、可靠的。

4. 结 论

本文利用“组态相互作用方法”CCSD(T)和较大的基组 cc-PVQZ, 获得了 ${}^7\text{Li}_2$ 分子 $X^1\Sigma_g^+$ 态的平衡几何、谐振频率和离解能, 拟合出了其解析势能函数。从拟合出的解析势能函数出发, 利用势能函数的物理意义并结合 RKR 方法, 计算出了这个态的光谱常数 B_e , α_e 及 $\omega_e \chi_e$ 。理论计算结果与实验值相符; 同时, 利用所获得的解析势能函数通过求解 Schrödinger 方程, 还得到了 $J=0$ 时 $X^1\Sigma_g^+$ 态的全部振动能级、振动经典转折点、转动惯量和离心畸变常数。其中, 振动能级、振动经典转折点和转动惯量与已有的实验结果也很相符, 这说明本文所进行的计算是非常成功的。

作为进一步的工作, 作者将利用本文得到的势能函数, 对低能下的两个 ${}^7\text{Li}({}^2S_g)$ 原子间的各种碰撞截面^[29]进行计算, 以便进一步应用本文得到的解析势能函数并对本文得到的解析势能函数的准确性进行进一步的检验。

- [1] Shi D H, Ma H, Sun J F, Zhu Z L 2007 *Commun. Theor. Phys.* **47** 1114
- [2] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese) [阎世英 2006 物理学报 **55** 3408]
- [3] Yan S Y, Zhu Z H 2006 *Chin. Phys.* **55** 1517
- [4] Schmidt-Mink I, Müller W, Meyer W 1985 *Chem. Phys.* **92** 263
- [5] Stwalley W C 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 2038
- [6] Hessel M M, Vidal C R 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 4439
- [7] Barakat B, Bacis R, Carrot F, Churassy S, Crozet P, Martin F 1986 *Chem. Phys.* **102** 215
- [8] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular spectra and molecular structure*. (Vol. 4) *Constants of diatomic molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold) p375
- [9] Olson M L, Konowalow D D 1976 *Chem. Phys. Lett.* **39** 281
- [10] Olson M L, Konowalow D D 1977 *Chem. Phys.* **21** 393
- [11] Olson M L, Konowalow D D 1977 *Chem. Phys.* **22** 29
- [12] Zavitsas A A 2003 *J. Mol. Spectrosc.* **221** 67
- [13] Geng Z D, Fan X W, Zhang Y S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2175 (in Chinese) [耿振铎 樊晓伟 张岩松 2006 物理学报 **55** 2175]
- [14] Shi D H, Sun J F, Yang X D, Zhu Z L, Liu Y F 2005 *Chin. Phys.* **14** 1566
- [15] Poteau R, Spiegelmann F 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **171** 299
- [16] Jasik P, Sienkiewicz J E 2006 *Chem. Phys.* **323** 563
- [17] Konowalow D D, Fish J L 1984 *Chem. Phys.* **84** 463
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B *et al* 2003 *Gaussian 03 Revision D01* (Pittsburgh PA: Gaussian Inc.)
- [19] Dunning Jr T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [20] Kendall R A, Dunning Jr T H, Harrison R J 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 6796
- [21] Woon D E, Dunning Jr T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [22] Halkier A, Helgaker T, Jørgensen P, Klopper W, Koch H, Olsen J, Wilson A K 1998 *Chem. Phys. Lett.* **286** 243
- [23] Helgaker T, Klopper W, Koch H, Noga J 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 9639
- [24] Bak K L, Jørgensen P, Olsen J, Helgaker T, Gauss J 2000 *Chem. Phys. Lett.* **317** 116
- [25] Murrell J N, Carter S, Farantos S C, Huxley P, Varandas J C 1984 *Molecular Potential Energy Functions* (Chichester: John Wiley & Sons) p9
- [26] Aguado A, Paniagua M 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1265
- [27] Herzberg G 1951 *Molecular spectra and molecular structure*, (vol. 1) (New York: Van Nostrand Reinhold) chapt. 3

- [28] Shi D H , Sun J F , Zhu Z L , Ma H , Liu Y F , Zhu Z H 2007 *Int. J. Quantum. Chem.* **107** 1856
- [29] Shi D H , Sun J F , Zhu Z L , Liu Y F , Yang X D 2006 *Chin Phys. J.* **15** 1278

Investigation on vibrational levels , inertial rotation and centrifugal distortion constants of ${}^7\text{Li}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ *

Shi De-Heng¹✉† Sun Jin-Feng²⁾ Zhu Zun-Lite^{2)✉)} Ma Heng²⁾ Yang Xiang-Dong³⁾

1 ✉ College of Physics & Electronic Engineering , Xinyang Normal University , Xinyang 464000 , China)

2 ✉ College of Physics & Information Engineering , Henan Normal University , Xinxiang 453007 , China)

3 ✉ Institute of Atomic & Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)

(Received 19 March 2007 ; revised manuscript received 22 April 2007)

Abstract

The density-functional theory(B3LYP , B3P86) and the configuration-interaction method(CCSD(T) , QCISD) presented in Gaussian03 program package are employed to calculate the equilibrium internuclear distance R_e , the harmonic frequency ω_e and the dissociation energy D_e of ${}^7\text{Li}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ under a number of basis sets. By comparison with the measurement , the conclusion is that the most accurate R_e , D_e and ω_e results(0.2698 nm , 1.0487 eV and 346.82 cm^{-1} , respectively) can be obtained at the CCSD(T)/cc-PVQZ level of theory. The potential energy curve at this level is calculated over a wide internuclear separation range of 0.15 to 2.7 nm at a 0.03 nm step size and is fitted to the analytic Murrell-Sorbie function. With the potential obtained at the CCSD(T)/cc-PVQZ level of theory , the rest spectroscopic parameters($\omega_e\chi_e$, α_e and B_e) are calculated and the values are 2.648 cm^{-1} , 0.00702 cm^{-1} and 0.6601 cm^{-1} , respectively , which are in excellent agreement with the experimental ones. By solving the radial Schrödinger equation of nuclear motion , the total number of 41 vibrational states has been found when $J = 0$ for this $\text{X}^1\Sigma_g^+$ state. For each vibrational state , the vibrational level , the classical turning point and the inertial rotation constant have been computed , which are in good agreement with the experimental findings. The complete centrifugal distortion constants(D_v , H_v , L_v , M_v , N_v and O_v) are reported for the first time for the first 31 vibrational states when $J = 0$.

Keywords : analytic potential energy function , vibrational level , inertial rotation constant , centrifugal distortion constant

PACC : 3520G , 3410

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10574039) and Natural Science Foundation of Education Bureau of Henan Province , China(Grant No. 2007140015).

† Corresponding author. E-mail : scattering@sina.com.cn