

碱金属双原子分子部分电子态的完全 振动能谱和离解能*

田寅¹⁾ 冯灏^{2)†} 孙卫国²⁾³⁾

1) (四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064)

2) (西华大学物理与化学学院, 先进计算研究中心, 成都 610039)

3) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2010年1月27日收到; 2010年3月24日收到修改稿)

对大多数双原子分子电子态的高阶振动能谱, 现代实验方法和量子力学理论计算都难以得到较精确的振动能级. 文中应用基于二阶微扰理论的代数方法(AM)以及计算双原子分子离解能的新表达式研究了碱金属双原子分子 Li_2 的 $3^3\Sigma_g^+$, $1^3\Delta_g$ 和 $2^3\Pi_g$, Na_2 的 $B^1\Pi_u$ 以及 K_2 的 $4^1\Sigma_g^+$ 电子态的完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ 和离解能, 理论计算结果不仅与已有的实验值相符, 而且还给出了实验尚未得到的高阶振动能级. 这些结果为碱金属双原子分子精确振动能谱和离解能的科学研究提供了重要数据.

关键词: 碱金属分子, 高阶振动能级, 离解能, 代数方法

PACS: 33.15.Fm, 33.15.Mt, 34.20.Cf

1. 引言

双原子分子振动光谱与离解能在化学物理、原子与分子物理、高压物理以及天体物理的研究工作中都是非常重要的物理量. 分子的振动能级, 特别是精确的高振动激发能级对于分子的长程相互作用、分子离解区域反应动力学过程以及光散射的研究有着特别重要的意义. 双原子分子的离解能在热力学、分子光谱和分子碰撞物理中一直受到广泛重视^[1-3]. 由于碱金属原子 D 线激光跃迁的高量子效率(99%), 碱金属在 DPAL 激光器中得到了重要应用^[4-6]. 另外碱金属双原子分子的高阶振动能级与离解能在超冷原子的碰撞、光耦合以及超精细预离解过程的研究中也具有重要的作用^[7-9].

由于碱金属双原子分子的外层电子结构相对简单, 一直都是理论与实验新方法的测试标准. 理论研究多是采用量子力学从头计算(ab initio)方法. 如 2000 年, Park 等^[10] 研究了 KRb 的部分电子态. 2001 年 Halls 等^[11] 计算了 Li_2 的 $a^3\Sigma_u^+$ 电子态, 得到

的振动能谱、离解能以及部分光谱常数与 Linton 等^[12] 1999 年的实验结果符合得相对较好. 最近几年, Ghanmi 和 Berriche 等^[13-15] 也通过计算研究了碱金属异核双原子分子离子大量的电子态, 得到了部分光谱常数与离解能等数据. 但是严格的量子力学从头计算目前只适合于少电子体系, 当电子数增加时, 计算会变得异常复杂. 物理近似的引入又使得计算值与高精度的实验值偏差较大. 在实验研究方面, 早在 1979 年 Hessel 与 Vidal^[16] 测定了 Li_2 分子 $X^1\Sigma_g^+$ 和 $B^1\Pi_u$ 电子态的振动能级, 同时还给出了相关的光谱常数. 1985 年 Amiot 等^[17] 测定了 Rb_2 分子的 $X^1\Sigma_g^+$ 电子态振动能级, 在这之后 Na_2 和 K_2 分子的基态振动能级也被实验测定^[18,19]. 进入 20 世纪 90 年代更多的学者投入到碱金属双原子分子振动能级的研究中, Li 等通过实验研究了 Li_2 的 $5^1\Sigma_g^+$, $6^1\Sigma_g^+$ 与 $3^3\Pi_g$ 电子态^[20,21], Na_2 的 $6^3\Sigma_g^+$, $4^3\Delta_g$ 与 $7^3\Delta_g$ 电子态^[22,23], K_2 的 $4^3\Delta_g$, $1^3\Delta_g$ 电子态等大量碱金属双原子分子的振动能谱, 并给出了离解能与振转光谱常数^[24,25]. 2005 年 Tsai 等^[26,27] 研究了 Na_2 分子的 $3^1\Pi_g$ 和 $5^1\Pi_g$ 电子态, 给出了 $3^1\Pi_g$ 电子态的

* 四川省科技厅基金(批准号:2009JY0140)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: fenghao@mail.xhu.edu.cn

实验离解能以及较完整光谱常数. 最近, Li 等^[28-30]逐步展开了对 Cs₂ 分子的实验研究, 而更多的学者也投入到一些新的碱金属异核双原子分子电子态的研究中^[31-33].

孙卫国等^[34]对双原子分子的振-转能谱作了深入研究并用二阶微扰理论导出了计算双原子分子体系振-转能级的新表达式, 并以此为基础建立起计算双原子分子振动能级的代数方法 (Algebraic Method, AM)^[35,36], AM 方法能够有效利用实验给出的低阶振动能级计算双原子分子包括最高振动能级在内的完全振动能谱. 在 LeRoy 和 Bernstein^[37]研究离解能的基础上, 孙卫国等^[38-40]建立起了计算双原子分子离解能的新公式. 本文介绍了 AM 方法和计算双原子分子离解能新公式的理论. 应用 AM 方法研究了碱金属双原子分子部分电子态的完全振动能谱, 用离解能的新公式计算了相关电子态的离解能, 并对结果进行了分析与讨论.

2. 理论与方法

对于稳定的双原子分子体系, 二阶微扰理论下的非相对论核运动振动能级可以表示为^[34]

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

上述 E_v 表示双原子分子振动能级, $\omega_0, (\omega_e + \omega_{e0}), \omega_e x_e, \omega_e y_e, \dots$ 为分子的振动常数, v 表示振动量子数. 由(1)式出发建立起计算双原子分子完全振动能谱的代数方法, 简称为 AM 方法.

把(1)式与 Herzberg 的经验振动能级表达式^[1]对比, 可知仅仅多了前两项中的 ω_0 与 ω_{e0} 两个小量, ω_0 对应 $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ 的零次幂, ω_{e0} 为一阶振动常数 ω_e 的修正项, 这两个小量在计算高阶振动能级时有不可忽略的贡献. (1)式与 Dunham 能级公式^[1]对比有:

$$\begin{aligned}
 Y_{00} = & \omega_0; Y_{10} = (\omega_e + \omega_{e0}); \\
 Y_{20} = & -\omega_e x_e; Y_{30} = \omega_e y_e
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{40} = & \omega_e z_e; Y_{50} = \omega_e t_e; \\
 Y_{60} = & \omega_e s_e; Y_{70} = \omega_e r_e, \quad (2)
 \end{aligned}$$

我们将微扰振动能级(1)式写成矩阵形式

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

其中 E 为所选一组 8 个实验能级组成的列向量, A 是 8×8 的系数矩阵, 其矩阵元的形式为 $A_{vk} = \left(v + \frac{1}{2}\right)^k, k = 0, 1, 2, 3, \dots, 7$. X 是振动光谱常数组成的列向量, 它们的数学表达式分别为:

$$\begin{aligned}
 X = & \begin{pmatrix} \omega_0 \\ \omega'_e \\ -\omega_e x_e \\ \vdots \\ \omega_e r_e \end{pmatrix}, E = \begin{pmatrix} E_v \\ E_{v+1} \\ E_{v+2} \\ \vdots \\ E_{v+7} \end{pmatrix}, \\
 & (v = 0, 1, 2, \dots), \quad (4)
 \end{aligned}$$

上述 X 列矩阵中 $\omega'_e = \omega_e + \omega_{e0}$. 对于大多数稳定的双原子分子电子态, 现代实验技术通常仅能测得低阶振动能级, 而无法得到高阶部分, 特别是离解极限附近的振动能级. AM 方法则从实验获得的低阶振动能级中挑选 8 个为一组构成(4)式中的能量列矩阵, 代入方程(3)中严格求解代数方程, 即可得到一组振动光谱常数, 再将常数代入(1)式则可以得到对应的一组 AM 完全振动能谱. 实验给出 N 个能级时, 则就应当有 C_n^8 组选法, 那么对应的 AM 能谱就有 C_n^8 组. 在其中可以找到一组数据能够最好地符合以下物理判据:

$$\left. \frac{dE_v}{dv} \right|_{v=v_{\max}} = 0, \quad (5)$$

$$\overline{\Delta E(e, c)} = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{v=0}^{m-1} |E_{v, \text{exp}} - E_{v, \text{cal}}|^2} \rightarrow 0, \quad (6)$$

$$\Delta E(v_{\max}, v_{\max} - 1) = E_{v_{\max}} - E_{v_{\max} - 1} \rightarrow \text{足够小}, \quad (7)$$

$$D_e^{\text{exp}} - E_{v_{\max}} \rightarrow \text{足够小}, \quad (8)$$

$$E_{v_{\max}} < D_e^{\text{cal}} < D_e^{\text{exp}}, \quad (9)$$

$$D_e^{\text{cal}} \cong E_{v_{\max}} + \frac{\Delta E_{v_{\max}, v_{\max} - 1}^2}{\Delta E_{v_{\max}, v_{\max} - 2} - \Delta E_{v_{\max}, v_{\max} - 1}}, \quad (10)$$

$$0 < E_{\text{error}} = D_e^{\text{exp}} - D_e^{\text{cal}} / \Delta E_{v_{\max}, v_{\max} - 1} < 1, \quad (11)$$

其中

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

$$\Delta E_{v_{\max}, v_{\max} - 2} = \Delta E_{v_{\max}} - \Delta E_{v_{\max} - 2},$$

v_{\max} 为理论计算得到的最大振动量子数. 这组振动

能谱就是用 AM 方法^[34-36]得到的完全振动能谱 $\{E_v^{AM}\}$. AM方法得到的理论振动能级在低阶部分应该与实验值很好地符合,即应满足(6)式;振动能级越接近离解能则能级间隔越小,且最高理论振动能级 $E_{v_{max}}$ 应该非常接近实验离解能,即要求最好的振动能谱符合以上判据(5),(7)和(8)式^[34]. 孙卫国等^[39,40]在 LeRoy 和 Bernstein^[37]研究离解能的基础上建立起一个新的公式,该式不依靠色散系数 C_n 与正整数 n , 而仅利用振动能谱 $\{E_v\}$ 中处于离解极限附近最高的三个能级 ($E_{v_{max}}, E_{v_{max}-1}$ 与 $E_{v_{max}-2}$) 来计算离解能 D_e , 即上述判据中的(10)式. 离解极限应大于最高振动能级 $E_{v_{max}}$, 所以应满足(9)式与经验式(11)^[40]. 对于大多数双原子分子的电子态,如果实验

能够给出足够精确的低阶振动能谱,则通过 AM 方法都能够得到对应的完全振动能谱 $\{E_v^{AM}\}$.

3. 数据分析与讨论

本文应用 AM 方法研究了 Li_2 分子的 $3^3\Sigma_g^+$, $1^3\Delta_g$ 和 $2^3\Pi_g$, Na_2 分子的 $B^1\Pi_u$ 以及 K_2 分子的 $4^1\Sigma_g^+$ 电子态的振动光谱常数与完全振动能谱 $\{E_v^{AM}\}$, 并根据计算离解能的新公式(10)与 AM 方法获得的完全振动能谱 $\{E_v^{AM}\}$ 的最后三个能级 ($E_{v_{max}}^{AM}, E_{v_{max}-1}^{AM}$ 与 $E_{v_{max}-2}^{AM}$) 计算了理论离解能,结果分别列于表 1 与表 2 中.

表 1 碱金属元素双原子分子部分电子态的振动光谱常数(单位: cm^{-1}) (AM 方法中 $\omega'_e = \omega_e + \omega_{e0}$, 文献中 $\omega'_e = \omega_e$)

电子态		ω_0	ω_{e0}	ω'_e	$\omega_e x_e$	$10^2 \omega_e y_e$	$10^4 \omega_e z_e$	$10^6 \omega_e t_e$	$10^8 \omega_e s_e$	$10^{10} \omega_e r_e$
$Li_2 - 3^3\Sigma_g^+$	AM	0.07605	-0.10045	272.9696	1.6866	-0.39698	0.42347	-3.6949	16.2828	-28.2904
	[41]			272.9708	1.6874	-0.371				
$Li_2 - 1^3\Delta_g$	AM	0.04887	-0.07820	279.8127	1.67854	0.41767	-0.95572	-1.0992	4.8542	-8.0322
	[41]			279.8128	1.67869	0.424	-1.0745			
$Li_2 - 2^3\Pi_g$	AM	-0.23295	-0.02224	188.6856	1.202170	1.8716	-5.0133	7.8811	-5.5270	0.04034
	[41]			188.6858	1.202292	1.8733	-5.023	7.8999	-5.52	
	AM	-0.03290	-0.05263	124.43815	0.75626971	-0.073318535	-2.5000056	2.3147002	10.603679	-40.6645871
$Na_2 - B^1\Pi_u$	[43]I			124.39740	0.73831434	-0.37223722	-0.41400497	-2.1461015		
	[43]II			124.44276	0.75993491	0.040189161	-4.1975670	15.736333	-46.364593	80.610160
	[43]III			124.46607	0.76537185	0.072595500	-3.6899021	5.8262217	19.294438	-112.03866
$K_2 - 4^1\Sigma_g^+$	AM	-0.16088	-0.003271	86.048648	0.8021790	1.401412	-2.263338	0.770463	2.85586	2.509358
	[44]			86.050225	0.8033429	1.428188	-2.525726	2.01949		

表 1 列出了上述各电子态实验给出的振动光谱常数以及 AM 方法计算得到的振动光谱常数 (AM 方法中光谱常数 $\omega'_e = \omega_e + \omega_{e0}$; 文献中 $\omega'_e = \omega_e$). 从表中可以看出, AM 方法得到的谐振常数 ω'_e 与实验拟合值符合地非常好, 差值最小为 $0.0001 cm^{-1}$ ($Li_2 - 1^3\Delta_g$), 最大也仅为 $0.04075 cm^{-1}$ ($Na_2 - B^1\Pi_u$ 的 I 组). AM 非谐振常数 $\omega_e x_e$ 在本文研究的体系中也与实验值比较接近, 例如 Li_2 的 $1^3\Delta_g$ 电子态, AM 方法得到的 $\omega_e x_e$ 与实验拟合值的差值仅为 $0.00015 cm^{-1}$. 文献往往缺乏高阶振动常数, 或是给出的高阶振动常数与 AM 方法得到的高阶振动常数之间存在较大差异. 如 Na_2 的 $B^1\Pi_u$ 电子态, 文献 [43] 采用了三种不同的分析方法得到三组不同的光谱常数拟合值, AM 方法得到的振动光谱常数值

与文献给出的三组值在低阶都符合得很好, 但是高阶振动常数与实验拟合值差异就比较明显.

表 2 列出了上述各电子态实验振动能级的子集合 $[E_v^{exp}]$, 用 AM 方法计算得到的完全振动能谱 $\{E_v^{AM}\}$, 利用文献给出的实验拟合振动光谱常数代入(1)式中得到的拟合振动能谱 $\{E_v^{fit}\}$, 利用 AM 完全振动能谱 $\{E_v^{AM}\}$ 的最后三个能级 ($E_{v_{max}}^{AM}, E_{v_{max}-1}^{AM}$ 与 $E_{v_{max}-2}^{AM}$) 和离解能(10)式计算得到的理论离解能 D_e^{AM} , 利用拟合振动能谱 $\{E_v^{fit}\}$ 的最后三个能级 ($E_{v_{max}}^{fit}, E_{v_{max}-1}^{fit}$ 与 $E_{v_{max}-2}^{fit}$) 和(10)式计算得到的拟合离解能 D_e^{fit} , 以及比较能谱精度的一系列物理判据的值 ($\Delta E_{v_{max}, v_{max}-1}, \Delta D_e\%$ 和 E_{error}). 从表 2 可以看出, 运用 AM 方法得到的理论振动能级能够很好地与实验振动能级相符合, 最重要的是还能得到实验很难

表2 碱金属元素双原子分子部分电子态的振动能与离解能(能量单位: cm^{-1}) (E_v^{exp} 是实验振动能级; E_v^{AM} 是 AM 计算值; E_v^{fit} 是采用文献中的振动常数计算得到的拟合振动能级; D_e^{exp} 是实验离解能; D_e^{AM} 和 D_e^{\neq} 是分别用 AM 振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ 和拟合振动能谱 $\{E_v^{\text{fit}}\}$ 与(10)式计算得到的理论离解能; $\Delta E_{\nu_{\text{max}}, \nu_{\text{max}}-1} = E_{\nu_{\text{max}}} - E_{\nu_{\text{max}}-1}$;
 $\Delta D_e \% = 100 \times (D_e^{\text{exp}} - D_e^{\text{cal}}) / D_e^{\text{exp}}$; $E_{\text{rrot}} = (D_e^{\text{exp}} - D_e^{\text{cal}}) / \Delta E_{\nu_{\text{max}}, \nu_{\text{max}}-1}$)

ν	$\text{Li}_2 - 3^3\Sigma_g^+$			ν	$E_v^{\text{exp}} [41]$	E_v^{AM}	$E_v^{\text{fit}} [41]$
	$E_v^{\text{exp}} [41]$	E_v^{AM}	$E_v^{\text{fit}} [41]$				
0	136.1385	136.1387	136.0580	38		7739.0054	7796.1043
1	405.7224	405.7224	405.6317	39		7848.0579	7920.5173
2	671.8982	671.8982	671.7972	40		7949.4950	8040.6763
3	934.6435	934.6435	934.5323	41		8042.7078	8156.5589
4	1193.9361	1193.936	1193.8146	42		8127.0082	8268.1430
5	1449.7537	1449.7537	1449.6219	43		8201.6222	8375.4061
6	1702.0741	1702.0741	1701.9320	44		8265.6809	8478.3261
7	1950.8750	1950.8750	1950.7226	45		8318.2127	8576.8808
8	2196.1340	2196.1342	2195.9714	46		8358.1336	8671.0478
9	2437.8293	2437.8294	2437.6562	47		8384.2382	8760.8049
10	2675.9382	2675.9382	2675.7547	48		8395.1889	8846.1297
11	2910.4385	2910.4385	2910.2446	49			8927.0003
12	3141.3081	3141.3081	3141.1038	50			9003.3941
13	3368.5246	3368.5249	3368.3098	51			9075.2889
14	3592.0657	3592.0667	3591.8406	52			9142.6626
15	3811.9094	3811.9113	3811.6737	53			9205.4927
16	4028.0332	4028.0362	4027.7871	54			9263.7572
17	4240.4149	4240.4179	4240.1583	55			9317.4337
18	4449.0322	4449.0322	4448.7651	56			9366.4999
19	4653.8630	4653.8533	4653.5853	57			9410.9336
20	4854.8848	4854.8531	4854.5966	58			9450.7125
21		5052.0005	5051.7768	59			9485.8145
22		5245.2607	5245.1036	60			9516.2171
23		5434.5936	5434.5547	61			9541.8982
24		5619.9527	5620.1078	62			9562.8354
25		5801.2838	5801.7408	63			9579.0067
26		5978.5227	5979.4314	64			9590.3895
27		6151.5941	6153.1572	65			9596.9618
28		6320.4083	6322.8961	66			9598.7013
29		6484.8596	6488.6257				
30		6644.8233	6650.3238				
31		6800.1524	6807.9682				
32		6950.6745	6961.5366				
33		7096.1881	7111.0068				
34		7236.4587	7256.3564				
35		7371.2146	7397.5632				
36		7500.1401	7534.6049				
37		7622.8752	7667.4594				
$\Delta E_{\nu_{\text{max}}, \nu_{\text{max}}-1}$					201.0218	10.9507	1.7395
$D_e^{\text{exp}} [42]$					8401		
D_e^{AM}						8399.7827	
D_e^{\neq}							9599.1617
$\Delta D_e \%$						0.01449	-14.2621
E_{rrot}						0.1112	-688.7966

ν	$\text{Li}_2 - 1^3\Delta_g$			ν	$E_\nu^{\text{exp}} [41]$	E_ν^{AM}	$E_\nu^{\text{fit}} [41]$
	$E_\nu^{\text{exp}} [41]$	E_ν^{AM}	$E_\nu^{\text{fit}} [41]$				
0	139.5361	139.5361	139.4850	43		8918.2280	8959.4164
1	416.0048	416.0048	415.9490	44		9028.6425	9079.5096
2	689.1511	689.1512	689.0907	45		9132.4279	9194.8239
3	958.9954	958.9954	958.9304	46		9229.2110	9305.2688
4	1225.5553	1225.5553	1225.4857	47		9318.5834	9410.7510
5	1488.8460	1488.8460	1488.7717	48		9400.0979	9511.1748
6	1748.8800	1748.8800	1748.8011	49		9473.2660	9606.4419
7	2005.6673	2005.6673	2005.5837	50		9537.5544	9696.4512
8	2259.2153	2259.2153	2259.1270	51		9592.3822	9781.0994
9	2509.5287	2509.5288	2509.4358	52		9637.1169	9860.2804
10	2756.6099	2756.6099	2756.5123	53		9671.0714	9933.8854
11	3000.4585	3000.4584	3000.3561	54		9693.4997	10001.8032
12	3241.0715	3241.0714	3240.9644	55		9703.5930	10063.9201
13	3478.4434	3478.4434	3478.3316	56			10120.1196
14	3712.5662	3712.5666	3712.4497	57			10170.2828
15	3943.4292	3943.4305	3943.3079	58			10214.2881
16	4171.0191	4171.0220	4170.8931	59			10252.0113
17	4395.3201	4395.3254	4395.1893	60			10283.3259
18	4616.3139	4616.3222	4616.1783	61			10308.1024
19	4833.9794	4833.9910	4833.8391	62			10326.2090
20	5048.2931	5048.3075	5048.1480	63			10337.5113
21	5259.2289	5259.2440	5259.0789	64			10341.8723
22	5466.7580	5466.7696	5466.6032				
23	5670.8492	5670.8492	5670.6896				
24	5871.4685	5871.4440	5871.3041				
25	6068.5795	6068.5105	6068.4103				
26		6262.0002	6261.9692				
27		6451.8592	6451.9391				
28		6638.0275	6638.2760				
29		6820.4383	6820.9329				
30		6999.0174	6999.8607				
31		7173.6822	7175.0073				
32		7344.3409	7346.3182				
33		7510.8914	7513.7364				
34		7673.2206	7677.2023				
35		7831.2026	7836.6534				
36		7984.6978	7992.0251				
37		8133.5515	8143.2501				
38		8277.5924	8290.2581				
39		8416.6309	8432.9767				
40		8550.4572	8571.3310				
41		8678.8400	8705.2429				
42		8801.5240	8834.6323				
$\Delta E_{\nu_{\text{max}}, \nu_{\text{max}}-1}$					197.1110	10.0933	4.3610
$D_e^{\text{exp}} [41]$					9709.511		
D_e^{AM}						9708.1353	
D_e^{\neq}							10343.5700
$\Delta D_e / \%$						0.01417	-6.5303
E_{error}						0.1363	-145.3930

ν	$\text{Li}_2 - 2^3\Pi_g$			ν	$E_\nu^{\text{exp}} [41]$	E_ν^{AM}	$E_\nu^{\text{fit}} [41]$
	$E_\nu^{\text{exp}} [41]$	E_ν^{AM}	$E_\nu^{\text{fit}} [41]$				
0	93. 8116	93. 8116	94. 0451	44	6646. 4737		6646. 7592
1	280. 1512	280. 1512	280. 3857	45	6758. 5513		6758. 8148
2	464. 2410	464. 2410	464. 4764	46	6868. 6524		6868. 8862
3	646. 1710	646. 1712	646. 4075	47	6976. 6946		6976. 8894
4	826. 0218	826. 0221	826. 2593	48	7082. 5846		7082. 7295
5	1003. 8648	1003. 8652	1004. 1033	49	7186. 2176		7186. 2996
6	1179. 7632	1179. 7637	1180. 0028	50	7287. 4760		7287. 4801
7	1353. 7728	1353. 7733	1354. 0135	51	7386. 2290		7386. 1374
8	1525. 9427	1525. 9432	1526. 1845	52	7482. 3307		7482. 1233
9	1696. 3158	1696. 3162	1696. 5587	53	7575. 6200		7575. 2735
10	1864. 9297	1864. 9300	1865. 1738	54	7665. 9190		7665. 4066
11	2031. 8171	2031. 8173	2032. 0624	55	7753. 0316		7752. 3229
12	2197. 0063	2197. 0064	2197. 2529	56	7836. 7431		7835. 8036
13	2360. 5220	2360. 5220	2360. 7699	57	7916. 8181		7915. 6089
14	2522. 3854	2522. 3854	2522. 6347	58	7993. 0001		7991. 4773
15	2682. 6150	2682. 6150	2682. 8657	59	8065. 0095		8063. 1239
16	2841. 2267	2841. 2267	2841. 4788	60	8132. 5427		8130. 2393
17	2998. 2341	2998. 2343	2998. 4878	61	8195. 2707		8192. 4880
18	3153. 6493	3153. 6497	3153. 9046	62	8252. 8373		8249. 5070
19	3307. 4827	3307. 4832	3307. 7397	63	8304. 8582		8300. 9045
20	3459. 7432	3459. 7440	3460. 0020	64	8350. 9193		8346. 2584
21	3610. 4388	3610. 4398	3610. 6995	65	8390. 5750		8385. 1143
22	3759. 5765	3759. 5776	3759. 8391	66	8423. 3468		8416. 9843
23	3907. 1623	3907. 1636	3907. 4270	67	8448. 7219		8441. 3454
24	4053. 2015	4053. 2028	4053. 4684	68	8466. 1510		8457. 6377
25	4197. 6986	4197. 6998	4197. 9678	69	8475. 0474		8465. 2624
26	4340. 6574	4340. 6583	4340. 9290				
27	4482. 0808	4482. 0813	4482. 3550				
28	4621. 9708	4621. 9708	4622. 2478				
29	4760. 3286	4760. 3278	4760. 6085				
30	4897. 1540	4897. 1522	4897. 4370				
31	5032. 4453	5032. 4425	5032. 7317				
32	5166. 1996	5166. 1955	5166. 4894				
33	5298. 4115	5298. 4064	5298. 7050				
34	5429. 0739	5429. 0678	5429. 3714				
35	5558. 1767	5558. 1700	5558. 4784				
36	5685. 7071	5685. 7003	5686. 0132				
37	5811. 6486	5811. 6426	5811. 9594				
38	5935. 9808	5935. 9770	5936. 2967				
39	6058. 6790	6058. 6790	6059. 0003				
40	6179. 7135	6179. 7195	6180. 0403				
41	6299. 0486	6299. 0636	6299. 3815				
42		6416. 6704	6416. 9820				
43		6532. 4922	6532. 7934				
$\Delta E_{\nu_{\text{max}}, \nu_{\text{max}}-1}$					119. 3351	8. 8964	7. 6274
$D_e^{\text{exp}} [41]$					8479. 621		
D_e^{AM}						8479. 5884	
D_e^\neq							8468. 8307
$\Delta D_e (\%)$						0. 0003839	0. 1272
E_{rroor}						0. 003659	1. 4152

ν	$\text{Na}_2 - \text{B}^1\Pi_u$				
	$E_\nu^{\text{exp}} [43]$	E_ν^{AM}	$E_{\nu 1}^{\text{fit}} [43]$	$E_{\nu 2}^{\text{fit}} [43]$	$E_{\nu 3}^{\text{fit}} [43]$
0	61.997	61.9970	62.0141	62.0311	62.0419
1	184.919	184.9190	184.9233	184.9527	184.9779
2	306.314	306.3148	306.3211	306.3470	306.3796
3	426.168	426.1688	426.1825	426.2000	426.2351
4	544.460	544.4600	544.4810	544.4909	544.5261
5	661.163	661.1630	661.1883	661.1941	661.2280
6	776.249	776.2479	776.2737	776.2793	776.3110
7	889.682	889.6811	889.7043	889.7128	889.7411
8	1001.426	1001.4253	1001.4445	1001.4578	1001.4800
9	1111.440	1111.4400	1111.4557	1111.4750	1111.4859
10	1219.681	1219.6818	1219.6962	1219.7233	1219.7131
11	1326.102	1326.1043	1326.1208	1326.1601	1326.1120
12	1430.656	1430.6584	1430.6806	1430.7421	1430.6279
13	1533.290	1533.2920	1533.3229	1533.4258	1533.2004
14	1633.948	1633.9495	1633.9904	1634.1684	1633.7610
15	1732.572	1732.5720	1732.6218	1732.9290	1732.2316
16	1829.097	1829.0958	1829.1508	1829.6693	1828.5208
17	1923.454	1923.4522	1923.5062	1924.3556	1922.5209
18	2015.567	2015.5659	2015.6115	2016.9601	2014.1033
19	2105.354	2105.3540	2105.3847	2107.4634	2103.1137
20	2192.721	2192.7239	2192.7381	2195.8568	2189.3655
21	2277.565	2277.5718	2277.5779	2282.1449	2272.6337
22	2359.771	2359.7801	2359.8042	2366.3494	2352.6465
23	2439.206	2439.2146	2439.3103	2448.5129	2429.0768
24	2515.722	2515.7220	2515.9831	2528.7028	2501.5322
25	2589.147	2589.1262	2589.7019	2607.0169	2569.5436
26	2659.287	2659.2243	2660.3393	2683.5885	2632.5536
27	2725.916	2725.7830	2727.7599	2758.5930	2689.9026
28	2788.776	2788.5332	2791.8207	2832.2546	2740.8139
29	2847.568	2847.1654	2852.3705	2904.8540	2784.3778
30		2901.3238	2909.2499	2976.7371	2819.5342
31		2950.6005	2962.2908	3048.3241	2845.0530
32		2994.5283	3011.3163	3120.1198	2859.5141
33		3032.5740	3056.1403	3192.7244	2861.2853
34		3064.1304	3096.5675	3266.8460	
35		3088.5081	3132.3930	3343.3130	
36		3104.9263	3163.4017	3423.0886	
37		3112.5032	3189.3687	3507.2857	
38			3210.0586	3597.1832	
39			3225.2252	3694.2435	
40			3234.6118	3800.1302	
41			3237.9501	3916.7292	
42				4046.1687	
43				4190.8421	
...				...	
				不收敛	
$\Delta E_{\nu_{\text{max}}, \nu_{\text{max}}-1}$	58.792	7.5769	3.3383		1.7712
$D_e^{\text{exp}} [43]$	3116				
D_e^{AM}		3115.9999			
D_e^{\neq}			3239.1374		2861.5022
$\Delta D_e / \%$		3.2092×10^{-6}	-3.9518		8.1675
E_{error}		0.00002365	-36.8863		143.6867

ν	$K_2 - 4^1\Sigma_g^+$			ν	$E_{\nu}^{\text{exp}} [44]$		
	$E_{\nu}^{\text{exp}} [44]$	E_{ν}^{AM}	$E_{\nu}^{\text{fit}} [44]$		E_{ν}^{AM}	$E_{\nu}^{\text{fit}} [44]$	
0	42.66464	42.66464	42.82564	45	2906.70902	2908.74567	
1	127.15335	127.15335	127.31354	46	2955.69700	2958.42536	
2	210.15675	210.15734	210.31614	47	3004.38155	3007.99095	
3	291.74893	291.75004	291.90751	48	3052.79217	3057.51094	
4	371.99851	371.99979	372.15628	49	3100.95796	3107.05925	
5	450.96890	450.96989	451.12587	50	3148.90716	3156.71552	
6	528.71885	528.71885	528.87471	51	3196.66681	3206.56531	
7	605.30118	605.30052	605.45653	52	3244.26222	3256.70034	
8	680.76600	680.76430	680.92055	53	3291.71653	3307.21878	
9	755.15801	755.15534	755.31175	54	3339.05009	3358.22545	
10	828.51817	828.51476	828.67111	55	3386.27995	3409.83206	
11	900.88372	900.87989	901.03585	56	3433.41915	3462.15748	
12	972.28835	972.28446	972.43968	57	3480.47605	3515.32796	
13	1042.76250	1042.75890	1042.91302	58	3527.45362	3569.47739	
14	1112.33356	1112.33055	1112.48329	59	3574.34859	3624.74752	
15	1181.02613	1181.02390	1181.17507	60	3621.15067	3681.28823	
16	1248.86229	1248.86090	1249.01043	61	3667.84163	3739.25775	
17	1315.86117	1315.86117	1316.00912	62	3714.39431	3798.82291	
18	1382.04228	1382.04228	1382.18884	63	3760.77169	3860.15937	
19	1447.41967	1447.42000	1447.56545	64	3806.92577	3923.45189	
20	1512.00824	1512.00857	1512.15325	65	3852.79646	3988.89457	
21	1575.82094	1575.82094	1575.96519	66	3898.31040	4056.69104	
22	1638.86964	1638.86903	1639.01312	67	3943.37973	4127.05478	
23	1701.16534	1701.16396	1701.30807	68	3987.90077	4200.20930	
24	1762.71845	1762.71633	1762.86043	69	4031.75265	4276.38841	
25	1823.53899	1823.53639	1823.68024	70	4074.79587	4355.83647	
26	1883.63688	1883.63431	1883.77740	71	4116.87084	4438.80862	
27	1943.02214	1943.02037	1943.16195	72	4157.79626	4525.57100	
28	2001.70517	2001.70517	2001.84427	73	4197.36753	4616.40104	
29	2059.69694	2059.69979	2059.83535	74	4235.35499	4711.58767	
30	2117.00929	2117.01600	2117.14703	75	4271.50221	4811.43157	
31	2173.65515	2173.66640	2173.79223	76	4305.52410	4916.24541	
32	2229.64876	2229.66454	2229.78520	77	4337.10497	5026.35410	
33	2285.00596	2285.02507	2285.14177	78	4365.89660	5142.09503	
34	2339.74437	2339.76385	2339.87958	79	4391.51609	5263.81830	
35	2393.88370	2393.89798	2394.01832	80	4413.54375	5391.88698	
36	2447.44593	2447.44593	2447.57998	81	4431.52087	5526.67734	
37	2500.45559	2500.42752	2500.58911	82	4444.94740	5668.57909	
38		2552.86396	2553.07302	83	4453.27956	5817.99564	
39		2604.77784	2605.06206	84	4455.92737	5975.34433	
40		2656.19307	2656.58984	85		6141.05667	
41		2707.13485	2707.69349	86		6315.57859	
42		2757.62952	2758.41388	87		6499.37067	
43		2807.70447	2808.79589	
44		2857.38799	2858.88862			不收敛	
$\Delta E_{\nu_{\text{max}}, \nu_{\text{max}}-1}$					2.64780		
D_e^{AM}					4456.7688		
$D_{e1}^{\text{theo}} [45]$				4458			
$D_{e2}^{\text{theo}} [46]$				4447			
$\Delta D_{e1}/\%$					0.02762		
$\Delta D_{e2}/\%$					-0.2197		

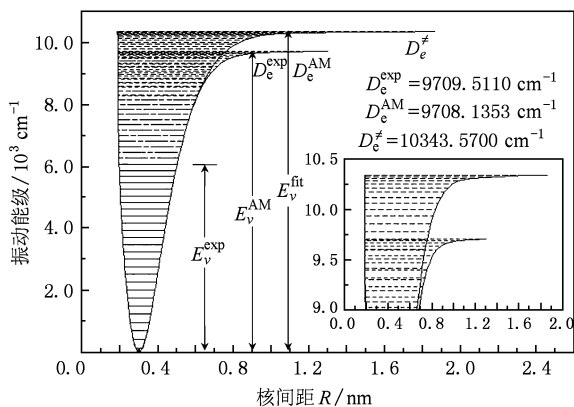


图1 $\text{Li}_2 - 1^3\Delta_g$ 电子态的实验振动能级 [E_v^{exp}], AM 振动能谱 [E_v^{AM}] 和拟合振动能谱 [E_v^{fit}] 谱图 内插图为局部放大图

测得的全部高阶振动能级. 如 K_2 分子的 $4^1\Sigma_g^+$ 电子态, 实验仅给出了 38 个振动能级, 而 AM 方法得到该电子态的完全振动能谱 [E_v^{AM}] 包含了 85 个振动能级. 以 Li_2 的 $1^3\Delta_g$ 电子态为例, 实验仅获得了 26 个能级, 最高振动能级为 $E_{v=25}^{\text{exp}} = 6068.5795 \text{ cm}^{-1}$, 与实验离解能 ($D_e^{\text{exp}} = 9709.511 \text{ cm}^{-1}$) 相差 $3640.9315 \text{ cm}^{-1}$, 表明存在更高阶的振动能级. AM 方法得到该电子态的完全振动能谱 [E_v^{AM}] 包含了 56 个振动能级, 最高振动能级为 $E_{v=55}^{\text{AM}} = 9703.5930 \text{ cm}^{-1}$, 与实验离解能非常接近, 仅相差 5.9180 cm^{-1} , 把最后三个振动能级 ($E_{v_{\text{max}}}^{\text{AM}}, E_{v_{\text{max}}-1}^{\text{AM}}$ 与 $E_{v_{\text{max}}-2}^{\text{AM}}$) 代入计算离解能的 (10) 式中计算得到理论离解能 $D_e^{\text{AM}} = 9708.1353 \text{ cm}^{-1}$, 与实验离解能相差为 1.3757 cm^{-1} , 误差仅为 0.01417% . 用文献[41]给出的振动光谱常数拟合值代入 (1) 式中得到的拟合振动能谱 [E_v^{fit}] 包含了 65 个能级, 虽然同样收敛, 但是在 $v = 51$ 时, 振动能级 ($E_{v=51}^{\text{fit}} = 9781.0994 \text{ cm}^{-1}$) 就已经超过了实验离解能, 而且最高振动能级为 $E_{v=64}^{\text{fit}} = 10341.8723 \text{ cm}^{-1}$. 同样由拟合振动能谱 [E_v^{fit}] 的最后三个能级 ($E_{v_{\text{max}}}^{\text{fit}}, E_{v_{\text{max}}-1}^{\text{fit}}$ 与 $E_{v_{\text{max}}-2}^{\text{fit}}$) 和 (10) 式计算得到的拟合离解能 ($D_e^{\text{fit}} = 10343.5700 \text{ cm}^{-1}$) 与实验离解能相差达到 $-634.0590 \text{ cm}^{-1}$, 误差为 -6.5303% , 与实验产生如此大的偏离, 表明文献采用的数学拟合方法得到的光谱常数存在误差而且并不完整. 图 1 中作出了 Li_2 的 $1^3\Delta_g$ 电子态实验给出的振动能级子集合 [E_v^{exp}], 用 AM 方法计算得到的完全振动能谱 [E_v^{AM}], 利用文献给出的实验拟合的光谱常数代入

(1) 式中得到的拟合振动能谱 [E_v^{fit}] 的能谱图, 并且内附插图作出了在离解能附近的细致图像, 使之能够更清晰的比较. 从图中可以看出, AM 完全振动能谱 [E_v^{AM}] 与拟合振动能谱 [E_v^{fit}] 在低阶能级部分都与实验值符合得非常好, 随着量子数 v 的增大, 在高阶部分 AM 完全振动能谱 [E_v^{AM}] 逐渐收敛于离解能 D_e^{AM} , 其与实验值 D_e^{exp} 非常接近; 但是拟合振动能谱 [E_v^{fit}] 的收敛值 D_e^{fit} 则远远地超过了实验离解能, 从图中可以很明显的看出来.

对于 Na_2 的 $B^1\Pi_u$ 电子态, 文献[43]给出了由三种不同的分析方法得到的振动光谱常数值, 把这三组值代入 (1) 式中得到对应的三组拟合振动能谱 ($\{E_{v_1}^{\text{fit}}\}$, $\{E_{v_2}^{\text{fit}}\}$ 和 $\{E_{v_3}^{\text{fit}}\}$) 在表 2 中清晰的列了出来, 同时还列出了 AM 完全振动能谱 [E_v^{AM}], 实验振动能级的子集合 [E_v^{exp}]. 从表 2 中可以看出, 由文献给出的第二组振动光谱常数代入 (1) 式计算得到的拟合振动能谱 [$E_{v_2}^{\text{fit}}$], 其振动能级随着振动量子数的增大而无限增大, 并不收敛于离解能, 这与双原子分子振动到离解的物理过程的意义是相违背的. 而文献给出的第一、第三组振动光谱常数代入公式 (1) 得到的拟合振动能谱 [$E_{v_1}^{\text{fit}}$] 和 [$E_{v_3}^{\text{fit}}$] 在低阶与实验振动能级符合得比较好, 但是振动能级都不收敛于实验离解能 ($D_e^{\text{exp}} = 3116 \text{ cm}^{-1}$), 用 (10) 式和对应拟合振动能谱的最后三个能级计算得到的拟合离解能 $D_{e_1}^{\text{fit}} = 3239.1374 \text{ cm}^{-1}$ 和 $D_{e_2}^{\text{fit}} = 2861.5022 \text{ cm}^{-1}$ 与实验离解能相差都比较大, 百分误差达到 -3.9518% ($\Delta D_{e_1}\%$) 和 8.1675% ($\Delta D_{e_2}\%$). 而由 AM 方法得到的完全振动能谱 [E_v^{AM}] 不仅与实验给出的振动能级非常好地符合, 而且得到了实验并未给出的高阶振动能级, 其最高振动能级为 $E_{v=37}^{\text{AM}} = 3112.5032 \text{ cm}^{-1}$, 很好地收敛于实验离解能. 由 AM 完全振动能谱的最后三个能级和 (10) 式计算得到的理论离解能为 $D_e^{\text{AM}} = 3115.9999 \text{ cm}^{-1}$, 与实验离解能仅相差 0.0001 cm^{-1} , 百分误差为 $3.2092 \times 10^{-6}\%$.

从以上对于数据的分析以及前期的研究可以看出^[36,47,50-56], 对于大多数双原子分子的电子态, 现代实验往往很难给出高阶振动能级特别是离解极限附近的振动能级; 而且文献中给出的振动光谱常数是使用 Dunham 或 Herzberg 的能级表达式, 对全部实验能级采用最小二乘法进行传统的数学拟合得到的, 拟合过程中不免引入了所有能级的测量误差, 即这种拟合方法将误差无论大小的全部数据

都用了,而且数学拟合本来会引入误差,这样得到的光谱常数并未对实验能级包含的误差进行有效的辨识和清理,它只能保证已知实验能级的正确性,所以导致使用这些实验光谱常数去计算这些电子态的全部振动能级 $\{E_v^{\text{fit}}\}$,其最高振动能级往往都不收敛于实验离解能,有的甚至根本不收敛,而且得到的高阶振动能级都有较大误差甚至是错误的^[47,48].代数方法(AM)虽然同样充分使用实验振动能级,但计算中并未采用数学近似,而是利用每一个实验能级均能展开成(1)式的形式,从实验能级中选出8个能级为一组,精确求解 C_n^8 组代数方程,并对解得的 C_n^8 组结果使用合理的物理判据(5)–(11)式进行去粗取精地筛选,最后得到一组最好的数据,即AM完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$.所以AM方法不再是对实验能级的简单数学拟合,而是对实验能级所包含的振动信息进行了正确的遴选^[48,49].需要指出的是目前采用的AM方法只取了(1)式中的前8项作为近似公式,如果取的项太少会导致高阶振动能级误差很大.由于高阶振动常数 Y_{k0} 非常小,如果取(1)式中太多的项,低阶实验振动能级的误差会导致得到的小量 Y_{k0} 产生比较大的误差,而这个误差在计算高阶振动能级时受到急剧增大的 $(v + \frac{1}{2})^k$ 的影响,而导致得到的高阶振动能级误差就会显现出来;而且在 k 很大的情况下, v 很大的高激发能级对应的(1)式高阶项中的 $(v + \frac{1}{2})^k$ 值很

大, Y_{k0} 又非常小,这样计算机精度引起的误差就会很明显,这样加入了本可以忽略的项反而引入了更大的误差.就目前来说,本课题组应用AM方法研究的大多数双原子分子电子态,取(1)式中的前8项作为近似公式就能很好地得到误差足够小完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ ^[36,47,50–56].

4. 结 论

本文采用的AM方法从实验给出的低阶能级出发,利用(1)式严格地求解代数方程组,计算过程并未用到任何数学近似,得到了碱金属双原子分子部分电子激发态的完全振动能谱与较完整的振动光谱常数,AM完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ 不仅能够与实验结果很好地符合,而且得到了离解极限附近的所有高阶振动能级,给出的振动光谱常数也比文献拟合值更加合理与完整.利用离解能新公式计算得到的理论离解能 (D_e^{AM}) 与实验值也符合的非常好.通过AM方法得到的高阶振动能级不仅对振动光谱的理论研究提供了参考数据,而且对以后的实验工作具有指导价值.但是为了减小误差,本文中的AM方法也采用了振动能级的近似公式,同时AM方法的精度还受实验给出的低阶振动能级的精确度的影响,所以AM方法还期待发展.

- [1] Herzberg G (Translated by Wang D C) 1983 *Molecular Spectra and Molecular Structure I* (Beijing: Science Press) pp307–393 (in Chinese) [赫兹堡 G 著 王鼎昌译 1983 分子光谱与分子结构(第一卷)——双原子分子光谱(北京:科学出版社)第307—第393页]
- [2] Morrison M A, Sun W G 1995 *Computational Methods for Electro-Molecule Collisions* (New York: Plenum) p131
- [3] Jones K M, Maleki S, Bize S, Lett P D, Williams C J 1996 *Phys. Rev. A* **54** R1006
- [4] Yu J H, Zhu Q, Xie W, Zheng W, Tang C 2006 *Laser & Optoelectronics Progress* **43** 46 (in Chinese) [余建华、祝强、谢武、郑伟、唐淳 2006 激光与光电子学进展 **43** 46]
- [5] Zhdanov B V, Ehrenreich T, Knize R J 2005 *Opt. Commun.* **260** 696
- [6] Krupke W F, Beach R J, Kanz V K, Payne S A 2003 *Opt. Lett.* **28** 2336
- [7] Cline R A, Miller J D, Heinzen D J 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 632
- [8] Molenaar P A, van der Straten P, Heideman H G M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1460
- [9] Julienne P S, Vigué J 1991 *Phys. Rev. A* **44** 4464
- [10] Park S J, Choi Y J, Lee Y S, Jeung G H 2000 *Chem. Phys.* **257** 135
- [11] Halls M D, Schlegel H B, DeWitt M J 2001 *Chem. Phys. Lett.* **339** 427
- [12] Linton C, Martin F, Ross A J, Russier I, Crozet P, Yiannopoulou A, Li L, Lyyra A M 1999 *J. Mol. Spectrosc.* **196** 20
- [13] Berriche H, Ghanmi C, Ouada H B 2005 *J. Mol. Spectrosc.* **230** 161
- [14] Ghanmi C, Berriche H, Ouada H B 2006 *J. Mol. Spectrosc.* **235** 158

- [15] Ghanmi C, Bouzouita H, Mabrouk N, Berriche H 2007 *J. Mol. Struct.* **808** 1
- [16] Hessel M, Vidal C R 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 4439
- [17] Amiot C, Crozet P, Vergès J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **121** 390
- [18] Babaky O, Hussein K 1989 *Can. J. Phys.* **67** 912
- [19] Amiot C 1991 *J. Mol. Spectrosc.* **147** 370
- [20] Song M, Yi P, Dai X, Liu Y, Li L, Jeung G H 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 251
- [21] Ivanov V S, Sovkov V B, Li L, Lyyra A M, Lazarov G, Huennekens J 1999 *J. Mol. Spectrosc.* **194** 147
- [22] Yi P, Dai X, Li J, Liu Y, Li L, Sovkov V B, Ivanov V S 2004 *J. Mol. Spectrosc.* **225** 33
- [23] Li J, Liu Y M, Gao H, Xue M, Chen D Y, Li L 1996 *J. Mol. Spectrosc.* **175** 13
- [24] Magnes J, Ahmed E, Goldberg C, Lyyra A M, Magnier S, Aubert-Frécon M, Liu Y M, Li L 2003 *J. Mol. Spectrosc.* **221** 72
- [25] Xie F, Li D, Li L, Field R W, Magnier S 2006 *Chem. Phys. Lett.* **431** 267
- [26] Tsai C C, Chang R Y, Wu H W, Whang T J 2005 *J. Mol. Spectrosc.* **232** 66
- [27] Tsai C C, Chang R Y, Whang T J 2005 *J. Mol. Spectrosc.* **234** 264
- [28] Li D, Xie F, Li L, 2008 *Chem. Phys. Lett.* **458** 267
- [29] Xie F, Sovkov V B, Lyyra A M, Li D, Ingram S, Bai J, Ivanov V S, Magnier S, Li L 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 051102
- [30] Xie F, Li D, Tyree L, Li L, Sovkov V B, Ivanov V S, Magnier S, Lyyra A M 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 204313
- [31] Bang N H, Grochola A, Jastrzebski W, Kowalczyk P 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 124307
- [32] Zaharova J, Docenko O, Tamanis M, Ferber R 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 224302
- [33] Jędrzejewski-Szmek Z, Łubiński D, Kowalczyk P, Jastrzebski W 2008 *Chem. Phys. Lett.* **458** 64
- [34] Sun W G, Hou S L, Feng H, Ren W Y 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 93
- [35] Sun W G, Hou S L, Feng H, Ren W Y 2002 *Nucl. Phys. Rev.* **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]
- [36] Sun W G, Ren W Y, Hou S L, Feng H 2005 *Mol. Phys.* **103** 2335
- [37] LeRoy R J, Bernstein R B 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 3869
- [38] Hou S L, Sun W G 2003 *Sci. Chin. Ser. G* **46** 321
- [39] Sun W G, Fan Q C, Ren W Y 2007 *Sci. Chin. Ser. G* **50** 611
- [40] Fan Q C, Sun W G 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2012
- [41] Li D, Xie F, Li L, Lazoudis A, Lyyra A M 2007 *J. Mol. Spectrosc.* **246** 180
- [42] Xie X B, Field R W 1986 *J. Mol. Spectrosc.* **117** 228
- [43] Kusch P, Hessel M M 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 2591
- [44] Li D, Xie F, Chu Y Z, Li L, Magnier S, Sovkov V B, Ivanov V S 2007 *Chem. Phys.* **332** 10
- [45] Jraïj A, Allouche A R, Magnier S, Aubert - Frécon M 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 244307
- [46] Magnier S, Millié Ph 1996 *Phys. Rev. A* **54** 204
- [47] Sun W G, Liu X Y, Wang Y J, Zhan Y, Fan Q C 2007 *Progress in Physics* **27** 151 (in Chinese) [孙卫国、刘秀英、王宇杰、詹妍、樊群超 2007 物理学进展 **27** 151]
- [48] Liu X Y, Fan Q C, Sun W G, Shen L, Dai W 2006 *Journal of Atomic and Molecular Sciences* **23** 655 (in Chinese) [刘秀英、樊群超、孙卫国、申立、戴伟 2006 原子与分子物理学报 **23** 655]
- [49] Hou S L 2003 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Sichuan University) (in Chinese) [侯世林 2003 博士学位论文(成都:四川大学)]
- [50] Qu S S, Sun W G, Wang Y J, Fan Q C 2009 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **25** 13 (in Chinese) [渠双双、孙卫国、王宇杰、樊群超 2009 物理化学学报 **25** 13]
- [51] Ren W Y, Sun W G 2007 *Mol. Phys.* **105** 1307
- [52] Sun W G, Liu X Y, Wang Y J, Zhan Y, Fan Q C 2008 *Front. Phys. China* **3** 382
- [53] Hu S D, Sun W G, Ren W Y, Feng H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2185 (in Chinese) [胡士德、孙卫国、任维义、冯灏 2006 物理学报 **55** 2185]
- [54] Liu X Y, Sun W G, Fan Q C 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2048
- [55] Liu Y, Ren W Y, Wang A S, Liu S H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1599 (in Chinese) [刘艳、任维义、王阿署、刘松红 2008 物理学报 **57** 1599]
- [56] 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]

Full vibrational energy spectra and dissociation energies for some electronic states of diatomic alkali-metal molecules *

Tian Yin¹⁾ Feng Hao^{2)†} Sun Wei-Guo^{2) 3)}

1) (School of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

2) (Research Center for Advanced Computation, School of Physics and Chemistry, Xihua University, Chengdu 610039, China)

3) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 27 January 2010; revised manuscript received 24 March 2010)

Abstract

It is difficult to obtain the accurate high-lying vibrational energies for most of the diatomic electronic states on modern experiments or theoretical computations based on quantum mechanics. Based on the new analytical formula for dissociation energy and algebraic method (AM) generated by Sun *et al.*, the second order perturbation theory are used to study the full vibrational energies $\{E_v^{AM}\}$ and dissociation energies of the $\text{Li}_2 - 3^3\Sigma_g^+$, $\text{Li}_2 - 1^3\Delta_g$, $\text{Li}_2 - 2^3\Pi_g$, $\text{Na}_2 - \text{B}^1\Pi_u$ and $\text{K}_2 - 4^1\Sigma_g^+$ electronic states. The obtained results not only agree well with the experimental data for the low-lying vibrational energies, but also give all high-lying vibrational energies which are still difficult to obtain by experiment at present. These results supply necessary data for the studies which need high-lying vibrational energies and dissociation energies of diatomic alkali-metal molecule.

Keywords: alkali-metal molecule, high-lying vibrational energies, dissociation energy, algebraic method

PACS: 33.15.Fm, 33.15.Mt, 34.20.Cf

* Project supported by the Foundation of the Department of Science and Technology of Sichuan Province, China (Grant No. 2009JY0140).

† Corresponding author. E-mail: fenghao@mail.xhu.edu.cn