

用节点变分的代数方法研究双原子体系的完全振动能谱和离解能*

张焱¹⁾ 孙卫国^{2)3)†} 付佳¹⁾ 樊群超²⁾ 冯灏²⁾ 李会东³⁾

1) (四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

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)

(2011年8月26日收到; 2011年10月26日收到修改稿)

对于使用实验数据作为原数据进行的数值计算, 由于实验误差的普遍存在, 在数值计算过程中可能存在对实验误差的放大效应, 使得微小的实验误差对数值计算的结果产生明显影响. 因此本文通过在 AM (algebraic method) 方法中加入用以抵消实验误差的微小变分项 δE , 从而将 AM 改进为节点变分的代数方法 VAM (variational algebraic method). 该方法具有更广泛的适用范围, 尤其对处理那些实验数据较少、误差较大、已知的实验振动能级远离体系离解能的双原子体系效果明显. 本文利用 VAM 方法研究了 AM 方法难以处理的 $5^1\Pi_u^7\text{Li}_2$, $(6d)^1\Delta_g\text{Na}_2$, $(7d)^1\Delta_g\text{Na}_2$ 和 $5^1\Sigma^+\text{NaK}$ 等不同碱金属双原子分子的完全振动能谱与离解能, 不但得到了与实验数据精确相符的理论结果, 还正确地预言了许多由于实验条件与技术原因而未能测得的物理数据. 充分表明了 VAM 方法的可行性与正确性. 此处对数值误差的分析和物理思考对其他精确的数值计算或数值模拟研究也有积极的参考意义.

关键词: 双原子分子, 振动能谱, 离解能, 代数方法

PACS: 33.20.Tp, 33.15.Mt

1 引言

双原子分子体系振动能谱, 特别是精确的高振动态能谱长期在物理、化学、天文学、材料科学等领域都有广泛的应用. 尤其是碱金属双原子分子, 由于外层电子结构简单, 通常可以用来检验新的实验方法, 加之量子跃迁效率高, 因此在激光器的制作中也起到了重要作用^[1,2]. 另一方面, 双原子体系稳定电子态的离解能对热力学、原子与分子物理、分子光谱学等领域的研究都有重要意义. 特别是精确的碱金属双原子分子离解能在光耦合、光离化、超精细预离解、超冷原子碰撞物理等方面的研究中都有重要作用^[3].

但是, 由于现今实验条件与技术的限制, 对于大多数双原子体系, 只能得到其部分低振动态的能

级, 而难以直接从实验测量分子渐进区域、尤其是离解区域的高振动激发能级. 而另一方面, 通常的从头计算 (*ab initio*) 与解析经验势等量子力学理论方法由于方法本身的限制也难以获得这些高激发态物理量的精确数值. 在此情况下, 孙卫国等人提出了研究双原子体系完全振动能谱与离解能的经济且准确的 AM^[4] 方法.

至今为止, AM 方法已成功应用于大量同核和异核双原子电子态体系^[4-15], 并获得了这些电子态的精确的完全振动能谱与离解能. 然而, 对 $5^1\Pi_u^7\text{Li}_2$, $(6d)^1\Delta_g\text{Na}_2$, $(7d)^1\Delta_g\text{Na}_2$ 和 $5^1\Sigma^+\text{NaK}$ 等一部分碱金属双原子分子电子态, AM 方法却没有给出令人满意的结果. 本研究针对此问题对 AM 方法进行了物理改进. 本文第二节简要介绍了 AM 方法, 分析了数值计算过程中对实验数据包含的微小误差可能存在的放大效应, 在现

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074204) 和教育部博士点基金 (批准号: 20100181110085) 资助的课题.

† E-mail: swg@mail.xhu.edu.cn

有 AM 方法的基础上将其改进为节点变分的 AM 方法 (VAM), 从而拓展了方法的适用范围; 第三节用 VAM 研究了上述双核电子态, 得到了令人满意的精确物理结果. 第四节总结了本文的工作.

2 理论分析

2.1 AM 方法简介

研究双原子分子振动光谱的实验工作通常尽可能多地得到振动谱线 (常常得到一个振动能级完全集合 $\{E_v\}$ 的能级子集合 $[E_v]$), 然后再利用 Herzberg 或 Dunham 能级公式, 通过最小二乘法获得相应的一组振动光谱常数^[16,17]. 但是, 这种方法没有考虑到振动能谱在离解能处的收敛效应, 因此得到的光谱常数一般只适用于实验已经测得的那些能级, 难以对高振动态能级, 尤其是接近离解处的能级, 做出正确的计算或预测. 而且, 利用这种光谱常数得到的势能曲线往往不能正确地收敛于离解能, 有时甚至还会出现发散的严重物理错误.

鉴于此, 孙卫国等人提出了将精确的实验研究的优点与严格理论方法的长处相结合的使振动能谱正确地收敛于体系离解能的 AM 方法. 他们从玻恩 - 奥本海默近似出发, 采用二阶微扰方法求解非相对论的薛定谔方程, 得到了双原子体系振动能谱的普遍展开式^[4]:

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

(1) 式与通常的 Herzberg 公式^[18] 的区别在于多出了包含光谱常数 ω_0 与 ω_{e0} 的两个微小项. AM 方法的出发点在于将 (1) 式写成如下矩阵形式:

$$AX = E, \quad (2)$$

其中:

$$A_{vk} = \left(v + \frac{1}{2}\right)^k,$$

$$X = \begin{pmatrix} \omega_0 \\ \omega'_e \\ -\omega_e x_e \\ \omega_e y_e \\ \vdots \end{pmatrix}_{m \times 1}, \quad E = \begin{pmatrix} E_{v_1} \\ E_{v_2} \\ E_{v_3} \\ \vdots \\ E_{v_m} \end{pmatrix}_{m \times 1}, \quad (3)$$

于是只需从已知的 k 个实验能级中选取 m 个、用标准的代数方法求解 (2) 式就可以得到相应的一组光谱常数. 再代入 (1) 式就能得到双原子体系的振动能谱 $\{E_v\}$. 由于从 k 个实验数据中选取 m 个共有 $N = C_k^m$ 种取法, 每一种取法 i 对应一个振动能谱集合 $\{E_v\}_i$, 一共可解得 N 个振动能谱集合 $\{E_v\}_i$ ($i = 1, 2, \dots, N$). 因此可以使用如下物理判据从 N 个振动能谱集合中找出一组最能正确反映电子态的实验振动光谱信息的最佳振动光谱常数 X :

$$\frac{dE_v}{dv} \Big|_{v=v_{\max}} \rightarrow 0, \quad (4)$$

$$\overline{\Delta E(e, c)} = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{v=0}^{m-1} |E_{v, \text{exp}} - E_{v, \text{cal}}|^2} \rightarrow 0, \quad (5)$$

$$\Delta E_{v_{\max}, v_{\max}-1} = E_{v_{\max}} - E_{v_{\max}-1} \rightarrow \text{small enough} \quad (6)$$

$$D_e^{\text{expt}} - E_{v_{\max}} \rightarrow \text{small enough}, \quad (7)$$

$$D_e^{\text{cal}} \cong E_{v_{\max}} + \frac{\Delta E_{v_{\max}, v_{\max}-1}^2}{\Delta E_{v_{\max}, v_{\max}-2} - \Delta E_{v_{\max}, v_{\max}-1}}, \quad (8)$$

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

$$0 < E_{\text{error}} = \frac{D_e^{\text{expt}} - D_e^{\text{cal}}}{\Delta E_{v_{\max}, v_{\max}-1}} \leq 1, \quad (10)$$

其中 “expt” 表示实验数据, “cal” 表示由 AM 方法计算的结果, 而 $\Delta E_{v_{\max}, v_{\max}-2} = E_{v_{\max}} - E_{v_{\max}-2}$. 由此选出的最佳振动光谱常数 X 就是 AM 振动光谱常数 X_{AM} , 由其得到的完全振动能谱即是 AM 完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$.

人们用最小二乘法拟合实验数据时, 往往使用了全部 k 个已知实验数据, 拟合过程既包含了全部有用的物理信息, 也通过各个数据所含的不同误差将所有物理缺陷和误差包含进来, 拟合结果仅仅是一个唯一的数学数值解. 这样的拟合一般都没有使用合理的物理判据将误差大的实验数据挑选出来. 所以, 由最小二乘法拟合产生的振动光谱常数及其对应的振动能谱不一定是物理性质最好的物理解.

这就是用最小二乘法拟合出的数据往往能够重复已知的全部 k 个实验数据, 而常常给出错误的外推结果 (例如, 实验未给出的高振动量子态的振动能级) 的根本物理原因.

但是, 与用最小二乘法作拟合的数值结果比较知, AM 方法考虑到了双原子振动能谱必须收敛于离解能的这一必要物理条件, AM 方法通过 (4) 至 (10) 式等物理判据的筛选, 从已知的 k 个实验数据中选出 m 个最好地代表该体系物理本质 (与真实的振动本征值误差最小) 的实验数据, 并由其解得一组比其它 $(N-1)$ 组数学解都更好的振动光谱常数和正确的完全振动能谱 $\{E_v\}$, 有效地避免了最小二乘法中由于包含过多 (或某些较大的) 实验误差而导致的振动能谱往往不能正确地收敛于离解能的情况. 因此, AM 方法本身对于研究双原子体系振动光谱是很有意义的.

2.2 节点变分的 AM 方法

一般说来, 任何实验数据都可能与真实结果有或多或少的实验误差. 相比最小二乘法拟合来说, AM 方法的较好容错机制在于它能够通过 (4) 至 (10) 式等物理判据从实验数据中筛选出那些包含误差较小 (即物理信息更好) 的实验数据, 从而由这些数据得到具有最好物理性质的光谱常数与振动能谱.

但是, 不可否认, 那 m 个被 AM 方法选定的能级中仍然会存在微小的实验误差. 并且这种微小误差在数值计算过程中存在可能会被放大的几率. 因此, 只要实验数据的误差稍微偏大, 就能明显影响数值计算 (包含 AM 方法) 的计算结果, 导致其光谱结果不甚理想. 下面具体分析这一情况.

设 $f(x)$ 为 m 个真实振动能级 E_i 通过 AM 方法给出的理想能谱曲线, 由 (1) 和 (2) 式可知, 有

$$f(x_i) = \sum_{j=0}^{m-1} a_j x_i^j = E_i, \quad (11)$$

与 (1), (3) 式比较, 其中 $x_i = v_i + 1/2$, $E_i = E_{v_i}$. 假设由于实验误差, 使 AM 方法所选的这 m 个能级中的一个 E_p 变成了 $E'_p = E_p + \delta E_p$, 则由 (2) 得新的能谱曲线应满足

$$f'(x_i) = E_i, \quad i \neq p; \quad f'(x_p) = E_p + \delta E_p, \quad (12)$$

定义偏差函数 $\delta f(x) = f'(x) - f(x)$, 由 (11), (12)

式可知其满足

$$\delta f(x_i) = 0, \quad i \neq p; \quad \delta f(x_p) = \delta E_p. \quad (13)$$

容易发现, 上式中 $(m-1)$ 个 x_i 恰为函数 $\delta f(x)$ 的 $m-1$ 个根, 于是可以写作

$$\delta f(x) = a \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq p}}^m (x - x_i), \quad (14)$$

再通过 (13) 式后半部分可解得偏差函数

$$\delta f(x) = \delta E_p \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq p}}^m \left(\frac{x - x_i}{x_p - x_i} \right). \quad (15)$$

为了便于观察分析, 可将上式写为能谱形式, 即振动能级的能量误差

$$\delta E_v = \delta E_p \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq p}}^m \left(\frac{v - v_i}{v_p - v_i} \right), \quad (16)$$

于是, 由 (16) 式可以发现, 只要误差变化因子 $\prod_{\substack{i=1 \\ i \neq p}}^m \left(\frac{v - v_i}{v_p - v_i} \right) > 1$, 则振动能级 E_{v_p} 上的微小

实验误差 δE_p 在数值计算过程中就会在 k 个实验能级以外的那些新产生的能级 E_v 上被放大. 例如, 当取 $(v_p = 0; v_{i \neq p} = 1, 2, \dots, 9; v = 20)$ 时, 可得误差变化因子 $\prod_{\substack{i=1 \\ i \neq p}}^m \left(\frac{v - v_i}{v_p - v_i} \right) = -\frac{19!}{9!10!} = -92, 378$.

即当实验数据 $E_{v_p=0}$ 中含有小误差 $\delta E_{v_p=0}$ 时, 则由 AM 方法利用前 10 个振动能级计算得到的 $v = 20$ 的振动能级 $E_{v=20}$ 就会比真实值小 $92, 378 \times \delta E_{v=0}$! 进一步分析 (16) 式可以知道, 当振动能级 E_{v_p} 的实验误差较大, 即 δE_p 较大时, 这种误差传递效应就越大, 即由能级 E_{v_p} 传递给能级 E_v 上的误差就越大; 而需要计算预测的能级 (即被传递的未知能级 E_v) 的量子态 v 越高, 其被传递 (累积) 至能级 E_v 的误差 δE_v 就越大! 这也是原有 AM 方法 (同理, 最小二乘法也是这样) 难以处理那些已知实验能级含有一定误差 δE_p , 而被计算振动量子态 v 又高并又远离已知实验能级的理论振动能级 E_v 的数学物理原因.

因此, 为了解决这类问题, 本文在 AM 方法所选定的 m 个节点 (v_i, E_{v_i}) 上再引入微小变分项 δE_{v_i} 用以抵消实验数据中可能存在的实验误差 δE_p ; 也即是将原有 AM 方法能谱曲线所过固定节点 (v_i, E_{v_i}) 替换为含有微小变分 δE_{v_i} 的活动点 $(v_i, E_{v_i} + \delta E_{v_i})$. 由于 (16) 式表示的误差放大效应的存在, 在节点上引入微小变分项 δE_{v_i} 是合理

的和必要的. 由此可将代数方程 (2) 式重写为

$$AX = E + \delta E = E', \quad (17)$$

其中

$$A_{vk} = \left(v + \frac{1}{2} \right)^k, \quad X = \begin{pmatrix} \omega_0 \\ \omega'_e \\ -\omega_e x_e \\ \omega_e y_e \\ \vdots \end{pmatrix}_{m \times 1}, \quad E' = \begin{pmatrix} E_{v_1} + \delta E_{v_1} \\ E_{v_2} + \delta E_{v_2} \\ E_{v_3} + \delta E_{v_3} \\ \vdots \\ E_{v_m} + \delta E_{v_m} \end{pmatrix}_{m \times 1}, \quad (18)$$

由于一般而言, 现代光谱的实验误差本身不会很大, 因此可以补充约束条件

$$\delta E_{v_i} \rightarrow \text{small enough}, \quad (19)$$

于是, 由新的代数方程 (17) 式, 新的判据 (19) 式以及 AM 判据 (4) 至 (10) 式就共同构成了求解双原子体系完全振动能谱及离解能的节点变分的 AM 方法 (VAM).

在应用 VAM 时, 首先按照 AM 方法, 挑选出一组物理性质比其它 $(N - 1)$ 组更好的含有 m 个振动能级的子集合 $[E_{v_i}]_m$; 然后对该子集中的每个能级 E_{v_i} 给定一个微小变分 δE_{v_i} , 每个 δE_{v_i} 的最

大变化范围为 δ , 并要求

$$-\delta \leq \delta E_{v_i} \leq \delta. \quad (20)$$

由于现代光谱的实验误差本身不会很大, 因此 δ 也不应过大, 这也正是 (19) 式所要求的. 然后再将范围 $(-\delta, \delta)$ 离散为 q 个点, 使用公式 (18) 进行具体计算时, 每个 δE_{v_i} 都分别遍历这 q 个点, 即将原来的一组定解拓展为变分后的 q^m 组解, 再通过物理判据条件 (4) 至 (10) 式来寻找其中的最优解.

3 结果与讨论

本文采用节点变分的 AM 方法 (VAM) 研究了 $5^1\Pi_u^7\text{Li}_2$, $(6d)^1\Delta_g\text{Na}_2$, $(7d)^1\Delta_g\text{Na}_2$ 和 $5^1\Sigma^+\text{NaK}$ 等不同碱金属双原子分子电子态体系的完全振动能谱与离解能. 由于这些双原子体系的已知实验振动能级较少、且其中有的可能含有不可忽略的实验误差 δE_{v_i} , 已知的最大实验能级相距离解能的距离较大, 所以采用原有的未考虑变分校正的 AM 方法未能给出满意的物理结果. 而用新的节点变分的 AM 方法能够克服这些困难, 不但给出了与已知实验能级精确相符的已知能级数据, 而且还预言了能正确收敛于离解能的高振动量子态的高激发振动能级, 从而获得了体系的完全振动能谱. 而这些结果不但验证了 VAM 方法的正确性, 更重要的是它们本身对于相关领域的研究有重要的应用价值. 具体计算结果如下列各表所示.

表 1 列出了本文用 VAM 方法得到的和文献给出的这些双核体系的振动光谱常数. 比较可见, VAM 和文献值在较低阶的振动光谱常数时符合得很好, 在高阶时有较大差异.

表 1 不同双原子体系的振动光谱常数 (所有量均以 cm^{-1} 为单位)

电子态	$5^1\Pi_u^7\text{Li}_2$		$(6d)^1\Delta_g\text{Na}_2$		$(7d)^1\Delta_g\text{Na}_2$		$5^1\Sigma^+\text{NaK}$	
	8		7		5		8	
VAM 方法								
的阶数	VAM	文献 [16]	VAM	文献 [19]	VAM	文献 [19]	VAM	文献 [17]
ω_0	0.12678		-7.49×10^{-5}		1.242×10^{-4}		-0.63087	
ω'_e	232.034	232.035	120.506	121.463	120.427	120.052	115.598	115.604
$\omega_e x_e$	0.41783	0.4192	0.40521	0.51281	0.45831	0.37016	2.74330	2.7484
$10^2 \omega_e y_e$	-6.71283	-6.65	1.0655×10^{-3}	0.30330	-1.3286×10^{-3}	0.63549	14.6934	14.892
$10^3 \omega_e z_e$	1.74146	1.61	-1.3033×10^{-3}		7.3810×10^{-4}		-6.06341	-6.4596
$10^4 \omega_e t_e$	-0.13938		5.9718×10^{-4}				0.72425	1.1411
$10^5 \omega_e s_e$	0.0729		-5.747×10^{-5}				0.21728	
$10^6 \omega_e r_e$	-0.0150						-0.04402	

其中对于 VAM 方法 $\omega'_e = \omega_e + \omega_{e0}$, 而文献中的值 $\omega'_e = \omega_e$.

为了更清楚地比较最小二乘法、AM 方法以及 VAM 方法计算结果的差异, 表 2 中分别列举了

由这三种方法计算同一双原子体系 $5^1\Pi_u^7\text{Li}_2$ 所得到的能谱数据及离解能. 其中最小二乘法数据直接采用文献 [16] 中由最小二乘法得到的光谱常数代入相应能谱公式中计算得到.

表 2 $^7\text{Li}_2$ 的 $5^1\Pi_u$ 电子态的部分振动能级 (以 cm^{-1} 为单位)

振动量子数 v	实验振动能级 [16]	最小二乘法能谱	$E_v^{\text{AM}}(8)$	$E_v^{\text{VAM}}(8)$
0	116.031	115.9045	116.0310	116.0311
1	347.020	346.8930	347.0200	347.0200
2	576.618	576.4913	576.6186	576.6186
3	804.505	804.3777	804.5050	804.5049
4	1030.396	1030.2691	1030.3962	1030.3961
5	1254.048	1253.9210	1254.0480	1254.0479
6	1475.255	1475.1277	1475.2547	1475.2547
7	1693.849	1693.7220	1693.8490	1693.8491
8	1909.702	1909.5753	1909.7024	1909.7025
9	2122.725	2122.5978	2122.7250	2122.7249
10	2332.865	2332.7383	2332.8654	2332.8651
11	2540.111	2539.9841	2540.1110	2540.1107
12	2744.488	2744.3613	2744.4880	2744.4879
13	2946.061	2945.9346	2946.0610	2946.0610
14		3144.8073	3144.9330	3144.9316
15		3341.1213	3341.2448	3341.2373
16		3535.0573	3535.1748	3535.1502
17		3726.8345	3726.9375	3726.8741
18		3916.7107	3916.7833	3916.6424
19		4104.9825	4104.9965	4104.7134
20		4291.9851	4291.8942	4291.3669
...				
30		6193.5648	6176.4575	6142.7043
...				
40		8623.7977	8388.1776	7963.8449
...				
45		10326.0402	9680.2798	8546.4752
46		10724.2681	9947.2766	8588.8409
47		11144.8820	10214.5113	8594.4467
...				
57		16913.1345	12386.8390	
58		17682.0223	12475.6090	
59		18492.8513	12520.7059	
...				
100		115827.2275		
101		120574.7690		
...				
D_e	8595.2	能谱不收敛, 不能得到离解能	12543.6160	8595.1885

注: 其中粗体标注的是在 AM 或 VAM 研究中被选用的实验能级数据.

通过表 2 可以看出, 由文献中利用最小二乘法所得光谱常数产生的振动能谱只能适用于已有的实验能级及其附近的较小范围. 但更加严重的是其产生的能谱不具有收敛极限, 在接近实验离解能时其得到的能级结果必然错误, 更不能预测离解能. 而原有的 AM 方法虽然在振动量子数 v 不是太大时能够得到较为理想的振动能级, 并且其能谱也存在收敛极限; 但是由于在其选中的 $m = 8$ 个较好的实验能级中仍然存在较小的误差, 从而由于数值计算过程中对一些小误差的 (传递) 放大效应, 使得高振动量子态的计算振动能级所带的误差累积越来越大, 最终使能级收敛到了一个明显错误的离解

极限, 因此其预测的离解能也与实验值相差甚远. VAM 方法在 AM 方法所选实验能级的基础上引入误差抵消 (即微小变分) 项 δE (如 $\delta E_0 = 0.0001$) 后所得到的全振动能谱不但与全部已知实验数据精确相符, 还正确地收敛于实验离解能, 并由 (8) 式和正确收敛的最后三个振动能级精确地计算得到了体系的离解能. 通过以上比较分析说明, 正是由于微小变分项 δE 的引入抵消了部分实验误差, 从而使得 VAM 比 AM 有更广的适用范围.

表 3 给出了由 VAM 方法得到的 $5^1\Sigma^+\text{NaK}$, $(6d)^1\Delta_g\text{Na}_2$ 和 $(7d)^1\Delta_g\text{Na}_2$ 等不同碱金属双原子分子电子态体系的完全振动能谱与离解能. 可以看

表 3 若干电子态的振动能谱及离解能 (所有能量均以 cm^{-1} 为单位).

$5^1\Sigma^+\text{NaK}$			$(6d)^1\Delta_g\text{Na}_2$		
v	$E_v^{\text{expt}[17]}$	$E_v^{\text{VAM}(8)}$	v	$E_v^{\text{expt}[19]}$	$E_v^{\text{VAM}(7)}$
0	56.500	56.50010	0	60.15177	60.15177
1	167.059	167.05890	1	179.84767	179.84767
2	273.284	273.28410	2	298.73317	298.73321
3	375.787	375.78700	3	416.80837	416.80841
4	475.060	475.05958	4	534.07327	534.07327
5	571.487	571.48686	5	650.52777	650.52778
6	665.360	665.36000	6	766.17187	766.17193
7	756.890	756.89000	7	881.00577	881.00571
8	846.222	846.22176	8	995.02917	995.02912
9	933.450	933.44821	9	1108.24247	1108.24217
10	1018.629	1018.62439	10	1220.64547	1220.64488
11	1101.787	1101.7812	11	1332.23747	1332.23729
12	1182.943	1182.93857	12	1443.01947	1443.01946
13	1262.118	1262.1179	13	1552.99147	1552.99148
14	1339.349	1339.35352	14	1662.15347	1662.15346
15	1414.703	1414.70290	15		1770.50554
...		...	16		1878.04789
33		2723.34342	17		1984.78070
34		2808.92507	18		2090.70421
35		2894.26549	19		2195.81867
36		2977.77529	20		2300.12438
37		3057.35865
38		3130.33452	31		3394.21854
39		3193.35130	32		3488.85069
40		3242.29478
41		3272.18905	44		4561.89857
42		3277.09029	45		4646.11375
			46		4729.52764
		
			114		8157.88978
			115		8160.56257
			116		8160.99578
D_e	3277.9	3277.894	D_e	8161.07	8161.066

注: E_v^{VAM} 中的 m 表示 VAM 方法中的阶数, 即所使用的实验能级个数.

表 3(续)

v	$(7d)^1 \Delta_g \text{Na}_2$	
	$E_v^{\text{expt}} [19]$	$E_v^{\text{VAM}} (5)$
0	60.0989	60.09891
1	179.6090	179.60898
2	298.2023	298.20233
3	415.8789	415.87892
4	532.6387	532.63872
5	648.4817	648.48172
6	763.4079	763.40793
7	877.4174	877.41738
8		990.51011
9		1102.68618
10		1213.94568
11		1324.2887
12		1433.71535
13		1542.22577
14		1649.82011
15		1756.49854
...		
50		4915.83376
51		4989.80085
52		5062.87071
53		5135.04418
54		5206.32211
...		
136		8121.34658
137		8123.03994
138		8123.97319
139		8124.14867
D_e	8124.19	8124.182

到, 其中计算能级与实验能级差最大的出现

在 $5^1\Sigma^+\text{NaK}$ 体系的振动量子数 $v = 11$ 的能级上, 仅为 -0.0058 cm^{-1} . 而计算离解能与实验离解能相差最大的出现在 $(7d)^1 \Delta_g \text{Na}_2$ 体系, 但也仅为 0.008 cm^{-1} . 通过这些精确的计算结果充分证明了 VAM 方法的可行性与正确性. 而这些数据本身也能对相关领域的工作起到积极作用.

4 结论

本文从 AM 方法的理论基础出发, 分析指出由于所用的实验数据本身带有的微小误差, 而可能会在包含 AM 在内的许多使用实验数据作为原数据的数值计算过程中产生误差传递 (累积) 放大效应, 由此在原有 AM 方法计算公式中加入微小变分项 δE 用以抵消实验数据中的误差, 并由此将原有的 AM 方法发展为节点变分的 AM 方法 (VAM).

用 VAM 方法分别研究了原有 AM 方法未能给出满意结果的 $5^1\Pi_u^7\text{Li}_2$, $(6d)^1 \Delta_g \text{Na}_2$, $(7d)^1 \Delta_g \text{Na}_2$ 和 $5^1\Sigma^+\text{NaK}$ 等不同碱金属双原子分子电子态的完全振动能谱与离解能. VAM 的计算结果明显优于原有 AM 方法的计算结果, 不仅与已知实验数据精确相符, 还正确地预言了实验未能获得的各个电子态的全部高激发振动能级和相应的体系离解能. 本研究一方面表明了, 对于双原子体系的完全振动能谱与离解能 D_e , VAM 方法成功地克服了包含 AM 方法在内的数值计算过程中可能会产生的误差放大效应, 因此比原有的 AM 方法具有更广泛的适用范围; 另一方面, 这里的数值分析过程和物理思考对其它使用实验数据作为原数据的精确数值计算或数值模拟研究也有积极的参考意义.

- [1] Zhdanov B V, Ehrenreich T, Knize R J 2005 *Opt. Commun.* **260** 696
- [2] Krupke W F, Beach R J, Kanz V K, Payne S A 2003 *Opt. Lett.* **28** 2336
- [3] Molenaar P A, van der Straten P, Heideman H G M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1460
- [4] Sun W G, Hou S L, Feng H, Ren W Y 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 93
- [5] Sun W G, Ren W Y, Hou S L 2005 *Mol. Phys.* **103** 2335
- [6] Sun W G, Liu X Y, Wang Y J, Zhan Y, Fan Q C 2007 *Prog. in Phys.* **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]
- [7] 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]
- [8] Sun W G, Fan Q C, Ren W Y 2007 *Sci. China Ser. G* **50** 611
- [9] Sun W G, Liu X Y, Wang Y J, Zhan Y, Fan Q C 2008 *Front. Phys. China* **3** 382
- [10] Fan Q C, Sun W G 2009 *Spectrochi. Acta Part A* **72** 298
- [11] Fan Q C, Sun W G, Hao F 2009 *Spectrochi. Acta Part A* **74** 911
- [12] Fan Q C, Feng H, Sun W G 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 203 (in Chinese) [范群超, 冯颢, 孙卫国 2010 物理学报 **59** 203]
- [13] Liu X Y, Sun W G, Fan Q C 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2048
- [14] 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]
- [15] Tian Y, Feng H, Sun W G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 023301 (in

- Chinese) [田寅, 冯灏, 孙卫国 2011 物理学报 **60** 023301]
- [16] Jedrzejewski-Szmek Z, Grochola A, Jastrzebski W, Kowalczyk P 2007 *Chemical Physics Letters* **444** 229
- [17] Nadyak R, Jastrzebski W, Kowalczyk P 2002 *Chemical Physics Letters* **353** 414
- [18] Herzberg G (Translated by WANG D C) 1983 *Molecular Spectra and Molecular Structure (I)-Spectra of Diatomic Molecules* (Beijing: Science Press) pp307–393 (in Chinese) [赫兹堡著 (王鼎昌译) 1986 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—393 页]
- [19] Pan Y L, Sun D P, Ma L S, D L E, Wang Z G 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **169** 534–541

Investigations of vibrational levels and dissociation energies of diatomic systems using a variational algebraic method*

Zhang Yi¹⁾ Sun Wei-Guo^{2)3)†} Fu Jia¹⁾ Fan Qun-Chao²⁾
Feng Hao²⁾ Li Hui-Dong³⁾

1) (School of Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

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

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

(Received 26 August 2011; revised manuscript received 26 October 2011)

Abstract

The algebraic method (AM) suggested by Sun *et. al.* is developed into a nodal variational AM (VAM) to offset the possible experimental errors by using an energy variational part δE after analyzing the error amplification effect. The VAM is used to study the full vibrational levels $\{E_v\}$ and the dissociation energies D_e for $5^1\Pi_u$ $^7\text{Li}_2$, $(6d)^1 \Delta_g\text{Na}_2$, $(7d)^1 \Delta_g\text{Na}_2$ and $5^1\Sigma^+\text{NaK}$ alkali metal diatomic molecular electronic systems. The results reproduce all known experimental vibrational energies, predict correct dissociation energies and all unknown high-lying levels that may not be given if one uses original AM or other numerical methods or experimental methods. These theoretical analyses and results not only show that the VAM is feasible and correct for many diatomic systems, but also provide constructive reference for other numerical calculations or simulations.

Keywords: diatomic molecule, vibrational level, dissociation energy, algebraic method, variation

PACS: 33.20.Tp, 33.15.Mt

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074204) and the Science Foundation of the Chinese Educational Ministry (Grant No. 20100181110085).

† E-mail: swg@mail.xhu.edu.cn