

LiAl 分子基态、激发态势能曲线和振动能级*

陈恒杰†

(重庆科技学院数理学院, 重庆 401331)

(2012年10月31日收到; 2012年12月17日收到修改稿)

利用单双激发多参考组态相互作用方法获得了 LiAl 分子基态 $X^1\Sigma^+$ 及七个激发态 $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$, $c^3\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$, $d^3\Pi$ 的势能曲线, 通过势能曲线得到各态的平衡核间距 R_e , 进而求得绝热激发能和垂直激发能. 计算结果表明: $c^3\Sigma^+$ 电子态是一个不稳定的排斥态, $A^1\Pi$ 态是一个较弱的束缚态, 其余 6 个电子态均为束缚态; $b^3\Sigma^+$ 与 $c^3\Sigma^+$ 态之间存在预解离现象; 8 个电子态分别解离到两个通道, 即 $\text{Li}(^2S)+\text{Al}(^2P^0)$ 与 $\text{Li}(^2P^0)+\text{Al}(^2P^0)$. 接着将势能曲线拟合到 Murrell-Sorbie 解析势能函数形式, 据此获得各态的光谱数据: 基态 $X^1\Sigma^+$ 的平衡键长为 0.2863 nm, 谐振频率为 316 cm^{-1} , 解离能 D_e 为 1.03 eV; 激发态 $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$, $c^3\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$, $d^3\Pi$ 的垂直激发能依次为 0.27, 0.83, 1.18, 1.14, 1.62, 1.81, 2.00 eV; 解离能依次为 1.03, 0.82, 0.26, 排斥态, 1.54, 1.10, 0.93 eV, 相应谐振频率 ω_e 为 339, 237, 394, 排斥态, 429, 192, 178 cm^{-1} . 通过求解核运动的薛定谔方程找到了 $J=0$ 时 LiAl 分子 7 个束缚电子态的振动能级和转动惯量.

关键词: LiAl, 光谱常数, 势能曲线, 振动能级

PACS: 33.15.Fm, 33.15.Mt, 33.20.Lg

DOI: 10.7498/aps.62.083301

1 引言

锂电池是目前最流行的电池种类之一, 锂铝合金电池因其高能量、高功率密度、循环寿命长等特点而表现出广泛的应用前景, 在航空航天、电子工业等领域具有重要作用. 常态下碱金属 Li 与金属 Al 两种元素以气化困难的合金形式存在, 因此关于 LiAl 分子气相条件下的实验报道非常少. 1993 年 Boldyrev 等^[1] 在研究包含锂元素的双原子分子和离子时从理论上确定出 LiAl 分子的基电子态为 $X^1\Sigma^+$, 这一结果在其次年研究前三周期非惰性气体组成的 120 个双原子分子时被进一步确认^[2]. 同年 Brock 等^[3] 利用共振双光子电离技术通过激光汽化在铝基上的锂金属得到了 LiAl 分子的第一个实验光谱, 这一研究不仅证实了 Boldyrev 理论结果的正确性, 同时确定了 LiAl 基态的谐振频率、解离能. 之后 Gutsev 等^[4] 用单参考态耦合团簇理论研究含铝双原子分子及其阴离子的结构和

稳定性时得到了 LiAl 分子基态和最低三重态的平衡键长、谐振频率等几个光谱参数. 2005 年 Ruetter 等^[5] 在用密度泛函方法研究大量前三周期元素形成的分子基态结果时也提到了 LiAl 分子. 最近关于 LiAl 光谱常数的文献来自于 Wang 等^[6] 归属大量含铝分子的基电子态时提出, 和前述文献一样, 该文也仅仅涉及了 LiAl 分子基态的键长、谐振频率、绝热电离能 (AIP) 和绝热电子亲和能 (AEA). 可以看出, 截至目前有关 LiAl 分子的研究大多针对系列化合物的基态研究时提出, 所有文献也仅限于基态 $X^1\Sigma^+$ 和最低 $a^3\Pi$ 三重电子态, 对 LiAl 分子更高激发态、势能曲线 (PECs)、解析势能函数和振动能级仍未见相关报道.

本文利用单双激发多参考组态相互作用方法 (MRCI) 方法描述了 LiAl 分子基态及其 7 个低电子激发态的 PECs, 在此基础上依据 Murrell-Sorbie (MS) 解析势能函数获得相应态的光谱数据, 并将所得结果和已有的实验及其他理论值进行了比较. 最后通过求解薛定谔运动方程得到 LiAl 分子 7 个

* 国家自然科学基金 (批准号: 11176020/A06) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: nwwolfchj@gmail.com

束缚电子态 $J = 0$ 时的振动能级和转动惯量.

2 计算模型

首先进行 Hartree-Fock 自洽场 (SCF) 计算, 在此基础上进行完全活化空间组态自洽场 (CASSCF) 方法获得电子静态关联能. 依据我们研究其他分子的经验^[7-9], CASSCF 计算时要选择合适的活性空间, 本文选择 Li 原子的 2s, Al 原子的 3s 以及 3p 轨道上的 4 个价电子为活性电子, 为考虑可能多的激发组态, 10 个虚轨道加入到活性空间和两个占据轨道共同构成最终的 (4, 12) 活性空间. 在 CASSCF 产生参考态后, 在此参考态上进行单双电子激发产生组态函数 (CSF), 为避免所有组态参与而导致运算量过大, 这里采用二阶微扰 (MP2) 选择最重要的组态参与到最后 MRCI 计算以便获得绝大部分的动态关联能, MRCI 计算中由大小一致性产生的误差通过 Davidson 校正处理^[10]. 基组使用的 6-311G, 弥散和极化函数分别被加入最终构成 6-311++G(3df, 3pd)^[11,12], Li 原子的基函数 [12s6p2d1f] 被收缩到 [5s4p2d1f], Al 原子由 [14s10p2d1f] 收缩到 [7s6p2d1f] 形式. 我们用 6-311++G(3df, 3pd) 计算了三个电子态, 用 aug-cc-pVTZ 基组计算全部八个电子态^[13,14], MRCI 计算由 ORCA 软件包完成^[15].

3 结果与讨论

3.1 活性空间选择

独立原子 Li 的 2s 轨道为单占据轨道, Al 的外价层为 $3s^2 3p^1$ 组态, 两原子共同构成具有 4 个价电子的 LiAl 分子. 首先观察在不同键长、不同活性空间下 MRCI 计算的电子组态情况, 当取 4 个价电子和 12 个活性轨道构成 MRCI (4, 12) 计算时, 轨道分析表明在两个价轨道和 8 个虚轨道上存在较大的占据情况, 其余内层轨道占据数接近 2, 剩余虚轨道则接近 0. 接着增加 4 个内层 σ 电子到活性空间, 虽然内层轨道上的占据数减小到 1.89, 但从主要组态来看, 新加电子对应的轨道一直为双占据形式存在, 说明新加入活性空间的 4 个内层 σ 电子在目前研究的激发态中未有任何有效激发. 这点从轨道能上很好理解, 由于两个内层 σ 轨道能远大于外价层轨道能量, 因此内层轨道上的电子较难激发. 从虚

轨道的组态占据情况来看, MRCI(4, 12) 计算时最后两个轨道对最终电子态的影响也不大, 因此这里最小的空间可选为 (4, 10), 但为包括进更多关联能使计算的 PECs 更加可靠, 在计算量允许的前提下我们选取 (4, 12) 和 (8, 11) 两种活性空间情况进行 MRCI 计算.

3.2 势能曲线和光谱常数

本文选择最低的 6 个单重和 6 个三重共 12 个态在 0.18—1.2 nm 范围内进行势能扫描. 由于 4 个简并态的存在, 最终 12 个态构成 LiAl 分子的一个基态和 7 个激发态共 8 个电子态. 为得到更加准确的解离能, PECs 扫描时加上 LiAl 分子完全解离成两个独立原子后两位置 (2.0 和 5.0 nm) 的势能值. 为尽量减少平衡键长误差, 在每个电子态平衡位置附近扫描格点设置为 0.002 nm, 最后势能曲线共由 124 个点构成, 具体 PECs 见图 1. 可以看出, 8 个电子态分别对应到两个解离通道, $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$ 和 $c^3\Sigma^+$ 电子态的解离产物为 $\text{Li}(^2S) + \text{Al}(^2P^0)$, 其余 4 个电子态最终解离为 $\text{Li}(^2P^0) + \text{Al}(^2P^0)$. MRCI 计算上下两解离通道能量差为 1.842 eV, 与实验值 1.847 eV 一致^[16], 验证了本文解离通道的合理性. 接着离散的束缚态势能曲线被拟合到解析的 MS^[17,18] 函数形式.

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

式中, D_e 为解离能; $\rho = R - R_e$, R 为核间距, R_e 为平衡键长, a_i 为拟合系数, V 为相对于平衡位置处的势能值. 由 MS 函数计算的力常数见表 1, 由此得到的光谱常数见表 2.

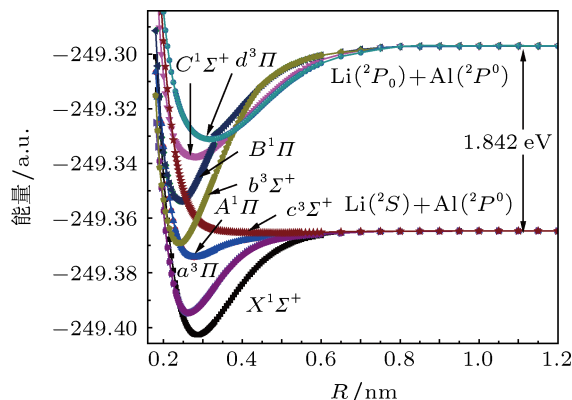


图 1 LiAl 分子的 MRCI 势能曲线

表1 LiAl 分子的 MS 分子力常数

态	方法	$f_2/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-4}$
$X^1\Sigma^+$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	32.4	-829	14215
	MRCI+Q(4, 12)/6-311++G(3df, 3pd)	32.2	-806	14143
	MRCI+Q(8, 11)/6-311++G(3df, 3pd)	32.7	-839	14130
$a^3\Pi$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	37.4	-1072	16437
	MRCI+Q(4, 12)/6-311++G(3df, 3pd)	40.1	-1155	15447
	MRCI+Q(8, 11)/6-311++G(3df, 3pd)	38.8	-1198	24502
$A^1\Pi$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	18.3	-824	27139
	MRCI+Q(4, 12)/6-311++G(3df, 3pd)	18.7	-884	31158
	MRCI+Q(8, 11)/6-311++G(3df, 3pd)	18.8	-937	35546
$b^3\Sigma^+$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	50.4	-1467	46818
$c^3\Sigma^+$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ		排斥	
$B^1\Pi$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	59.9	-2139	58506
$C^1\Sigma^+$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	12.0	-104	1075
$d^3\Pi$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	10.3	-100	959

表2 LiAl 分子基态以及低电子激发态的 MS 光谱常数

态	方法	T_v/eV	T_e/eV	D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^{-3}\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$10^{-6}D_{\text{rot}}/\text{cm}^{-1}$
$X^1\Sigma^+$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	0	0	1.03	0.2863	316	2.48	0.373	3.79	2.07
	MRCI+Q(4, 12)/6-311++G(3df, 3pd)			1.03	0.2855	315	2.36	0.375	3.72	2.12
	MRCI+Q(8, 11)/6-311++G(3df, 3pd)			1.02	0.2849	317	2.54	0.376	3.85	2.11
	MP2/6-311+G ^[1]				0.2869	322				
	MP4/6-311+G(2df) ^[1]			0.95						
	QCISD(T)/6-311+G(2df) ^[1]			1.01						
	CASSCF-MRCISD(Q) ^[2]				0.2859	310				
	CCSD(T)/WMR ^[4]				0.2838	316		0.376		
	CCSD(T)/6-311+G(2df) ^[6]				0.2875	309				
expt. ^[3]			0.75		318	4.06				
$a^3\Pi$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	0.27	0.22	0.82	0.2659	339	3.54	0.432	5.08	2.80
	MRCI+Q(4, 12)/6-311++G(3df, 3pd)	0.26	0.22	0.82	0.2627	351	3.79	0.442	5.07	2.81
	MRCI+Q(8, 11)/6-311++G(3df, 3pd)			0.81	0.2627	345	3.66	0.442	5.81	2.91
	MP2/6-311+G ^[1]				0.2623	351				
	CCSD(T)/WMR ^[4]				0.2619	346		0.442		
$A^1\Pi$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	0.83	0.78	0.26	0.2782	237	7.26	0.394	12.5	4.36
	MRCI+Q(4, 12)/6-311++G(3df, 3pd)	0.83	0.79	0.21	0.2748	240	7.81	0.396	13.2	4.31
	MRCI+Q(8, 11)/6-311++G(3df, 3pd)	0.84	0.80	0.20	0.2748	240	8.57	0.4077	14.7	4.69
$b^3\Sigma^+$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	1.18	0.88	1.97	0.2398	394	1.85	0.531	5.71	3.86
$c^3\Sigma^+$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	1.14					排斥			
$B^1\Pi$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	1.62	1.33	1.54	0.2431	429	4.38	0.517	7.07	2.30
$C^1\Sigma^+$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	1.81	1.78	1.10	0.2841	192	0.14	0.378	0.80	5.90
$d^3\Pi$	MRCI+Q(4, 12)/aug-cc-pVTZ	2.00	1.95	0.93	0.3215	178	0.96	0.295	0.13	3.26

PECs 上, LiAl 分子的最低态为一单重电子态, 没有简并态存在. 轨道分析表明电子由低到高且自旋配对地依次填充到分子轨道, 最终该态的电子占据形式为 (core) $5\sigma^26\sigma^2$, 可判断该态为 $X^1\Sigma^+$ 电子态. MRCI (4, 12) 结合 aug-cc-pVTZ 给出 $X^1\Sigma^+$ 态的平衡键长为 0.2863 nm, 结合 6-311++G(3df, 3pd) 计算的键长为 0.2855 nm; 减小活性空间, 增加活性电子后的 MRCI (8, 11) 给出的键长 0.2849 nm, 与上面两种计算结果符合得很好. 在其共同具有的活性轨道上三种 MRCI 计算方式的组态权重系数之和均超过 99%, 因此三种 MRCI 计算方式对 $X^1\Sigma^+$ 态的描述都是合理的. Gutsev 等^[4] 用 CCSD(T)/WMR 计算的键长略小于本文的 MRCI 计算值. 根据经验 CCSD(T) 结合大基组能得到非常准确的谐振频率, 但优化的键长往往有随基组增大而减小的趋势, 一些情况下会略小于实验值. 其他理论结果与本文结果也符合得很好. MRCI 计算的谐振频率约为 316 cm^{-1} , 三种方式相差 1 cm^{-1} , 与 Brock 等^[3] 的实验值 318 cm^{-1} 符合得相当好, 也与 CCSD(T)/WMR 值一致. MRCI 计算的解离能均为 1.03 eV, 文献用 QCISD(T)/6-311+G(2df) 给出的解离能 D_e 为 1.01 eV, MP4/6-311+G(2df) 结果为 0.9464 eV^[1], 与本文 MRCI 结果基本一致, 然而光电离实验给出的结果为 0.75 eV, 两者相差 0.25 eV, 相对误差达 33%. 再看非谐性常数 $\omega_e\chi_e$, MRCI 理论值集中在为 $2.36\text{--}2.54\text{ cm}^{-1}$, 但共振双光子电离实验值为 4.06 cm^{-1} , 若实验毫无问题, 则由于非谐性常数的差异在 $\nu = 10$ 振动位置处 MRCI 计算的振动能级与实验值可能差距接近 200 cm^{-1} , 这显然是不可接受的. 然而反观 Brock 等的实验, 其解离能从拟合 4 个热带的有限振动能级到简单的 Morse 函数模型获取. 由于实验观察到的振动带本身就少, 加上模型粗糙, 而 D_e , $\omega_e\chi_e$ 与振动态密切相关, Brock 等在文中也多次澄清实验给出的解离能可能不准确. 而本文的多个 MRCI 计算结果显示出良好的自洽特性, 结合 MRCI 处理其他分子电子态情况, 有理由相信本文的 MRCI 结果是可靠的^[7-9,19]. 自然键轨道成分分析表明, 基态 LiAl 分子的最高占据分子轨道为 Al 原子的 3p 轨道和 Li 原子的 2s 轨道以 3:2 比例混合形成, Loewdin 轨道分析 Al 原子 3p 所占比例提高到 80%, 次最高占据分子轨道为 Al 原子提供孤对电子形成, 其余轨道 Al 和 Li 原子轨道几乎没有混合, 表

明 LiAl 分子的静电相互作用较弱, 范德瓦耳斯力有一定的作用. $X^1\Sigma^+$ 态转动常数 B_e 的 MRCI 值为 0.375 cm^{-1} , CCSD(T)/WMR 结果为 0.376 cm^{-1} , 就我们所知, 无论实验还是理论计算目前还没有关于 LiAl 转动常数 D_{rot} 和振转耦合常数 α_e 的报道, MRCI 计算值分别为 $3.79 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ 和 $2.07 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$. $a^3\Pi$ 态的 PECs 与 $X^1\Sigma^+$ 相似, 该态位于 $X^1\Sigma^+$ 态上 0.27 eV 处, MRCI 计算的 $a^3\Pi$ 态解离能为 0.82 eV, 谐振频率为 $339\text{--}351\text{ cm}^{-1}$, 与 CCSD(T)/WMR 的 346 cm^{-1} 基本一致, MRCI 结合 aug-cc-pVTZ 基组计算的键长 0.2659 nm 大于 6-311++G(3df, 3pd) 结果约 0.0035 nm, 两者均与 CCSD(T)/WMR 结果相符, 也间接说明目前 MRCI 计算的准确性. 从图 1 来看 $A^1\Pi$ 态具有非常浅的势阱, 其解离能 D_e 实际仅为 0.21 eV, 因此很容易被激发到高振动态而解离. $c^3\Sigma$ 电子态为一明显的排斥态, 基态与 $c^3\Sigma$ 态之间因自旋禁阻而不能形成有效跃迁. 在光或粒子作用下 $a^3\Pi$ 态上电子被激发到 $b^3\Sigma^+$ 态上时, 由于 $b^3\Sigma^+$ 和 $c^3\Sigma^+$ 对称性相同, 且两激发态势能曲线存在交叉, 加上 $b^3\Sigma^+$ 态本身又具有较深的势阱, 解离极限为需更高能量的 $\text{Li}(^2P^0)+\text{Al}(^2P^0)$, 当电子从其他低电子态跃迁到 $b^3\Sigma^+$ 态上高于交叉点的振动态时会无辐射跃迁到连续区, 最终解离成两个独立原子 $\text{Li}(^2S)+\text{Al}(^2P^0)$, 因此 $c^3\Sigma$ 态寿命较短, $c^3\Sigma^+$ 与 $b^3\Sigma^+$ 交叉振动态之间存在一个典型的预解离, 在吸收谱上应为一个弥散的宽峰. 从表 1 或图 1 也可看出 $b^3\Sigma^+$ 态有相对较大的解离能 1.97 eV. 由于 $B^1\Pi$ 激发态的平衡核间距与基态 $X^1\Sigma^+$ 相差较大, 导致其绝热激发能和垂直激发能差距达 0.29 eV, 根据 Franck-Condon 原理, 电子被光激发从 $X^1\Sigma^+$ 态跃迁到 $B^1\Pi$ 态上时, 最强吸收峰应出现在一高振动态上. 我们也应用 MRCI(4, 12) 结合 aug-cc-pVTZ 首次报道了 LiAl 分子更高激发态上的势能曲线和光谱常数, 具体见图 1 和表 1.

3.3 振动能级及其插值法对能级的影响

在势能曲线基础之上, 用插值法预测了 LiAl 分子 7 个低电子束缚态在 $J = 0$ 下的振动能级, 这里仅列出前 20 个振动能级于表 3. 所有能级结构见图 2, 计算采用 Roy 的 Level8.0^[21] 程序完成. 从图 2 可以看出, 能级结构符合非谐性特点. 我们

知道, 势能曲线在局部区域出现轻微光滑性问题时, 对解析势能函数拟合而言影响不大, 可以直接剔除少量这些“坏”点, 但在用插值法求解振动能级时, 点的光滑性对振动能级造成的影响较大, 如图 2 中 $B^1\Pi$ 在 0.35 nm 出现的“键破损”造成势能曲线上高于该处的振动能级是不可靠的. 通过该态 PECs 上不同键长处的轨道占据分析排除了其收敛到其他激发态的原因. 考察 CASSCF 波函数发现, 即使我们将迭代次数增大至 3000 次并调整相关参数, 在这些点上 CASSCF 依然不收敛, 这也是 ORCA 程序 MRCI 模块目前的缺点之一. 原始数据分析发现, 简并性被部分破坏也是造成上述现象的一个原因. 因此, 在解决该态 PECs 光滑性时应考虑精确的对称性, 在收敛上应做足够的处理或者直接采用对 CASSCF 用加速收敛算法的 Molpro 程序, 理论上加大活性空间也可以部分地解决该问题, 但会受到计算资源以及 ORCA 能处理的最大活性空间的双重限制. 同时应注意的是, 应用插值法时势能扫描点的多少与能级精度直接相关, 如图 1, 在接近解离时我们增大了势能扫描格点, 但在插值法获得的能级图 2 上, 明显看到该处多个振动态出现较大能级差, 这说明在通过插值法来求解振动能级

时, PECs 的光滑性是十分重要的, 扫描格点必须至分子完全解离即 PECs 完全变水平时, 求得的高振动态才是合理的, 同样的道理也符合近程. 由于目前扫描格点足够小, 势能曲线也十分光滑, 因此表 2 列出的在平衡位置附近的低振动能级依然是可靠的. 这也提示我们对高振动能级特别是接近解离极限时的振动能级, 应用解析势能函数应是更好的选择^[20]. 这将在今后的工作中进一步详细研究, 同时我们也计算了每个能级对应的转动惯量 B_v , 被一并列入表 3, 这些能级包含了最可几的跃迁, 能为实验上找到对应的光谱提供理论依据.

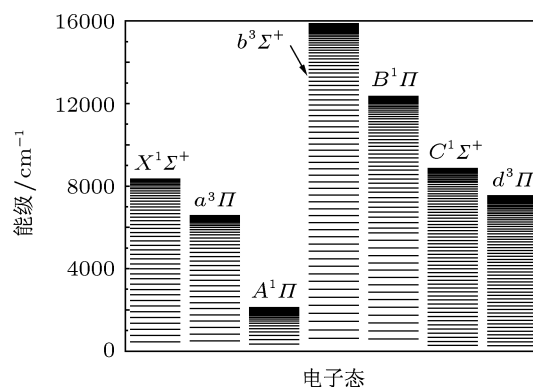


图 2 LiAl 分子的振动能级图

表 3 MRCI 理论水平下 LiAl 分子几个电子态的振动能级 (E) 和 $J = 0$ 时的转动惯量 (B_v)

v	$X^1\Sigma^+$		$a^3\Pi$		$A^1\Pi$		$b^3\Sigma^+$		$B^1\Pi$		$C^1\Sigma^+$		$d^3\Pi$	
	E/cm^{-1}	B_v/cm^{-1}	E/cm^{-1}	B_v/cm^{-1}	E/cm^{-1}	B_v/cm^{-1}	E/cm^{-1}	B_v/cm^{-1}	E/cm^{-1}	B_v/cm^{-1}	E/cm^{-1}	B_v/cm^{-1}	E/cm^{-1}	B_v/cm^{-1}
1	460.1	0.3632	500.5	0.4225	341.5	0.3712	624.0	0.5176	585.9	0.5042	281.6	0.3896	274.3	0.2971
2	760.3	0.3595	827.2	0.4165	556.3	0.3629	1031.7	0.5119	976.6	0.4986	473.8	0.3840	448.6	0.2942
3	1056.2	0.3554	1146.6	0.4102	758.9	0.3469	1438.1	0.5059	1363.4	0.4942	672.1	0.3795	623.9	0.2930
4	1346.8	0.3511	1457.2	0.4035	934.0	0.3283	1836.7	0.5015	1744.6	0.4882	872.7	0.3746	797.1	0.2900
5	1632.6	0.3470	1761.3	0.3980	1093.7	0.3118	2229.1	0.4969	2123.9	0.4829	1075.5	0.3686	973.2	0.2903
6	1913.7	0.3429	2059.9	0.3918	1232.6	0.2932	2617.4	0.4911	2495.8	0.4775	1279.0	0.3625	1147.5	0.2877
7	2190.8	0.3391	2350.2	0.3852	1355.3	0.2745	3001.0	0.4867	2860.9	0.4728	1482.4	0.3589	1321.6	0.2854
8	2463.0	0.3348	2632.9	0.3785	1462.4	0.2534	3377.4	0.4820	3220.1	0.4670	1684.8	0.3531	1494.6	0.2850
9	2729.8	0.3304	2907.2	0.3717	1553.9	0.2395	3750.3	0.4762	3575.7	0.4605	1885.7	0.3475	1669.0	0.2822
10	2991.8	0.3265	3173.4	0.3647	1634.9	0.2185	4118.8	0.4710	3926.5	0.4565	2086.1	0.3422	1842.2	0.2800
11	3249.1	0.3221	3430.5	0.3567	1704.5	0.2028	4481.3	0.4663	4276.3	0.4547	2285.2	0.3380	2014.8	0.2790
12	3502.5	0.3183	3678.5	0.3491	1764.5	0.1878	4840.4	0.4614	4631.2	0.4550	2481.8	0.3332	2186.7	0.2763
13	3750.7	0.3137	3918.0	0.3418	1815.0	0.1643	5195.3	0.4558	4994.8	0.4556	2677.7	0.3281	2358.0	0.2744
14	3993.9	0.3094	4148.0	0.3333	1858.6	0.1562	5545.0	0.4505	5368.2	0.4528	2871.3	0.3233	2528.9	0.2718
15	4232.2	0.3050	4369.7	0.3254	1894.7	0.1308	5890.2	0.4456	5725.2	0.4170	3063.2	0.3191	2697.4	0.2695
16	4465.3	0.3006	4582.4	0.3176	1922.4	0.1356	6231.3	0.4387	5961.9	0.3551	3252.5	0.3149	2864.6	0.2669
17	4693.7	0.2961	4786.7	0.3087	1960.0	0.1431	6567.7	0.4315	6236.3	0.4057	3440.8	0.3106	3031.1	0.2644
18	4917.0	0.2915	4981.0	0.2995	1998.5	0.1340	6901.2	0.4255	6493.6	0.3351	3626.7	0.3066	3195.8	0.2613
19	5134.6	0.2865	5163.3	0.2872	2031.5	0.1192	7232.6	0.4185	6736.4	0.3848	3810.9	0.3017	3358.6	0.2588
20	5346.8	0.2817	5330.9	0.2751	2062.1	0.1135	7560.2	0.4103	6981.6	0.3219	3992.4	0.2972	3519.4	0.2554

4 结论

MRCI 方法被应用到计算 LiAl 基态 $X^1\Sigma^+$ 以及 7 个低电子激发态 ($a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$, $c^3\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$, $d^3\Pi$) 的全空间势能曲线, 进而获得其平衡键长、谐振频率. 首次报道了 LiAl 分子的 $A^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$, $c^3\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$, $d^3\Pi$ 态, 计算了 LiAl 分子 7 个低

电子束缚态的力常数和光谱常数. 相应态的振动能级和转动惯量同时被计算. 本工作可为 LiAl 分子的实验和其他理论研究提供依据.

感谢四川大学原子与分子物理研究所程新路教授的支持.

- [1] Boldyrev A I, Simons J, Schleyer P V R 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 8793
- [2] Boldyrev A I, Gonzales N, Simons J 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 9931
- [3] Brock L R, Pilgrim J S, Duncan M A 1994 *Chem. Phys. Lett.* **230** 93
- [4] Gutsev G L, Jena P, Bartlett R J 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 2928
- [5] Ruetter F, Sánchez M, Añez R, Bermúdez A, Sierraalta A 2005 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **729** 19
- [6] Wang J C, Zhai D M, Guo F, Ouyang Y F, Du Y, Feng Y P 2008 *Theor. Chem. Account.* **121** 165
- [7] Chen H J, Cheng X L, Tang H Y, Wang Q W, Su X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4556 (in Chinese) [陈恒杰, 程新路, 唐海燕, 王全武, 苏欣芳 2010 物理学报 **59** 4556]
- [8] Chen H J, Tang H Y, Cheng X L, Wang Q W 2010 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **26** 740 (in Chinese) [陈恒杰, 唐海燕, 程新路, 王全武 2010 物理化学学报 **26** 740]
- [9] Sun B G, Chen H J, Liu F K, Yang Y H 2011 *Acta Chem. Sin.* **69** 761 (in Chinese) [孙宝光, 陈恒杰, 刘丰奎, 杨耀辉 2011 化学学报 **69** 761]
- [10] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [11] Krishnan R, Binkley J S, Seeger R, Pople J A 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 650
- [12] Mclean A D, Chandler G S 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 5639
- [13] Dunning Jr T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [14] Woon D E, Dunning Jr T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [15] Neese F 2012 Revision 2.9.01 February 2012 ORCA—An *ab initio*, DFT and semiempirical SCF-MO package
- [16] Sansonetti J E, Martin W C 2005 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34** 1559
- [17] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和, 俞华根 1997 分子结构与势能函数 (北京: 科学出版社)]
- [18] Liu D M, Zhang S D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 033101 (in Chinese) [刘东梅, 张树东 2012 物理学报 **61** 033101]
- [19] Shi D H, Wei X, Hui L, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2012 *Spectro. Acta A* **93** 367
- [20] Shi D H, Li W T, Sun J F, Zhu Z L 2012 *Internal. J. Quan. Chem.* **1002** 1
- [21] Le Roy R J 2007 'Level8.0: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels' University of Waterloo Chemical Physics Research Report No. CP-663

Potential energy curves and vibrational levels of ground and excited states of LiAl*

Chen Heng-Jie[†]

(School of Mathematics and Physics, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China)

(Received 31 October 2012; revised manuscript received 17 December 2012)

Abstract

The potential energy curves (PECs) for ground electronic state ($X^1\Sigma^+$) and seven excited electronic states ($a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$, $c^3\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$, $d^3\Pi$) of LiAl are obtained using the multi-configuration reference single and double excited configuration interaction method. Equilibrium bond length R_e , adiabatic excited energy T_e and vertical excited energy T_v are obtained. It is shown that $c^3\Sigma^+$ is an unstable repulsive state, $A^1\Pi$ is a weak bound state and the others are all bound states. Predissociation can be found between $b^3\Sigma^+$ and $c^3\Sigma^+$ states. Eight electronic states are dissociated along two channels, $\text{Li}(^2S)+\text{Al}(^2P^0)$ and $\text{Li}(^2P^0)+\text{Al}(^2P^0)$. And then PECs are fitted to analytical Murrell-Sorbie potential function to deduce the spectroscopic parameters: the R_e is 0.2863 nm, ω_e is 316 cm^{-1} and D_e is 1.03 eV for the ground state; the values of T_v of excited states are 0.27, 0.83, 1.18, 1.14, 1.62, 1.81 and 2.00 eV; the values of D_e are 1.03, 0.82 and 0.26, repulsive state, 1.54, 1.10, 0.93 eV, and the values of corresponding frequency ω_e are 339, 237, 394, repulsive state, 429, 192, 178 cm^{-1} . By solving the radial Schrödinger equation of nuclear motion, the vibration levels, inertial rotation constants ($J = 0$) are reported for the first time.

Keywords: LiAl, spectroscopic constants, potential energy curves, vibrational levels

PACS: 33.15.Fm, 33.15.Mt, 33.20.Lg

DOI: 10.7498/aps.62.083301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11176020/A06).

[†] Corresponding author. E-mail: nwwolfchj@gmail.com