

用代数-能量自洽法研究双原子分子 解析势能函数*

袁丽¹⁾ 樊群超^{1)†} 孙卫国^{1)2)‡} 范志祥¹⁾ 冯灏¹⁾

1)(西华大学物理与化学学院, 先进计算研究中心, 成都 610039)

2)(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2013年10月30日收到; 2013年11月18日收到修改稿)

基于计算双原子分子完全振动能谱及离解能的代数方法 (algebraic method, AM) 和研究双原子分子解析势能函数的能量自洽法 (energy consistent method, ECM), 建立了计算双核分子体系精确解析势能函数的代数-能量自洽法 (AM-ECM). 应用 AM-ECM 方法研究了 ${}^7\text{Li}_2\text{-}2^3\Sigma_g^+$, $\text{KH-X}^1\Sigma^+$, $\text{NaLi-X}^1\Sigma^+$ 和 $\text{NaLi-A}^1\Sigma^+$ 电子态的解析势能表达形式, 并与其他方法的研究结果进行了比较, 获得了能正确描述这些电子态在渐近区和离解区的精确解析表达结果.

关键词: 代数方法, 能量自洽法, 解析势能函数, 双原子分子

PACS: 31.50.Bc, 31.50.Df

DOI: 10.7498/aps.63.043102

1 引言

精确的双原子分子解析势能函数不仅可以用来解释分子的光谱性质^[1], 还可以用来分析分子的结构信息^[2]. 此外, 在电子和双原子分子振动激发散射方面的研究^[3]以及分子反应动力学^[4]、物理化学^[5]、多原子分子势能面的研究中, 解析势能都起着非常重要的作用.

迄今已有很多关于双原子分子势能函数的解析表达式. 例如, 适用于稳定双原子分子的三参数 Morse 势能函数^[6]、Rydberg 势能函数^[7]、Murrell 和 Sorbie 对 Rydberg 函数进行修改后的 Murrell-Sorbie (MS) 函数^[8]及其经过 Huxley 和 Murrell 改进 MS 势得到的 Huxley-Murrell-Sorbie (HMS) 势^[9]; 针对 van der Waals 分子, Lennard-Jones 提出的 Lennard-Jones 势能函数^[10]以及 Sage 提出的一个三参数模型的赝高斯势 (pseudogaussian

potential-PG)^[11]等. 特别是近年来, 随着计算能力的提高, 各种从头计算方法也分别用于势能函数的研究之中, 如 Hartree-Fock 自洽场方法 (HF)^[12]、Nakatsuji 小组提出的对称匹配簇/对称匹配簇组态 (SAC/SAC-CI)^[13,14]、Moller-Plesset 微扰理论方法 (MPPT)^[15]、多组态相互作用方法 (MRCI) 以及耦合簇方法 (CCSD(T))^[16-21]等, 这些研究方法为分子势能函数的发展做出了很大贡献. 然而, 这些方法通常在分子平衡核间距区域都会获得非常精确的解析结果, 但却很难正确描述分子高激发态尤其是在离解区域的势能, 这一难题给其他研究领域造成了很大的不便.

孙卫国课题组^[22]早在 1999 年就建立了用于研究双原子分子解析势能函数的能量自洽法 (ECM) 并获得了同行的好评^[23], 但由于缺乏体系正确的高激发振动态能谱数据, ECM 方法未能得到广泛应用. 因此, 为了获得体系正确的完全

* 国家自然科学基金 (批准号: 11204244, 11074204)、四川省科技厅青年基金 (批准号: 2012JQ0055) 和 2013 年度西华大学“西华杯”学生学术创新基金资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: fanqunchao@mail.xhu.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: weiguosun@x263.net

振动能谱, 孙卫国等^[24]在2002年又创建了可正确计算体系完全振动能谱的代数方法(AM). 本文正是将AM方法和ECM方法耦合在一起, 基于这两种方法建立了能正确获得体系包含离解区在内的AM-ECM势能解析表达式.

本文应用AM-ECM方法研究了 ${}^7\text{Li}_2-2^3\Sigma_g^+$, $\text{KH}-X^1\Sigma^+$, $\text{NaLi}-X^1\Sigma^+$, $\text{NaLi}-A^1\Sigma^+$ 双原子分子电子态的解析势能函数, 并与其他方法的研究结果进行了比较, 获得了很好的研究结果. 文中第二部分简要介绍了代数方法(AM)和代数能量自洽法(AM-ECM); 第三部分应用AM-ECM方法研究了以上4个分子电子态的解析势能函数并进行了讨论和比较; 最后对全文进行了总结.

2 理论与方法

2.1 代数方法

基于二阶微扰理论, 孙卫国课题组建立了双原子分子体系非相对论下核运动的Herzberg类型的振动能谱表达式^[24,25]:

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

(1)式中, v 是振动量子数; $\omega_0, \omega_e, \omega_{e0}, \omega_e \chi_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e, \omega_e t_e, \omega_e s_e, \omega_e \gamma_e$ 为振动光谱常数.

(1)式可写成以下矩阵形式:

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{E}, \quad (2)$$

(2)式中, \mathbf{A} 为 $n \times 8$ 阶的系数矩阵, 矩阵元 $A_{\nu k} = \left(v + \frac{1}{2}\right)^k$ ($k = 0, 1, 2, 3, \dots, 7$); \mathbf{X} 为振动光谱常数矩阵; \mathbf{E} 为振动能级组成的列矩阵, 表示为

$$\mathbf{X} = \begin{Bmatrix} \omega_0 \\ \omega'_e \\ -\omega_e \chi_e \\ \dots \\ \omega_e \gamma_e \end{Bmatrix},$$

$$\mathbf{E} = \begin{Bmatrix} E_v \\ E_{v+i} \\ E_{v+j} \\ \dots \\ E_{v+s} \end{Bmatrix} \quad (v = 0, 1, 2, \dots), \quad (3)$$

在 \mathbf{X} 矩阵中, $\omega'_e = \omega_e + \omega_{e0}$. 若已知某电子态8个振动态对应的振动能级 \mathbf{E} , 求解(2)式, 即可获得一组振动光谱常数 \mathbf{X} . 将这组常数 \mathbf{X} 代入(1)式, 就可以计算得到一组包含其他未知振动态的完全振动能谱. 对于大多数分子电子态而言, 虽然很难获得高激发态的振动能谱数据, 但通过现代实验手段, 一般都会获得一组由 m 个正确实验振动能级构成的子集合 $[E_v^{\text{exp}t}]$. 因此, 利用这组子集合, 可以将(2)式进行 $N = C_m^8$ 次计算, 则可得到对应的 N 组光谱常数($\omega_0, \omega_e + \omega_{e0}, -\omega_e \chi_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e, \omega_e t_e, \omega_e s_e, \omega_e \gamma_e$), 再将每一组常数代入(1)式对振动能级进行计算, 其中总有一组振动数据可以很好地满足以下物理判据^[24,25]:

$$E_{v_{\max}} \leq D_e, \quad (4)$$

$$\frac{\Delta E(e, c)}{\Delta E_{v_{\max}, v_{\max}-1}} = \sqrt{\left[\frac{1}{m} \sum_{v=0}^{m-1} |E_{v, \text{exp}t} - E_{v, \text{cal}}|^2\right]} \rightarrow 0, \quad (5)$$

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

$$0 < E_{\text{error}}$$

$$= (D_e^{\text{exp}t} - D_e^{\text{cal}}) / \Delta E_{v_{\max}, v_{\max}-1} \leq 1, \quad (7)$$

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

则这组振动能谱对应的光谱常数就是该分子体系振动光谱常数集合的一组最佳物理表象. 同时, 由这组光谱常数计算得到的完全振动能谱即为该分子体系的精确完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$.

2.2 代数-能量自洽法

孙卫国课题组在改进HMS势^[26,27]得到MHMS势^[27]的基础上, 加入一项修正项后提出一种研究双原子分子解析势能函数的新表达式—ECM势(energy consistent method)^[28,29],

$$V_{\text{AM-ECM}}(R)$$

$$=V_{\text{MHMS}}(R) + \Lambda(R)[V_{\text{MHMS}}(R) - V_{\text{M}}(R)], \quad (9)$$

若将体系的AM完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ 作为(9)式的收敛依据, 则之前的 $V_{\text{ECM}}(R)$ 即为现在的 $V_{\text{AM-ECM}}(R)$, $V_{\text{MHMS}}(R)$ 与HMS势表达式相同, $V_{\text{M}}(R)$ 为Morse势, 即

$$V_{\text{MHMS}}(R) = -D_e(1 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3)e^{-a_1x}, \quad (10)$$

$$V_{\text{M}}(R) = D_e[e^{-2\beta x} - 2e^{-\beta x}], \quad (11)$$

(10)和(11)式中, D_e 为分子离解能; $x = R - R_e$, R_e 是分子核间距的平衡位置, R 是分子核间距; β 表示为

$$\beta = (f_2/(2D_e))^{1/2}, \quad (12)$$

$$f_2 = \mu\omega_e^2; \quad (13)$$

势能展开系数 (a_1, a_2, a_3) 分别是振动力常数的函数, 表示为

$$D_e a_1^4 - 6f_2 a_1^2 - 4f_3 a_1 - f_4 = 0, \quad (14)$$

$$a_2 = \frac{1}{2}a_1^2 - \frac{f_2}{2D_e}, \quad (15)$$

$$a_3 = a_1 a_2 - \frac{1}{3}a_1^3 - \frac{f_3}{6D_e}. \quad (16)$$

振动力常数 f_n 由二阶微扰理论推导得^[28]

$$\frac{1675}{48\mu\omega_e^2} f_3^2 - 12R_e(\mu\omega_e R_e)^2 f_3 - 36\mu^3\omega_e^4 R_e^2 - 24R_e(\mu\omega_e R_e)^5 \alpha_e - 335\mu^2\omega_e^2\omega_e\chi_e = 0, \quad (17)$$

$$f_4 = \frac{5f_3^2}{3\mu\omega_e^2} - 16\mu^2\omega_e^2\omega_e\chi_e, \quad (18)$$

(18)式中, μ 为分子约化质量; $D_e, R_e, \mu, \omega_e, \omega_e\chi_e, \alpha_e$ 分别是分子常数. (9)式中 $\Lambda(R)$ 为变分函数

$$\Lambda(R) = \lambda \frac{x}{R} [1 - e^{-x\lambda^2/R_e}], \quad (19)$$

(19)式中, λ 是可调节变分参数, 并根据AM-ECM方法确定. 其步骤如下:

1) 对于给定的某双原子分子体系, 根据分子常数 $D_e, R_e, \mu, \omega_e, \omega_e\chi_e, \alpha_e$ 通过方程(13), (17), (18)求得振动力常数 (f_2, f_3, f_4) , 再将力常数代入(14)—(16)式求解展开系数 (a_1, a_2, a_3) ;

2) 给参数 λ 一个初始数值, 则(9)式中 $V_{\text{AM-ECM}}(\lambda, R)$ 得到一个尝试性势能函数, 将 $V_{\text{AM-ECM}}(\lambda, R)$ 代入核运动的径向Schrödinger方程(RSE), 根据重归一化的Numerov数值方法进行求解, 可获得一组振动能谱 E_v^λ ;

3) 将得到的理论值 E_v^λ 与AM方法求解的 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ “真实”值进行比较. 调整变分参数 λ , 重复以上步骤, 直到能级差 $|E_v^\lambda - E_v^{\text{AM}}|$ 达到收敛精度, 那么这个 λ 值就是给定双原子分子电子态 “真实” 势能函数的变分参数, 从而确定了该电子态的势能函数 $V_{\text{AM-ECM}}(R)$.

3 应用与讨论

本文应用AM-ECM方法研究了 ${}^7\text{Li}_2\text{-}2^3\Sigma_g^+$, $\text{KH-X}^1\Sigma^+$, $\text{NaLi-X}^1\Sigma^+$ 和 $\text{NaLi-A}^1\Sigma^+$ 电子态的解析势能函数, 获得了满意的计算结果. 计算用到的振动光谱常数和作为与 E_v^λ 进行比较的 “真实能级” $\{E_v^{\text{AM}}\}$ 均来自文献^[30, 31]. 表1列出了各个分子电子态的平衡核间距 R_e , 分子离解能 D_e , 以及分子振转光谱常数 $\omega_e, \omega_e\chi_e, \alpha_e$. 表2列出了用AM-ECM方法计算得到的力常数 (f_2, f_3, f_4) , 势能展开系数 (a_1, a_2, a_3) , 以及变分参数 λ 的值. 计算过程中均采用原子单位 ($E_h = 219474.63067 \text{ cm}^{-1}$). 图1—4为用AM-ECM方法得到的4个分子电子态的势能函数曲线. 图中将AM-ECM势与Morse势、Rydberg势以及基于Rydberg-Klein-Rees (RKR) 方法的AM-RKR和实验 Expt-RKR数值势能做了比较, 为了使图中每一种势能的最小值为零, 我们将示意图中所有数据都做了平移.

表1 几个碱金属及其化合物电子态的分子常数 (单位: a.u.)

电子态	R_e/a_0	D_e/E_h	ω_e/E_h	$\omega_e\chi_e/E_h$	α_e/E_h	文献
${}^7\text{Li}_2\text{-}2^3\Sigma_g^+$	5.8357	3.851000×10^{-2}	1.227176×10^{-3}	6.772673×10^{-6}	2.166811×10^{-8}	[30, 32]
$\text{KH-X}^1\Sigma^+$	4.2330	6.733000×10^{-2}	4.493453×10^{-3}	6.974291×10^{-5}	4.300924×10^{-7}	[31, 33]
$\text{NaLi-X}^1\Sigma^+$	5.4500	3.220000×10^{-2}	1.170090×10^{-3}	7.160281×10^{-6}	1.736155×10^{-8}	[31, 34]
$\text{NaLi-A}^1\Sigma^+$	6.3700	3.550000×10^{-2}	8.567396×10^{-4}	4.220989×10^{-6}	1.058437×10^{-8}	[31, 35]

表2 几个碱金属及其化合物电子态 AM-ECM 势能的力常数 f_n , 展开系数 a_n 和变分参数 λ

电子态	$f_2/(E_h a_0^{-2})$	$f_3/(E_h a_0^{-3})$	$f_4/(E_h a_0^{-4})$	a_1/a_0^{-1}	a_2/a_0^{-2}	a_3/a_0^{-3}	λ
${}^7\text{Li}_2\text{-}2^3\Sigma_g^+$	9.5274×10^{-3}	-8.9269×10^{-3}	7.4091×10^{-3}	7.8407×10^{-1}	1.8368×10^{-1}	2.1981×10^{-2}	2.07
$\text{KH-X}^1\Sigma^+$	3.6165×10^{-2}	-5.9613×10^{-2}	9.1489×10^{-2}	1.0336	2.6556×10^{-1}	5.4002×10^{-2}	1.84
$\text{NaLi-X}^1\Sigma^+$	1.3306×10^{-2}	-1.5589×10^{-2}	1.5624×10^{-2}	1.0262	3.1991×10^{-1}	4.8767×10^{-2}	0.84
$\text{NaLi-A}^1\Sigma^+$	7.1335×10^{-3}	-6.5175×10^{-3}	5.2425×10^{-3}	6.5450×10^{-1}	1.1371×10^{-1}	1.1568×10^{-2}	1.81

图1给出了 ${}^7\text{Li}_2\text{-}2^3\Sigma_g^+$ 电子态的势能曲线, 图中分别列出了AM-ECM势, Morse势, Rydberg势以及数值势能AM-RKR与Expt-RKR. Lazarov课题组[32]在2001年通过实验得到了 ${}^7\text{Li}_2\text{-}2^3\Sigma_g^+$ 电子态的19个实验振动能级构成的能级子集合 $[E_v^{\text{expt}}]$. 借助这组精确的实验振动数据, AM方法不仅完全重复了已知的实验能级, 而且也获得了实验上没有获得的26个高激发态振动能级数据, 同时获得了精确的最高振动能级 $E_{v_{\text{max}}}^{\text{AM}}$, 并通过离解能新公式(8)式计算得到该分子体系的离解能 D_e^{AM} 与实验离解能符合得非常好. 从图1可以看出, 该电子态的AM数值势能(AM-RKR)与19个实验数值势能(Expt-RKR)几乎完全重合, 基于AM完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ 的AM-ECM势能函数在变分参数 $\lambda = 2.07$ 时不但重复了实验数值势能Expt-RKR, 而且与包含长程相互作用势的AM-RKR势符合得也很好. 此外, 图1还清晰地显示了AM-ECM势, AM-RKR势, Morse势, Rydberg势在平衡核间距 R_e 区域附近都与实验的Expt-RKR势符合得很好, 而当 $R > 8.7a_0$ 时, Morse势, Rydberg势很明显与AM-RKR势和Expt-RKR势有了较大的偏差, 而AM-ECM势在整个渐进区和离解区都与AM-RKR势和Expt-RKR势符合得很好. 这些结果进一步说明获得的AM-ECM势能可以正确描述该电子态势能的全程行为.

图2是 $\text{KH-X}^1\Sigma^+$ 电子态的势能曲线. 对于该电子态, 实验上获得了23个精确的振动能级[33], 从这些实验能级出发, AM方法计算得到了24个振动能级构成的完全振动能谱. 图中可以清晰地看出, AM-ECM势不但重复了AM-RKR势和Expt-RKR势, 而且正确收敛于该电子态的离解极限. 而在 $R > 6.2a_0$ 区域, Morse势与Expt-RKR势却出现了较大偏差, Rydberg势也在 $R > 7.5a_0$ 时与Expt-RKR势出现了偏差.

图3和图4分别给出了NaLi分子 $X^1\Sigma^+$ 和

$A^1\Sigma^+$ 两个电子态的势能曲线. AM-ECM势的变分参数分别为 $\lambda = 0.84$ 和 1.81 . 图3中, Morse势在 $R = 8.0a_0$ 时开始偏离NaLi- $X^1\Sigma^+$ 电子态的Expt-RKR值, 尤其在 $8.4a_0 < R < 16.5a_0$ 区域时偏差较大. Rydberg势在 $8.2a_0 < R < 16.8a_0$ 时与Expt-RKR势也出现了明显的偏差. 而在整个区域, 我们获得的AM-ECM势与实验数据始终符合得很好. 图4描述了NaLi- $A^1\Sigma^+$ 电子态的势能曲线, Rydberg势和Morse势在 $12.0a_0 < R < 25.0a_0$ 区域时明显低于AM-ECM势, 而AM-ECM势能更好地与实验值符合, 即更能正确描述 $A^1\Sigma^+$ 电子态的全程势能行为.

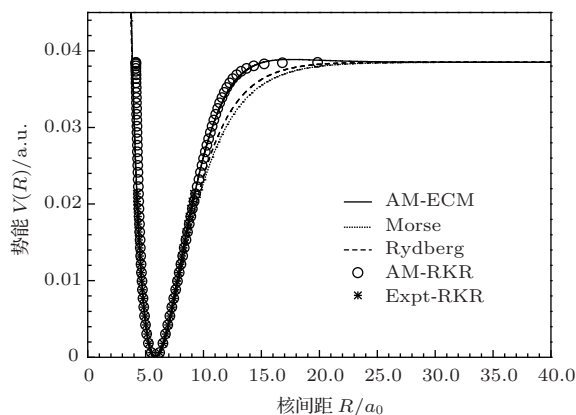


图1 ${}^7\text{Li}_2\text{-}2^3\Sigma_g^+$ 电子态的势能曲线, 变分参数 $\lambda = 2.07$

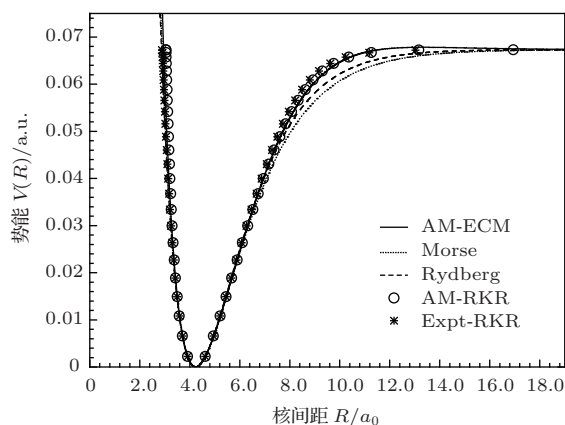
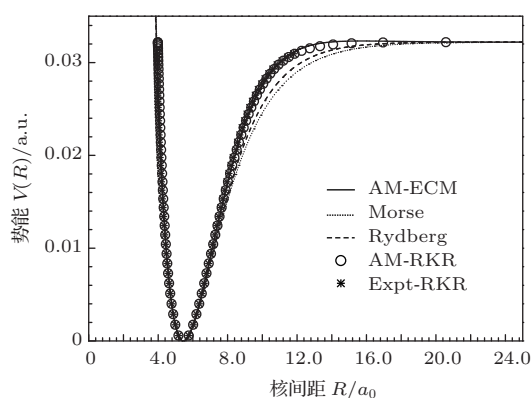
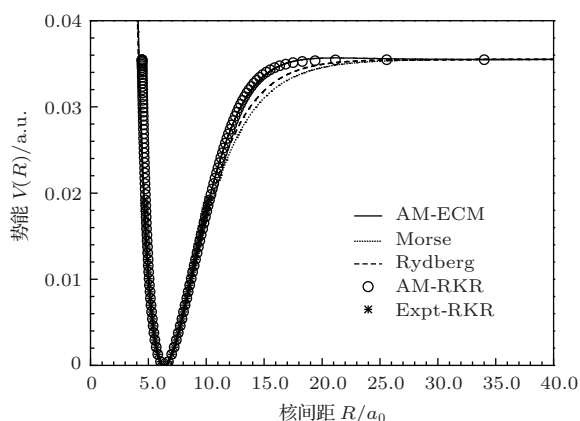


图2 $\text{KH-X}^1\Sigma^+$ 电子态的势能曲线, 变分参数 $\lambda = 1.84$

图3 NaLi- $X^1\Sigma^+$ 电子态的势能曲线, 变分参数 $\lambda = 0.84$ 图4 NaLi- $A^1\Sigma^+$ 电子态的势能曲线, 变分参数 $\lambda = 1.81$

4 结 论

本文介绍了新提出的研究双原子分子体系解析势能函数的代数-能量自洽法 (AM-ECM), 并利用该方法研究了 ${}^7\text{Li}_2-2^3\Sigma_g^+$, $\text{KH}-X^1\Sigma^+$, $\text{NaLi}-X^1\Sigma^+$ 和 $\text{NaLi}-A^1\Sigma^+$ 分子电子态的精确解析势能函数, 获得了满意的研究结果. AM-ECM 从体系精确的实验振动数据出发, 利用标准的代数方法获得正确收敛于体系离解极限的完全振动能谱, 再将这组完全振动数据作为能量自洽法的收敛判据, 并通过改变唯一变分参量 λ 来最终确定双原子分子解析势能函数. 研究表明, AM-ECM 势能够准确地描述双原子分子电子态的全程势能行为; 同时该方法在分子渐进区和离解区获得的精确势能, 为双原子分子化学结构以及化学反应碰撞等研究领域提供了重要的研究数据.

参考文献

[1] Matsunaga N, Zavitsas A A 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5624
 [2] Herzberg G 1953 *Molecular Spectra and Molecular Structure I* (New York: Van Nostrand Press) pp387-392

[3] Morrison M A, Sun W G 1995 *Computational Methods for Electron Molecule Collisions* (New York: Plenum Press) pp131-135
 [4] Wang H Y, Gao T, Huang Z, Zhu Z H 1999 *Chin. J. Chem. Phys.* **12** 681 (in Chinese)[王红艳, 高涛, 黄整, 朱正和 1999 化学物理学报 **12** 681]
 [5] Šurkus A 1996 *Spectrochim. Acta A* **52** 661
 [6] Morse P M 1929 *Phys. Rev.* **34** 57
 [7] Rydberg R Z 1931 *Physics* **73** 376
 [8] Murrell J N, Sorbie K S 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **70** 552
 [9] Huxley P, Murrell J N 1983 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **79** 323
 [10] Lennard-Jones J E 1942 *Proc. Roy. Soc. A* **106** 463
 [11] Sage M L 1984 *Chem. Phys.* **87** 431
 [12] San Fabián J, Casanueva J, San Fabián E, Guilleme J 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 4143
 [13] Nakatsuji H 1978 *Chem. Phys. Lett.* **59** 362
 [14] Nakatsuji H 1991 *Chem. Phys. Lett.* **177** 331
 [15] Moiler C, Plesset M S 1934 *Phys. Rev.* **46** 618
 [16] Wernal H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
 [17] Kulik H J, Marzari N 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 114
 [18] Qian Q, Yang C L, Gao F, Zhang X Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2007 (in Chinese) [钱琪, 杨传路, 高峰, 张晓燕 2007 物理学报 **56** 2007]
 [19] Shi D H, Zhang X N, Liu H, Zhu Z L, Sun J F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 103401
 [20] Zhang J P, Shi D H, Sun J F, Liu Y F, Zhu Z L, Ma H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 558
 [21] Xu G L, Lü W J, Liu Y F, Zhu Z L, Zhang X Z, Sun J F 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4481
 [22] Sun W G, Feng H 1999 *J. Phys.* **5** 109
 [23] Royappa A T, Suri V, McDonough J R 2006 *J. Mol. Struct.* **787** 209
 [24] Sun W G, Hou S L, Feng H, Ren W Y 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 93
 [25] Sun W G, Fan Q C, Ren W Y 2007 *Sci China G: Phys. Mech. Astron.* **50** 611
 [26] Murrell J N, Sorbie K S 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **70** 1552
 [27] Huxley P, Murrell J N 1983 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **79** 323
 [28] Sun W G, Feng H 1999 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** 5109
 [29] Feng H, Sun W G, Liu Q N 2000 *J. Mol. Spectrosc.* **204** 80
 [30] Fan Q C, Sun W G 2009 *Spectrochim. Acta A* **72** 298
 [31] Fan Q C, Sun W G, Feng H 2009 *Spectrochim. Acta A* **74** 911
 [32] Lazarov G, Lyyra A M, Li L 2001 *J. Mol. Spectrosc.* **205** 73
 [33] Stwalley W C, Zemke W T, Yang S C 1991 *J. Mol. Spectrosc.* **20** 153
 [34] Engelke F, Ennen G, Meiwes K H 1982 *Chem. Phys.* **66** 391
 [35] Fellows C E 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **136** 369

Studies on the analytical curves of diatomic molecules using algebraic and energy-consistent method*

Yuan Li¹⁾ Fan Qun-Chao^{1)†} Sun Wei-Guo^{1)2)‡} Fan Zhi-Xiang¹⁾ Feng Hao¹⁾

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

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

(Received 30 October 2013; revised manuscript received 18 November 2013)

Abstract

The analytical potential energy curves of stable diatomic electronic states are investigated based on the algebraic method (AM) and energy consistent method (ECM). The AM-ECM method is applied to 4 electronic states of ${}^7\text{Li}_2$ - $2^3\Sigma_g^+$, $\text{KH-}X^1\Sigma^+$, $\text{NaLi-}X^1\Sigma^+$ and $\text{NaLi-A}^1\Sigma^+$. The results show that the AM-ECM potentials are superior to some other analytical potentials, and can generate accurate analytical potential expressions of these electronic states in the molecular asymptotic and dissociation region.

Keywords: algebraic method, energy consistent method, potential energy function, diatomic molecule

PACS: 31.50.Bc, 31.50.Df

DOI: [10.7498/aps.63.043102](https://doi.org/10.7498/aps.63.043102)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11204244, 11074204), the Young Scientists Foundation of the Department of Science and Technology of Sichuan Province, China (Grant No. 2012JQ0055), and the Student Academic Innovation Fund of 'Xihua Cup' of Xihua University, China.

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

‡ Corresponding author. E-mail: weiguosun@x263.net