

用差分收敛法研究 NaLi 分子部分电子态的完全振动能谱

郑小丰 樊群超 孙卫国 范志祥 张焱 付佳 李博

Full vibrational spectra of some electronic states of NaLi molecule using a difference converging method

Zheng Xiao-Feng Fan Qun-Chao Sun Wei-Guo Fan Zhi-Xiang Zhang Yi Fu Jia Li Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 203301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.203301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.203301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

VN 分子 R 线系跃迁结构的研究与分析

Studies on the R-branch emission spectral lines of VN molecules

物理学报.2013, 62(23): 233301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.233301>

用预言振转跃迁谱线的新公式研究 AuO 分子电子跃迁 P 支的高激发态发射谱线

Study on P-branch emission spectral lines of AuO molecule using improved analytical formula

物理学报.2013, 62(21): 213301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.213301>

VO 分子 ${}^2\Delta_{3/2}$ - $1^2\Delta_{3/2}$ 电子跃迁 P 线系发射谱线的研究

The P-branch emission spectral lines in the ${}^2\Delta_{3/2}$ - $1^2\Delta_{3/2}$ system of VO molecule

物理学报.2012, 61(17): 173301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.173301>

Cl_2^+ 离子 R 支跃迁光谱的理论研究

Theoretical study of the R-branch transition spectral lines of ${}^{35}\text{Cl}_2^+$ ion

物理学报.2012, 61(9): 093301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.093301>

基于严格交换势的低能电子与 H_2 分子碰撞振动激发散射截面的研究

Study on vibrational excitation cross sections of low-energy electrons scattering from H_2 molecule including exact exchange

物理学报.2011, 60(4): 043401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.043401>

用差分收敛法研究NaLi分子部分电子态的完全振动能谱*

郑小丰¹⁾ 樊群超^{1)†} 孙卫国^{1)2)‡} 范志祥²⁾ 张焱¹⁾ 付佳¹⁾ 李博¹⁾

1) (西华大学理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)

(2015年5月13日收到; 2015年6月28日收到修改稿)

基于双核分子振动能级的普遍表达式和差分收敛法 (difference converging method, DCM), 利用微分思想将 DCM 应用于双核分子体系完全振动能谱的研究中. 应用 DCM 方法, 分别选用实验上获得的一组 (10 条) 精确的振动能级, 对 NaLi 分子 $3^1\Pi$, $4^1\Pi$ 和 $A^1\Sigma^+$ 电子态进行了研究, DCM 的研究结果正确重复了已知数据并预测出了在实验上未能获得的包含高激发态在内的完全振动能谱数据, 同时计算得到了这 3 个电子态的振动光谱常数.

关键词: NaLi, 振动能谱, 分子常数, 差分

PACS: 33.20.-t, 33.15.Mt, 33.15.Fm

DOI: 10.7498/aps.64.203301

1 引言

精确的双核分子振动能谱一直是探索双核分子精细结构的重要手段与工具^[1-3]. 包含双核分子的动力学过程、碰撞散射、光离化、新型激光器研发以及天体辐射、大气成分等研究都与分子振动能级有着直接或间接的联系^[4,5]. 双核分子振动能级尤其是高阶能级所包含的物理信息又是多核分子能级及其结构研究的重要基础. 双核分子完全振动能谱的正确结构和数值直接影响着后续相关研究的开展. 因此无论是从现实还是长远看, 双核分子精确振动能谱的研究都具有重要意义.

NaLi 是最轻、结构最简单的异核碱金属分子, 它具有的永久偶极矩能被外部势场操控的特性^[6,7]. 近几年来随着超冷分子研究的深入, Wipfel 等^[8] 发现有可能根据这一特性而产生出 Na+Li 体系的超冷分子. 此外, NaLi 分子核外

只有两个价电子的结构, 非常适合用于验证量子力学的各种理论方法^[9]、物理模型^[10,11] 以及检验势能函数质量等一些微观分子动力学的研究工作^[12-18]. 因此, 鉴于 NaLi 分子结构的特殊性, 过去几十年来人们对其微观结构做了大量研究^[11,19-24]. 如 1971 年 Hessel^[25] 通过激光诱导荧光技术 (laser induced fluorescence, LIF) 第一次获得 NaLi 分子基态的 9 条最低振动能级; 2002 年 Jastrzebski 等^[20] 通过 V 形双光共振光谱技术 (V-type optical-optical double resonance, VOODR) 对 NaLi 分子 $E^1\Sigma^+$ 电子态进行了研究, 但仅获得 10 条振动能级; 2008 年, Bang 等^[24] 用同样的技术对 NaLi 分子的 $3^1\Pi$ 和 $4^1\Pi$ 电子态进行研究, 获得的最高振动能级 ($E_{\max}(3^1\Pi) = 2739.099 \text{ cm}^{-1}$, $E_{\max}(4^1\Pi) = 2897.190 \text{ cm}^{-1}$) 远远小于各自的离解能极限 ($D_e(3^1\Pi) = 6296.8 \text{ cm}^{-1}$, $D_e(4^1\Pi) = 6193.5 \text{ cm}^{-1}$). 理论方面, 1984 年, Schmidt-Mink

* 四川省教育厅重点基金 (批准号: 14ZA0117)、国家自然科学基金 (批准号: 11204244)、四川省大学生创新创业训练计划 (批准号: 201310623017)、西华大学青年学者培养计划、原子与分子物理重点学科和高性能科学计算四川省高校重点实验室基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fanqunchao@mail.xhu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: swg@mail.xhu.edu.cn

小组利用自洽场组态相关法 (self-consistent field configuration interaction, SCF-CI) 对 NaLi 分子 14 个电子态进行了研究计算, 获得了部分低阶振动能级数据 [26]. 2008 年, Marques 小组结合从头计算法 (*ab initio*) 提出了遗传算法 (genetic algorithm, GA), 并对 NaLi 的 $X^1\Sigma^+$ 电子态进行了计算, 获得了 44 条振动能级数据 [27], 但仍未获得解离渐近区的重要能级数据. 这些研究作为人们探索 NaLi 分子的精细结构提供了可靠的数据支撑. 但受实验设备和条件的影响 (如 NaLi 分子实验观测容易受阻于观测所需的稳定压强和杂质 Na_2 分子引起的光谱重叠 [9,22]) 以及理论计算自身模型和近似的限制, 这些电子态高激发振动能级的精确数据依然相对匮乏.

鉴此, 本文从孙卫国等 [28] 基于二阶微扰理论得到的非相对论下双核分子振动能级表达式和他们最近建立的差分收敛法 (difference converging method, DCM), 再次利用微分的思想 [29,30], 获得了将 DCM 用于精确计算双原子分子完全振动能谱和光谱常数的理论新公式和计算方法, 并用该方法对 NaLi 分子 $3^1\Pi$, $4^1\Pi$ 和 $A^1\Sigma^+$ 电子态的振动能谱和振动光谱常数进行了研究. 计算获得的 DCM 完全振动能谱不仅重复了各电子态的已知实验数据, 而且还给出了实验上未能获得的离解区的未知振动能级. 文中第二部分简要介绍了 DCM 方法; 第三部分应用 DCM 方法研究讨论了以上三个分子电子态的完全振动能谱和振动光谱常数; 最后在第四部分做出总结.

2 理论与方法

基于二阶微扰理论, 孙卫国课题组获得了双原子分子体系非相对论下核运动的振动能级表达式 [31,32]:

$$E_v = \omega_0 + \omega'_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4$$

$$+ \omega_e t_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^5 + \omega_e s_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^6 + \omega_e r_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^7 + \dots, \quad (1)$$

其中, v 是振动量子数, $\{\omega_0, \omega_e + \omega_{e0} = \omega'_e, -\omega_e x_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e, \omega_e t_e, \omega_e s_e, \omega_e r_e\}$ 是振动光谱常数.

使用 (1) 式和 DCM [31,32] 的基本思路, 对某一给定双原子分子电子态, 计算振动能级差 $E_{v_1} - E_{v_2}$ 和 $E_{v_3} - E_{v_4}$ 的差值 (即振动能级的二级逐差), 即

$$\begin{aligned} & (E_{v_1} - E_{v_2}) - (E_{v_3} - E_{v_4}) \\ &= \omega'_e \left[\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) - \left(v_2 + \frac{1}{2}\right) - \left(v_3 + \frac{1}{2}\right) + \left(v_4 + \frac{1}{2}\right) \right] - \omega_e x_e \left[\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(v_2 + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(v_3 + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(v_4 + \frac{1}{2}\right)^2 \right] + \omega_e y_e \left[\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)^3 - \left(v_2 + \frac{1}{2}\right)^3 - \left(v_3 + \frac{1}{2}\right)^3 + \left(v_4 + \frac{1}{2}\right)^3 \right] + \omega_e z_e \left[\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)^4 - \left(v_2 + \frac{1}{2}\right)^4 - \left(v_3 + \frac{1}{2}\right)^4 + \left(v_4 + \frac{1}{2}\right)^4 \right] + \omega_e t_e \left[\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)^5 - \left(v_2 + \frac{1}{2}\right)^5 - \left(v_3 + \frac{1}{2}\right)^5 + \left(v_4 + \frac{1}{2}\right)^5 \right] + \omega_e s_e \left[\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)^6 - \left(v_2 + \frac{1}{2}\right)^6 - \left(v_3 + \frac{1}{2}\right)^6 + \left(v_4 + \frac{1}{2}\right)^6 \right] + \omega_e r_e \left[\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)^7 - \left(v_2 + \frac{1}{2}\right)^7 - \left(v_3 + \frac{1}{2}\right)^7 + \left(v_4 + \frac{1}{2}\right)^7 \right]. \quad (2) \end{aligned}$$

简化整理后有

$$\begin{aligned} & \omega_e r_e \\ &= (E_{v_1} - E_{v_2} - E_{v_3} + E_{v_4}) \frac{1}{a_7(v_1 - v_4)} - \omega'_e \frac{a_1(v_1 - v_4)}{a_7(v_1 - v_4)} + \omega_e x_e \frac{a_2(v_1 - v_4)}{a_7(v_1 - v_4)} - \omega_e y_e \frac{a_3(v_1 - v_4)}{a_7(v_1 - v_4)} - \omega_e z_e \frac{a_4(v_1 - v_4)}{a_7(v_1 - v_4)} - \omega_e t_e \frac{a_5(v_1 - v_4)}{a_7(v_1 - v_4)} - \omega_e s_e \frac{a_6(v_1 - v_4)}{a_7(v_1 - v_4)}, \quad (3) \end{aligned}$$

式中

$$a_1(v_1 - v_4) = \left[\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) - \left(v_2 + \frac{1}{2}\right) - \left(v_3 + \frac{1}{2}\right) + \left(v_4 + \frac{1}{2}\right) \right], \quad (3a)$$

$$a_2(v_1 - v_4) = \left[\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(v_2 + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(v_3 + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(v_4 + \frac{1}{2}\right)^2 \right], \quad (3b)$$

$$a_3(v_1 - v_4) = \left[\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)^3 - \left(v_2 + \frac{1}{2}\right)^3 - \left(v_3 + \frac{1}{2}\right)^3 + \left(v_4 + \frac{1}{2}\right)^3 \right], \quad (3c)$$

$$a_4(v_1-v_4) = \left[\left(v_1 + \frac{1}{2} \right)^4 - \left(v_2 + \frac{1}{2} \right)^4 - \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)^4 + \left(v_4 + \frac{1}{2} \right)^4 \right], \quad (3d)$$

$$a_5(v_1-v_4) = \left[\left(v_1 + \frac{1}{2} \right)^5 - \left(v_2 + \frac{1}{2} \right)^5 - \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)^5 + \left(v_4 + \frac{1}{2} \right)^5 \right], \quad (3e)$$

$$a_6(v_1-v_4) = \left[\left(v_1 + \frac{1}{2} \right)^6 - \left(v_2 + \frac{1}{2} \right)^6 - \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)^6 + \left(v_4 + \frac{1}{2} \right)^6 \right], \quad (3f)$$

$$a_7(v_1-v_4) = \left[\left(v_1 + \frac{1}{2} \right)^7 - \left(v_2 + \frac{1}{2} \right)^7 - \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)^7 + \left(v_4 + \frac{1}{2} \right)^7 \right]. \quad (3g)$$

对振动能级 $E_{v_2}-E_{v_5}$ 用同样的方法推导有

$$\begin{aligned} \omega_e r_e = & (E_{v_2} - E_{v_3} - E_{v_4} + E_{v_5}) \frac{1}{a_7(v_2-v_5)} - \omega'_e \frac{a_1(v_2-v_5)}{a_7(v_2-v_5)} + \omega_e x_e \frac{a_2(v_2-v_5)}{a_7(v_2-v_5)} \\ & - \omega_e y_e \frac{a_3(v_2-v_5)}{a_7(v_2-v_5)} - \omega_e z_e \frac{a_4(v_2-v_5)}{a_7(v_2-v_5)} - \omega_e t_e \frac{a_5(v_2-v_5)}{a_7(v_2-v_5)} - \omega_e s_e \frac{a_6(v_2-v_5)}{a_7(v_2-v_5)}. \end{aligned} \quad (4)$$

由于 (3) 式和 (4) 式相等, 由其整理并简化可得

$$\begin{aligned} \omega_e s_e = & (E_{v_1} - E_{v_2} - E_{v_3} + E_{v_4}) b_1(v_1-v_5) - (E_{v_2} - E_{v_3} - E_{v_4} + E_{v_5}) b_2(v_1-v_5) - \omega'_e b_3(v_1-v_5) \\ & + \omega_e x_e b_4(v_1-v_5) - \omega_e y_e b_5(v_1-v_5) - \omega_e z_e b_6(v_1-v_5) - \omega_e t_e b_7(v_1-v_5), \end{aligned} \quad (5)$$

式中

$$b_1(v_1-v_5) = \frac{a_7(v_2-v_5)}{a_6(v_1-v_4) a_7(v_2-v_5) - a_7(v_1-v_4) a_6(v_2-v_5)}, \quad (5a)$$

$$b_2(v_1-v_5) = \frac{a_7(v_1-v_4)}{a_6(v_1-v_4) a_7(v_2-v_5) - a_7(v_1-v_4) a_6(v_2-v_5)}, \quad (5b)$$

$$b_3(v_1-v_5) = \frac{a_1(v_1-v_4) a_7(v_2-v_5) - a_1(v_2-v_5) a_7(v_1-v_4)}{a_6(v_1-v_4) a_7(v_2-v_5) - a_7(v_1-v_4) a_6(v_2-v_5)}, \quad (5c)$$

$$b_4(v_1-v_5) = \frac{a_2(v_1-v_4) a_7(v_2-v_5) - a_2(v_2-v_5) a_7(v_1-v_4)}{a_6(v_1-v_4) a_7(v_2-v_5) - a_7(v_1-v_4) a_6(v_2-v_5)}, \quad (5d)$$

$$b_5(v_1-v_5) = \frac{a_3(v_1-v_4) a_7(v_2-v_5) - a_3(v_2-v_5) a_7(v_1-v_4)}{a_6(v_1-v_4) a_7(v_2-v_5) - a_7(v_1-v_4) a_6(v_2-v_5)}, \quad (5e)$$

$$b_6(v_1-v_5) = \frac{a_4(v_1-v_4) a_7(v_2-v_5) - a_4(v_2-v_5) a_7(v_1-v_4)}{a_6(v_1-v_4) a_7(v_2-v_5) - a_7(v_1-v_4) a_6(v_2-v_5)}, \quad (5f)$$

$$b_7(v_1-v_5) = \frac{a_5(v_1-v_4) a_7(v_2-v_5) - a_5(v_2-v_5) a_7(v_1-v_4)}{a_6(v_1-v_4) a_7(v_2-v_5) - a_7(v_1-v_4) a_6(v_2-v_5)}. \quad (5g)$$

对振动能级 $E_{v_2}-E_{v_6}$ 推导有

$$\begin{aligned} \omega_e s_e = & (E_{v_2} - E_{v_3} - E_{v_4} + E_{v_5}) b_1(v_2-v_6) \\ & - (E_{v_3} - E_{v_4} - E_{v_5} + E_{v_6}) b_2(v_2-v_6) \\ & - \omega'_e b_3(v_2-v_6) + \omega_e x_e b_4(v_2-v_6) \\ & - \omega_e y_e b_5(v_2-v_6) - \omega_e z_e b_6(v_2-v_6) \\ & - \omega_e t_e b_7(v_2-v_6). \end{aligned} \quad (6)$$

因为 (5) 式与 (6) 式相等, 整理并简化可得光谱常数 $\omega_e t_e$ 的展开式. 同理. 用振动能级 $E_{v_2}-E_{v_7}$ 做类似以上推导又可得 $\omega_e t_e$ 的另一展开式. 以此类推, (1) 式中的振动光谱常数 $\{\omega_e r_e, \omega_e s_e, \omega_e t_e, \omega_e z_e, \omega_e y_e, \omega_e x_e, \omega'_e\}$ 可

用包含振动能级 $E_{v_1}-E_{v_{11}}$ 和相应振动量子数组成的展开式逐步分别表示, 最后获得振动光谱常数 ω'_e 的展开式, 将其简化整理后即得到振动能级的新展开式, 它只是其他 10 个已知振动能级和它们的振动量子数的函数:

$$\begin{aligned} E_{v_{11}} = & E_{v_1} C_1 + E_{v_2} C_2 + E_{v_3} C_3 + E_{v_4} C_4 \\ & + E_{v_5} C_5 + E_{v_6} C_6 + E_{v_7} C_7 + E_{v_8} C_8 \\ & + E_{v_9} C_9 + E_{v_{10}} C_{10}, \end{aligned} \quad (7)$$

(7) 式中 $(E_{v_1}, E_{v_2}, E_{v_3}, \dots, E_{v_{10}})$ 为从实验上获得的有限数据中筛选出的 10 个已知双核分子振动能级, $E_{v_{11}}$ 为对应振动量子态 v_{11} 的未知能级数据. 而已知系数 C_1-C_{10} 如同 (3) 式和 (5) 式中的系数

a 和 b , 只与振动量子数 $(v_1, v_2, v_3, \dots, v_{10}, v_{11})$ 有关. 值得注意的是:

1) 决定系数 $C_1—C_{10}$ 数值的振动量子数中, 只要确保 $C_1—C_{10} \neq 0$, 同一个振动量子数 v_k 可以被使用多次;

2) 由于实验所得的每一个能级误差 (或者说物理精确度) 是独立且不同的, 所以每次从已知光谱数据中所选择的 10 个振动能级对应的误差也不相同, 从推导中可以看出, 整个推导过程没有使用任何数学模型和新的物理近似, (7) 式是一个无任何参数的数学展开式, 所以计算求得的振动能谱的误差取决于所选能级自身的误差, 所选择的数据误差越小, 求得的振动能谱精确度越高.

对于大多数双原子分子电子态而言, 虽然很难获得高激发态的振动能级数据, 但通过现代实验手段, 一般都会获得一组由 m 个精确实验振动能级构成的子集合 $[E_v^{\text{exp}(t)}]$. 从这个实验振动能级子集合出发, 使用能级新 (7) 式便可以获得某电子态体系包含所有未知振动能级在内的完全振动能谱 $\{E_v^{\text{DCM}}\}$. 再使用 (3), (5) 等公式, 便可以求得表征整个完全振动能谱的振动光谱常数.

若已知的振动能级子集合 $[E_v^{\text{exp}(t)}]$ 中有 m 个振动能级, 则从中选择 10 个振动能级时便有 $N = C_m^{10}$ 种组合 (若重复选取某些振动能级, 则可选择实验组数会大于 $N = C_m^{10}$). 使用方程 (7) 计算 N 次, 得到 N 组解. 其中总会有一组解能最好地满足以下物理判据:

$$\overline{\Delta E(\text{exp}(t), \text{cal})} = \sqrt{\left[\frac{1}{m} \sum_{v=0}^{m-1} |E_{v,\text{exp}(t)} - E_{v,\text{cal}}|^2 \right]} \rightarrow 0, \quad (8)$$

$$\Delta E_{v_{\text{max}}, v_{\text{max}}-1} = E_{v_{\text{max}}} - E_{v_{\text{max}}-1} \rightarrow \text{small enough}, \quad (9)$$

$$E_{v_{\text{max}}} \leq D_e, \quad (10)$$

$$D_e^{\text{cal}} \cong E_{v_{\text{max}}} + \frac{\Delta E_{v_{\text{max}}, v_{\text{max}}-1}^2}{(\Delta E_{v_{\text{max}}, v_{\text{max}}-2} - \Delta E_{v_{\text{max}}, v_{\text{max}}-1})}, \quad (11)$$

$$0 < E_{\text{error}} = \frac{(D_e^{\text{exp}(t)} - D_e^{\text{cal}})}{\Delta E_{v_{\text{max}}, v_{\text{max}}-1}} \leq 1, \quad (12)$$

那么这组能谱数据就是该分子电子态的最佳振动物理表象 $\{E_v^{\text{DCM}}\}$. 其中 (11) 式为孙卫国课题组提出的代数方法 (AM) [33,34] 中基于三个最高振动能级以获得体系理论离解能 D_e^{cal} 的解析公式.

3 应用与讨论

本文使用 DCM 方法, 利用 (7) 式和物理判据 (8)—(12) 式研究了 NaLi 分子 $3^1\Pi$, $4^1\Pi$ 和 $A^1\Sigma^+$ 电子态的完全振动能谱和振动光谱常数, 并与其他研究方法进行了比较, 得到了很好的理论计算结果. 表 1 分别列出了各电子态通过实验手段和应用 DCM 方法所获得的分子振动光谱常数.

表 1 NaLi 分子 $3^1\Pi$, $4^1\Pi$ 和 $A^1\Sigma^+$ 电子态的振动光谱常数 (单位为 cm^{-1})
Table 1. Vibrational spectroscopic constants for the $3^1\Pi$, $4^1\Pi$ and $A^1\Sigma^+$ electronic states of NaLi (in cm^{-1}).

电子态	$3^1\Pi$		$4^1\Pi$		$A^1\Sigma^+$	
	文献 [24]	DCM	文献 [24]	DCM	文献 [35]	DCM
ω_0		2.465198×10^{-2}		4.779823×10^{-3}		3.214368×10^{-2}
ω_e	1.7880×10^2	1.788147×10^2	1.69325×10^2	1.69323×10^2	1.8803×10^2	1.880334×10^2
$\omega_e x_e$	1.6727	1.676481	1.12030	1.117252	9.2600×10^{-1}	9.268980×10^{-1}
$10^2 \omega_e y_e$	2.5770	2.629405	7.67000×10^{-1}	7.027944×10^{-1}		2.167809×10^{-1}
$10^3 \omega_e z_e$	1.6850×10^{-1}	2.010012×10^{-1}	-2.32900×10^{-1}	-1.652631×10^{-1}		-4.817173×10^{-2}
$10^4 \omega_e t_e$		7.538882×10^{-3}	-2.48240×10	-3.396903×10^{-2}		5.515168×10^{-3}
$10^5 \omega_e s_e$		2.371595×10^{-6}	-4.14000×10^{-1}	-6.438474×10^{-3}		-1.667823×10^{-3}
$10^{10} \omega_e r_e$		7.924990×10^{-3}		-2.974483×10^{-3}		1.993072

从表 1 可以看出, 用 DCM 方法不仅能够重复已有文献中的振动光谱常数, 而且还获得了文献所缺乏的高阶光谱常数. 其中, NaLi-4¹Π 电子态的振动光谱常数 ω_e 的实验值与理论值误差只有 0.002 cm⁻¹, 低阶光谱常数 ω_ex_e 也与实验值符合较好, 然而越是高阶其误差也相对越大. 从理论推导中可以知道, DCM 振动光谱常数理论值的精确度完全取决于计算时输入的振动能级, DCM 理论振动能级与实验振动能级的误差也就间接反映了 DCM 振动光谱常数的精确度. 所以从理论上可以认为 DCM 振动光谱常数比由实验值拟合而得的文献振动光谱常数更接近真实值. 这对于需要精确的高阶振动光谱常数的相关研究具有重要意义.

表 2 列出了 DCM 计算所使用的各电子态的实验振动能级的振动量子数, 在选取这些振动能级时仅须满足 (8)–(12) 式中的收敛要求并保证 (7) 式中的能级展开系数 C₁–C₁₀ ≠ 0.

表 2 DCM 计算所使用的实验振动能级的振动量子数
Table 2. Vibrational quantum number *v* of the 10 selected known experimental vibrational energies of the 3¹Π, 4¹Π and A¹Σ⁺ electronic states of NaLi for the DCM calculation.

v _k	电子态		
	3 ¹ Π	4 ¹ Π	A ¹ Σ ⁺
v ₁	1	4	0
v ₂	6	6	1
v ₃	7	4	3
v ₄	8	7	6
v ₅	5	10	20
v ₆	6	7	11
v ₇	15	1	19
v ₈	8	13	23
v ₉	7	19	18
v ₁₀	9	2	23

表 3 列出了 NaLi 分子 3¹Π, 4¹Π 和 A¹Σ⁺ 电子态的精确实验振动能谱子集合 [E_v^{exp(t)}] 和基于这些数据通过 (7) 式计算所得的 DCM 完全振动能谱数据 {E_v^{DCM}}, 以及各电子态的离解能 D_e、理论计算所得最高的两个振动能级之差 ΔE_{v_{max}, v_{max}-1} 和相对误差 E_{error} = (D_e^{exp(t)} - D_e^{DCM})/ΔE_{v_{max}, v_{max}-1}. 该表中有下划线的加粗斜体能级是那些在表 2 中被重复使用过的实验振动能级.

从表 3 所列能级数据可知, 利用 (7) 式和物理判据 (8)–(12) 式计算所得到的振动能谱数据不仅能精确重复已有振动能级数据, 而且预测出了

收敛于离解极限且目前实验手段难以获得的高阶振动能级数据. 除此, 计算获得的离解能 D_e^{DCM} 也与实验值 D_e^{exp(t)} 符合得非常好. 以 NaLi-A¹Σ⁺ 分子为例, Fellows^[35] 从实验上只获得了 26 条精确振动能级数据, 而本次研究不仅复现了这已知的 26 条振动能级, 并且获得了实验上未能给出的其他 31 条高阶振动能级数据. 例如, 转动量子数 v = 39 的振动态, 实验并未获得该振动能级, 而本次研究利用 (7) 式预测出其振动能级 E_{v=39}^{DCM} (= 6017.0802 cm⁻¹). 获得的最高振动能级与离解能之差 E_{v_{max}}^{DCM} - D_e^{DCM} (= 84.47344 cm⁻¹) 也远小于实验值的对应差值 E_{v_{max}}^{exp(t)} - D_e^{exp(t)} (= 3580.4984 cm⁻¹), E_{v_{max}}^{DCM} 很接近离解极限. 此外, 实验数据 E_{v=0→v=25}^{exp(t)} 与理论数据 E_{v=0→v=25}^{DCM} 的绝对误差均不超过 0.02 cm⁻¹. 实验获得的离解能 D_e^{exp(t)} (= 7791.0 cm⁻¹) 与本次研究获得的 DCM 理论离解能 D_e^{DCM} (= 7790.91434 cm⁻¹) 的相对误差只有 0.001099%, 这有力地说明了本理论研究的正确性与精确度.

为了更加直观地比较实验数据和本文计算获得的理论值. 我们在图 1 给出了 NaLi 分子 A¹Σ⁺ 电子态的振动能谱实验值与 DCM 计算值的能级逐差 (ΔE_v = E_{v_{i-1}} - E_{v_i}) 的比较.

从图 1 可以看出, 理论值的逐差不仅与实验值逐差几乎完全重合, 而且也延续了实验值的发展趋势. 这充分说明该理论方法研究获得的数据能正确反映和延续实验数据所包含的物理信息. 同样地做出 NaLi 分子 3¹Π 和 4¹Π 电子态的振动能级逐差比较图, 也可以得出类似的结论, 进一步反映了本次理论计算的可靠性.

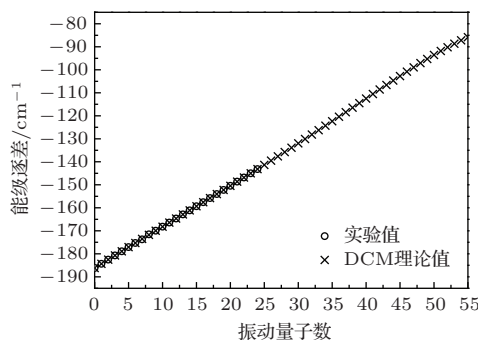


图 1 NaLi 分子 A¹Σ⁺ 电子态实验振动能谱逐差 ΔE_v = E_{v-1} - E_v 与 DCM 理论值逐差的比较

Fig. 1. The vibrational differences (ΔE_v = E_{v-1} - E_v) for NaLi-A¹Σ⁺, between the experimental results and the DCM calculation results.

表3 NaLi分子 $3^1\Pi$, $4^1\Pi$ 和 $A^1\Sigma^+$ 电子态的实验和DCM振动能级(单位为 cm^{-1})
 Table 3. Experimental and DCM vibrational energies for the $3^1\Pi$, $4^1\Pi$ and $A^1\Sigma^+$ electronic states of NaLi (in cm^{-1}).

$3^1\Pi$				$4^1\Pi$				$A^1\Sigma^+$						
v	$E_v^{\text{exp}(t)}$ [24]	E_v^{DCM}	v	E_v^{DCM}	v	$E_v^{\text{exp}(t)}$ [24]	E_v^{DCM}	v	E_v^{DCM}	v	$E_v^{\text{exp}(t)}$ [35]	E_v^{DCM}	v	E_v^{DCM}
0	88.973	88.967	34	5005.489	0	84.326	84.328	34	4505.429	0	93.8174	93.8174	34	5415.1456
1	264.513	264.513	35	5134.820	1	251.339	251.339	35	4588.769	1	280.0037	280.0038	35	5539.4480
2	436.935	436.937	36	5263.921	2	416.174	416.173	36	4668.825	2	464.3545	464.3546	36	5661.8006
3	606.385	606.387	37	5393.090	3	578.865	578.865	37	4745.758	3	646.8806	646.8806	37	5782.1948
4	773.006	773.008	38	5522.100	4*	739.442*	739.442	38	4819.468	4	827.5915	827.5915	38	5900.6232
5	936.937	936.937	39	5651.144	5	897.928	897.928	39	4889.907	5	1006.4962	1006.4962	39	6017.0802
6*	1098.311*	1098.310	40	5780.229	6	1054.343	1054.342	40	4957.240	6	1183.6024	1183.6025	40	6131.5621
7*	1257.258*	1257.258	41	5909.174	7*	1208.697*	1208.696	41	5021.571	7	1358.9172	1358.9173	41	6244.0677
8*	1413.907*	1413.906	42	6038.737	8	1360.998	1360.998	42	5082.881	8	1532.6381	1532.4465	42	6354.5988
9	1568.378	1568.377	43	6167.859	9	1511.247	1511.247	43	5141.214	9	1704.1950	1704.1952	43	6463.1600
10	1720.790	1720.789			10	1659.441	1659.441	44	5196.831	10	1874.1672	1874.1674	44	6569.7600
11	1871.256	1871.256			11	1805.568	1805.569	45	5249.562	11	2042.3662	2042.3663	45	6674.4114
12	2019.889	2019.887			12	1949.614	1949.615	46	5300.243	12	2208.7942	2208.7942	46	6777.1314
13	2166.792	2166.790			13	2091.558	2091.557	47	5347.644	13	2373.4524	2373.4524	47	6877.9427
14	2312.069	2312.067			14	2231.373	2231.370	48	5394.073	14	2536.3413	2536.3412	48	6976.8735
15	2455.817	2455.817			15	2369.027	2369.020	49	5437.999	15	2697.4602	2697.4601	49	7073.9584
16	2598.131	2598.136			16	2504.482	2504.471	50	5479.154	16	2856.8076	2856.8075	50	7169.2392
17	2739.099	2739.116			17	2637.694	2637.681	51	5520.421	17	3014.3810	3014.3810	51	7262.7654
18		2878.846			18	2768.615	2768.604	52	5559.898	18	3170.1771	3170.1771	52	7354.5947
19		3017.411			19	2897.190	2897.190	53	5600.412	19	3324.1915	3324.1915	53	7444.7943
20		3154.894			20		3023.385	54	5639.502	20	3476.4189	3476.4189	54	7533.4414
21		3291.375			21		3147.131	55	5679.333	21	3626.8532	3626.8531	55	7620.6237
22		3426.929			22		3268.371	56	5716.505	22	3775.4871	3775.4871	56	7706.4409
23		3561.632			23		3387.042	57	5759.922	23*	3922.3127*	3922.3128		
24		3695.549			24		3503.083	58	5803.875	24	4067.3208	4067.3217		
25		3828.754			25		3616.428	59	5850.827	25	4210.5016	4210.5043		
26		3961.313			26		3727.015	60	5902.001	26		4351.8504		
27		4093.284			27		3834.783	61	5953.801	27		4491.3493		
28		4224.732			28		3939.666	62	6005.721	28		4628.9898		
29		4355.706			29		4041.604	63	6078.094	29		4764.7603		
30		4486.285			30		4140.551	64	6141.414	30		4898.6489		
31		4616.500			31		4236.453			31		5030.6436		
32		4746.431			32		4329.249			32		5160.7324		
33		4876.068			33		4418.921			33		5288.9035		
D_e	6296.8			6296.54095		6197.0			6196.81313		7791.0			7790.91434
$\Delta E_{v_{\text{max}}, v_{\text{max}}-1}$				129.122					63.32					85.8172
E_{error}				0.002006					0.002951					0.000998

注: * 多次选择的能级.

4 总 结

本文基于双核分子经典振动能级的表达式, 利用微分思想将DCM方法用于双核分子体系完全振动能谱的研究中. 从实验上获得的精确振动能级子集合 $[E_v^{\text{exp}(t)}]$ 出发, 分别研究了NaLi分子 $3^1\Pi$, $4^1\Pi$ 和 $A^1\Sigma^+$ 电子态的完全振动能谱 $\{E_v^{\text{DCM}}\}$ 和振动光谱常数, 并与文献数据进行了比较, 获得了满意的振动能谱结果. 研究表明, 对于NaLi分子的几个电子态, 应用DCM方法不仅能重复已知的实验数据, 而且正确预测了通过实验手段未能获得的高阶振动能级和振动光谱常数, 为NaLi分子微观结构的进一步研究提供了更多的数据支撑. 本研究为获取双核分子体系在势能渐进区和离解区的精确振动能级数据提供了一种简单有效的途径, 并将有助于分子结构、化学反应碰撞等领域的研究.

参考文献

- [1] Le Roy R J, Lam W H 1980 *Chem. Phys. Lett.* **71** 544
- [2] Gan W, Wu D, Zhang Z, Feng R R, Wang H F 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 114705
- [3] Woutersen S, Hamm P 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 11316
- [4] Wang H Y, Zhu Z H, Meng D Q, Wang X L 2003 *Chin. Phys.* **12** 154
- [5] Gao T, Wang H Y, Yi Y G, Tan M L, Zhu Z H, Sun Y, Wang X L, Fu Y B 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2222 (in Chinese) [高涛, 王红艳, 易有根, 谭明亮, 朱正和, 孙颖, 汪小琳, 傅依备 1999 物理学报 **48** 2222]
- [6] Doyle J, Friedrich B, Krems R V, Masnou-Seeuws F 2004 *Eur. Phys. J. D* **31** 149
- [7] Dulieu O, Raoult M, Tiemann E 2006 *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **39** 19
- [8] Wippel V, Binder C, Windholz L 2002 *Eur. Phys. J. D* **21** 101
- [9] Bang N H, Grochola A, Jastrzebski W, Kowalczyk P 2007 *Chem. Phys. Lett.* **440** 199
- [10] Boldyrev A I, Simons J, Schleyer P R 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 8793
- [11] Bertoncini P J, Das G, Wahl A C 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 5112
- [12] Fellows C E, Gutterres R F, Tavares A D 1995 *Chem. Phys. Lett.* **236** 538
- [13] Wang R J, Chen Y Q, Cai P P, Lu J J, Bi Z Y, Yang X H, Ma L S 1999 *Chem. Phys. Lett.* **307** 339
- [14] Fellows C E 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 5855
- [15] Bang N H, Grochola A, Jastrzebski W, Kowalczyk P 2009 *Opt. Mater.* **31** 527
- [16] Rosmus P, Meyer W 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 492
- [17] Engelke F, Ennen G, Meiwes K H 1982 *Chem. Phys.* **66** 391
- [18] Fan Q C, Sun W G, Feng H 2009 *Spectrochim. Acta A* **74** 911
- [19] Bang N H, Jastrzebski W, Kowalczyk P 2005 *J. Mol. Spectrosc.* **233** 290
- [20] Jastrzebski W, Kowalczyk P, Nadyak R, Pashov A 2002 *Spectrochim. Acta A* **58** 2193
- [21] Fellows C E, Verges J, Amiot C 1988 *Mol. Phys.* **63** 1115
- [22] Petsalakis I D, Tzeli D, Theodorakopoulos G 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 54306
- [23] Petsalakis I D, Theodorakopoulos G, Grochol A, Kowalczyk P, Jastrzebski W 2009 *Chem. Phys.* **362** 130
- [24] Bang N H 2008 *Ph. D. Dissertation* (Warsaw: University of Warsaw)
- [25] Hessel M M 1971 *Phys. Rev. Lett.* **26** 215
- [26] Schmidt-Mink I, Müller W, Meyer W 1984 *Chem. Phys. Lett.* **112** 120
- [27] Marques J M C, Prudente F V, Pereira F B, Almeida M M, Maniero A M, Fellows C E 2008 *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **41** 85103
- [28] Sun W G, Wang Q, Zhang Y, Li H D, Feng H, Fan Q C 2015 *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **48** 125201
- [29] Sun W G, Fan Q C, Li H D, Feng H 2011 *Spectrochim. Acta A* **79** 35
- [30] Fan Q C, Sun W G, Li H D, Feng H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 063301 (in Chinese) [樊群超, 孙卫国, 李会东, 冯灏 2011 物理学报 **60** 063301]
- [31] Sun W G, Hou S L, Feng H, Ren W Y 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 93
- [32] Ren W Y, Sun W G, Hou S L, Feng H 2005 *Sci. China G* **48** 385
- [33] Sun W G, Ren W Y, Hou S L, Feng H 2005 *Mol. Phys.* **103** 2335
- [34] 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]
- [35] Fellows C E 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **136** 369

Full vibrational spectra of some electronic states of NaLi molecule using a difference converging method*

Zheng Xiao-Feng¹⁾ Fan Qun-Chao^{1)†} Sun Wei-Guo^{1)2)‡} Fan Zhi-Xiang²⁾
Zhang Yi¹⁾ Fu Jia¹⁾ Li Bo¹⁾

1) (Research Center for Advanced Computation, School of Science, Xihua University, Chengdu 610039, China)

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

(Received 13 May 2015; revised manuscript received 28 June 2015)

Abstract

For most diatomic electronic states, it is very difficult to obtain the accurate vibrational spectra of the highly-excited states directly by using the modern experimental techniques and quantum theories. Based on the general expression of diatomic molecular vibrational energy, the difference converging method (DCM) is used to give a new analytical expression in this paper. By using ten known vibrational energies, the full vibrational spectra, the vibrational spectroscopic constants of the highly-excited states, and the dissociation energy can be predicted for a diatomic electronic state. In this study, the full vibrational spectra of the electronic states $3^1\Pi$, $4^1\Pi$ and $A^1\Sigma^+$ of NaLi molecule are studied with the DCM and the new formula. Results show that all the vibrational levels given in the experiments can be reproduced with an error rate less than 0.02 percent in our study. In addition, By comparing with the reported experimental results, we find 26, 45 and 31 new vibrational levels for $3^1\Pi$, $4^1\Pi$ and $A^1\Sigma^+$ of NaLi molecule, respectively.

Keywords: NaLi, vibrational spectra, molecular constants, difference method

PACS: 33.20.-t, 33.15.Mt, 33.15.Fm

DOI: 10.7498/aps.64.203301

* Project supported by the Key Project of Education Department of Sichuan Province, China (Grant No. 14ZA0117), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204244), the National Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Programs of Sichuan Province, China (Grant No. 201310623017), the Yong Scholars Training Program of Xihua University, China, the Research Fund of Key Disciplines of Atomic and Molecular Physics, and the Fund of Key Laboratory of Advanced Scientific Computation of Sichuan Province, China.

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

‡ Corresponding author. E-mail: swg@mail.xhu.edu.cn