

Na₂⁺ 离子较低电子态势能曲线和光谱常数的理论研究

魏长立 廖浩 罗太盛 任银拴 闫冰

Theoretical study on potential curves and spectroscopic constants of low-lying electronic states of Na₂⁺ cation

Wei Chang-Li Liao Hao Luo Tai-Sheng Ren Yin-Shuan Yan Bing

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 243101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181690

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181690>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[过渡金属元素 X\(X=Mn,Fe,Co,Ni\) 掺杂对 ZnO 基阻变存储器性能的影响](#)

Effect of transition metal element X (X=Mn, Fe, Co, and Ni) doping on performance of ZnO resistive memory

物理学报.2018, 67(6): 063101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172459>

[激光冷却 OH 分子的理论研究](#)

Laser cooling of OH molecules in theoretical approach

物理学报.2017, 66(23): 233101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.233101>

[基于 ab initio 的 BD⁺ 离子激光冷却理论研究](#)

Theoretical investigation of laser cooling for BD⁺ cation by ab initio calculation

物理学报.2017, 66(16): 163101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.163101>

[Al 掺杂对 HfO₂ 俘获层可靠性影响第一性原理研究](#)

Effect of Al doping on the reliability of HfO₂ as a trapping layer: First-principles study

物理学报.2015, 64(9): 091301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.091301>

[光学气敏材料金红石相二氧化钛 \(110\) 面吸附 CO 分子的微观特性机理研究](#)

Microscopic characteristics mechanism of optical gas sensing material rutile titanium dioxide (110) surface adsorption of CO molecules

物理学报.2014, 63(13): 133101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.133101>

Na₂⁺ 离子较低电子态势能曲线和光谱常数的理论研究*

魏长立^{1)†} 廖浩¹⁾ 罗太盛¹⁾ 任银拴¹⁾ 闫冰^{2)‡}

1) (黔南民族师范学院物理与电子科学学院, 都匀 558000)

2) (吉林大学原子与分子物理研究所, 吉林省应用原子与分子光谱重点实验室 (吉林大学), 长春 130012)

(2018年9月11日收到; 2018年10月27日收到修改稿)

通过多组态相互作用方法, 结合原子有效芯势与极化势, 利用非收缩的高斯基函数, 计算了Na₂⁺ 分子对应最低9个解离限的36个电子态的势能曲线. 基于计算获得的束缚态势能曲线, 拟合给出了相应的光谱常数, 并与已有的实验和理论结果进行了比较. 同时, 给出了部分电子态的振动-转动能级和一些同类态避免交叉点的信息. 计算获得的光谱信息对冷原子分子光谱与动力学的研究具有参考价值.

关键词: Na₂⁺ 分子离子, 多组态相互作用方法, 光谱常数

PACS: 31.15.A-, 31.15.vn, 31.50.Bc, 31.50.Df

DOI: 10.7498/aps.67.20181690

1 引言

近年来, 鉴于碱金属双原子分子体系与超冷碰撞、反应动力学以及在预解离过程中出现的其他效应密切相关^[1-3], 因而引起了广泛关注. 同核、异核碱金属双原子分子的中性分子及分子离子的电子结构理论与实验研究已逐步开展, 尤其是简单的碱金属双原子分子Na₂⁺ 成为了研究的焦点. 先前的理论工作主要集中于Na₂⁺ 的预解离过程、分子动力学和阈上解离的研究^[1-3], 这就需要精确的分子势能曲线 (potential energy curves, PECs) 与能级结构信息. 因此, 涌现出许多围绕Na₂⁺ 分子电子态结构与光谱常数从头计算的理论研究.

2017年, Bewicz等^[4]采用全电子耦合簇方法 (singles and doubles coupled-cluster method, CCSD) 对Na₂⁺ 分子的8个较低电子态势能曲线进行了计算, 从而给出了它们的光谱参数, 确

定基态的光谱参数 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, T_e , D_e 分别为6.82 a.u., 119.78 cm⁻¹, 0.41 cm⁻¹, 7962 cm⁻¹. 其他研究大部分采用的是有效芯势 (effective core potential, ECP) 方法或者模型势 (model potential method, MP) 方法^[5-14]. 如Berriche^[15]通过ECP方法获得了Na₂⁺ 分子对应最低7个解离限的26个较低电子态 ($X^2\Sigma_g^+ - 7^2\Sigma_{g,u}^+$, $1^2\Pi_{g,u} - 4^2\Pi_{g,u}$, $1^2\Delta_{g,u} - 2^2\Delta_{g,u}$) 的势能曲线, 计算考虑到Na原子的4d态, 给出了基态和较低束缚态的光谱常数, 其中基态的光谱常数 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , D_e 分别为6.83 a.u., 119.94 cm⁻¹, 0.77 cm⁻¹, 0.112198 cm⁻¹, 7872 cm⁻¹. Magnier等^[7]利用MP方法给出了Na₂⁺ 分子最低的4个束缚态光谱常数 (R_e , ω_e , T_e , D_e). 然而, 我们发现之前的理论计算结果存在着较大差异, 例如对于 $5^2\Sigma_g^+ - 7^2\Sigma_g^+$, $3^2\Sigma_u^+ - 7^2\Sigma_u^+$, $2^2\Pi_g$, $4^2\Pi_g$, $1^2\Delta_u$, $2^2\Delta_u$ 态, Berriche和Magnier等的计算结果明显不同, 前者认为这些态是束缚的,

* 黔南民族师范学院 2016 年高层次人才引进项目 (批准号: qnsyrc201619)、贵州省教育厅 2017 年青年成长项目 (批准号: 黔教合 KY 字 [2017]339)、贵州省教育厅 2016 年青年成长项目 (批准号: 黔教合 KY 字 [2016]315)、贵州省普通高等学校创新人才团队项目 (黔教合人才团队字 [2013]29) 和国家自然科学基金 (批准号: 11574114) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: weicl11@163.com

而后者认为是排斥的.

本文拟通过多参考组态相互作用方法对同核分子 Na_2^+ 收敛于最低9个解离限的36个较低电子态(即 $X^2\Sigma_g^+—9^2\Sigma_{g,u}, 1^2\Pi_{g,u}—6^2\Pi_{g,u}, 1^2\Delta_{g,u}—3^2\Delta_{g,u}$)的势能曲线进行研究, 对于Na原子, 我们考虑了5p轨道. 研究中, 采用ECP代替Na原子的 $n = 1, 2$ 壳层, 并引入芯极化势以描述芯-价电子关联. 基于计算的束缚态和亚稳态的势能曲线, 获得相应的光谱常数(绝热激发能 T_e 、平衡核间距 R_e 、谐性常数 ω_e 、非谐性常数 $\omega_e x_e$ 、转动常数 B_e 、振-转耦合常数 α_e 、离解能 D_e)以及振-转能级结构信息(振转光谱常数 B_v 、离心畸变常数 D_v 以及振动能级 G_v). 此外, 为了给出对相邻的具有相同对称性的电子态之间的相互作用的初步认识, 还列出了避免交叉点的位置.

2 方法和计算细节

在本文的计算中, 对 Na_2^+ 分子对称性分别为 $^2\Sigma_{g,u}^+, ^2\Pi_{g,u}, ^2\Delta_{g,u}$ 的36个较低电子态势能曲线进行了研究, 其中考虑到Na原子的5p轨道. 电子结构计算均采用Molpro 2012^[16,17]来完成. Na_2^+ 分子的对称性为 $D_{\infty h}$, 计算在 $D_{\infty h}$ 的子群 D_{2h} 下进行. 已知 $D_{\infty h}$ 和 D_{2h} 之间不可约表示的对应关系为: $\Sigma_g^+ - A_g, \Sigma_g^- - B_{1g}, \Sigma_u^- - A_u, \Sigma_u^+ - B_{1u}, \Delta_u - B_{1u} + A_u, \Delta_g - B_{1g} + A_g, \Pi_u - B_{2u} + B_{3u}, \Pi_g - B_{3g} + B_{2g}$. 在计算PECs时, 选取一系列等间隔的单点能量计算, 计算核间距

范围 $R = 2.0—100.0$ 原子单位(a.u.), 计算步长 $\Delta R = 0.1$ Bohr. Na原子 $n = 1, 2$ 芯壳层电子采用有效芯势ECP10SDF^[12]替代, 分别采用16, 17, 12, 11个s, p, d, f非收缩高斯基函数描述价电子的行为, 其中s型高斯基函数指数分别为1893.997558, 631.332519, 210.444173, 70.148058, 23.382686, 7.794229, 2.598076, 0.866025, 0.288675, 0.096225, 0.032075, 0.010692, 0.003564, 0.001188, 0.000396, 0.000132; p型基函数的指数分别为1312.200000, 437.400000, 145.800000, 48.600000, 16.200000, 5.400000, 1.800000, 0.600000, 0.200000, 0.066667, 0.022222, 0.007407, 0.002469, 0.000823, 0.000274, 0.000091, 0.000030; d型高斯基函数的指数分别为12.626650, 4.208883, 1.402961, 0.467654, 0.155885, 0.051962, 0.017321, 0.005774, 0.001925, 0.000642, 0.000214, 0.000071; f型高斯基函数的指数分别为2.430000, 0.810000, 0.270000, 0.090000, 0.030000, 0.010000, 0.003333, 0.001111, 0.000370, 0.000123, 0.000041. 芯-价电子的关联效应采用芯极化势描述, Na的芯壳层极化率取为0.9947 a.u., 截断函数的指数参数取为0.9182^[12]. 计算获得的原子能级和误差列于表1. 首先, 应用Hartree-Fock (HF)自洽场方法预测分子的初始轨道; 随后, 在HF-SCF初始轨道基础上进行多组态自洽场方法(multi-configuration self-consistent field method, MCSCF)^[18,19]计算了9个 $^2\Sigma_{g,u}^+$ 态, 6个 $^2\Pi_{g,u}$ 态和3个 $^2\Delta_{g,u}$ 态的势能曲线, 共计36个电子态.

表1 碱金属分子 Na_2^+ 较低电子态与解离限对应关系(解离限能量以eV为单位)

Table 1. Dissociation limit relationships of low-lying electronic states of alkali cation dimer Na_2^+ (the asymptotic dissociation limits are in eV).

Atomic states	This work	Expt. ^[21]	Error ^{a)}	Molecular states
Na (3s, 2S)	0	0		$X^2\Sigma_g^+, 1^2\Sigma_u^+$
Na (3p, $^2P^o$)	2.10168455	2.103718435	-0.00203	$2^2\Sigma_{g,u}^+, 1^2\Pi_{g,u}$
Na (4s, 2S)	3.18959539	3.1913530	-0.00176	$3^2\Sigma_{g,u}^+$
Na (3d, 2D)	3.61545569	3.61697318	-0.00152	$4^2\Sigma_{g,u}^+, 2^2\Pi_{g,u}, 1^2\Delta_{g,u}$
Na (4p, $^2P^o$)	3.75163926	3.75309	-0.00145	$5^2\Sigma_{g,u}^+, 3^2\Pi_{g,u}$
Na (5s, 2S)	4.11635903	4.1163586	4.3×10^{-7}	$6^2\Sigma_{g,u}^+$
Na (4d, 2D)	4.28729727	4.28349802	0.0038	$7^2\Sigma_{g,u}^+, 4^2\Pi_{g,u}, 2^2\Delta_{g,u}$
Na (4f, $^2F^o$)	4.28836711	4.288231	1.3611×10^{-4}	$8^2\Sigma_{g,u}^+, 5^2\Pi_{g,u}, 3^2\Delta_{g,u}$
Na (5p, $^2P^o$)	4.34344751	4.344657	-0.00121	$9^2\Sigma_{g,u}^+, 6^2\Pi_{g,u}$
IP ^{b)}	5.1360472060	5.1390767(2)		

注: a) The error is the deviation of our computed values from the experimental ones^[21]. b) The ionization energy in eV.

最后, 基于以上获得的束缚态PECs, 利用LEVEL程序^[20]拟合, 通过求解一维核运动Schrödinger方程得到它们的光谱常数 (T_e , R_e , ω_e , $\omega_e\chi_e$, B_e , α_e , D_e)、振-转能级结构信息 (G_ν , B_ν , D_ν), 并给出了部分低电子态到激发态跃迁电偶矩随键长变化曲线。

3 结果与讨论

3.1 分子势能曲线和光谱参数

我们获得了 Na_2^+ 分子分别以 $^2\Sigma_{g,u}^+$, $^2\Pi_{g,u}$, $^2\Delta_{g,u}$ 为对称性的36个较低电子态势能曲线, 这些电子态分别收敛于最低的9个解离限 Na ($3s$,

$3p$, $4s$, $3d$, $4p$, $5s$, $4d$, $4f$, $5p$) + Na^+ (收敛对应关系见表1)。为了清晰地分辨出各电子态的PECs和存在的避免交叉点, 我们把对称性为 $^2\Sigma_g^+$, $^2\Sigma_u^+$, $^2\Pi_g$, $^2\Pi_u$, $^2\Delta_g$, $^2\Delta_u$ 的电子态PECs分别绘于图1—图6中, 并将其中的束缚态光谱参数 (R_e , T_e , ω_e , $\omega_e\chi_e$, B_e , α_e , D_e) 及先前的实验^[22,23]和理论^[4,7,9-11,15,24-26]数据按 $^2\Sigma_{g,u}^+$, $^2\Pi_{g,u}$, $^2\Delta_{g,u}$ 分别列于表2—表4中。由表1可见, 本文计算的原子能级与实验值相差极小, 多数处于 10^{-3} eV量级, 部分原子能级甚至更小; 计算的电离能IP为5.136 eV, 与实验^[24]相比计算误差仅为0.003 eV。同时, 在表1中列出了与各个原子极限相关联的分子的电子态。

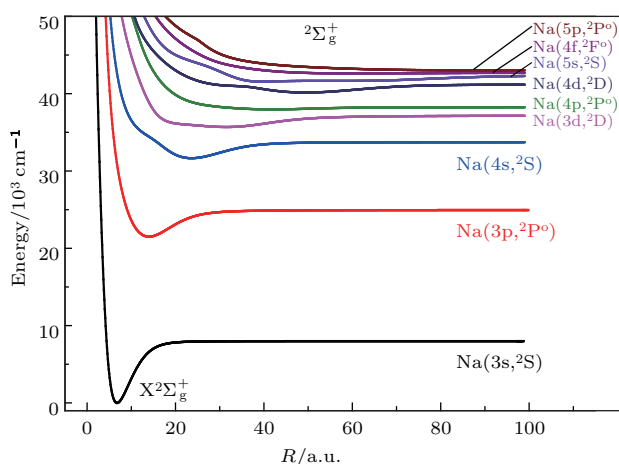


图1 Na_2^+ 分子对称性为 $^2\Sigma_g^+$ 的电子态PECs

Fig. 1. PECs of $^2\Sigma_g^+$ states of Na_2^+ .

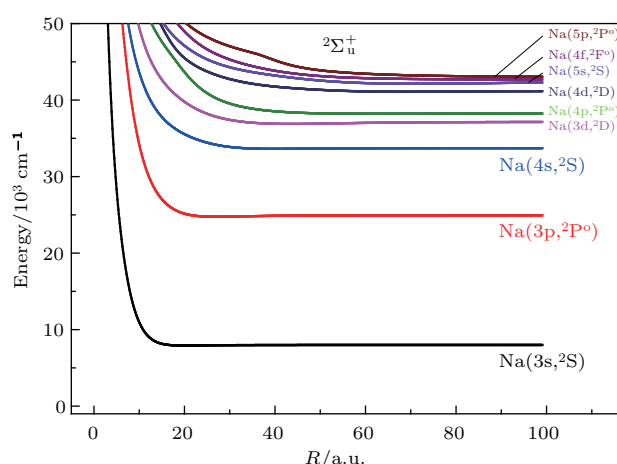


图2 Na_2^+ 分子对称性为 $^2\Sigma_u^+$ 的电子态PECs

Fig. 2. PECs of $^2\Sigma_u^+$ states of Na_2^+ .

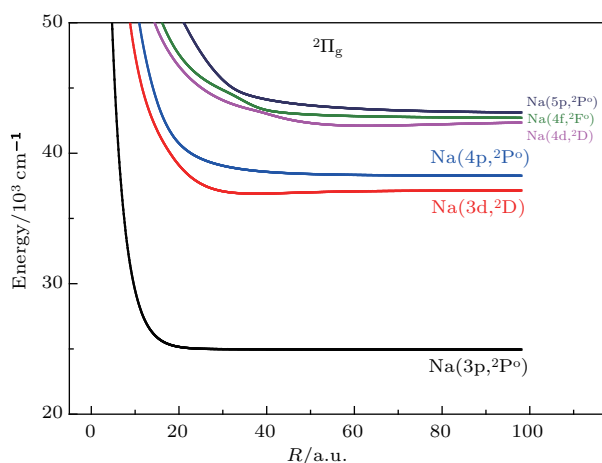


图3 Na_2^+ 分子对称性为 $^2\Pi_g$ 的电子态PECs

Fig. 3. PECs of $^2\Pi_g$ states of Na_2^+ .

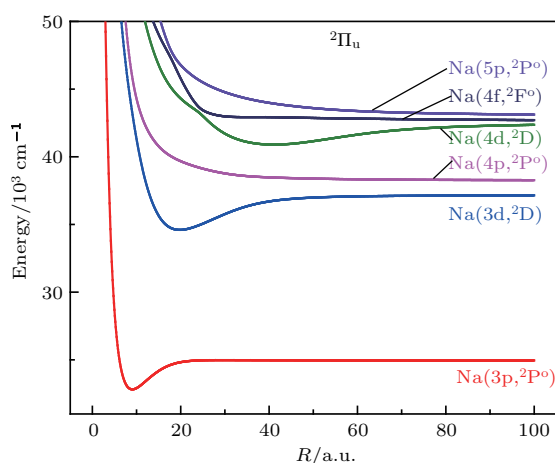
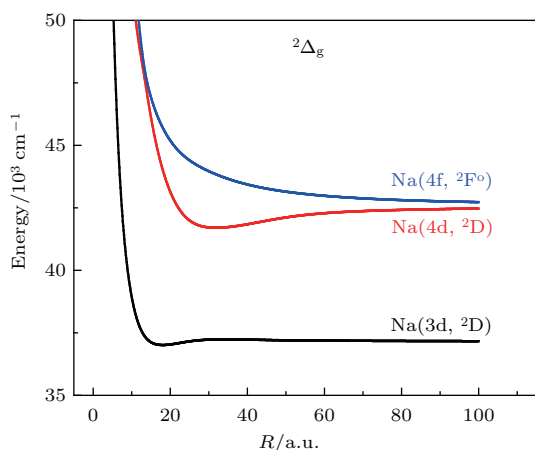
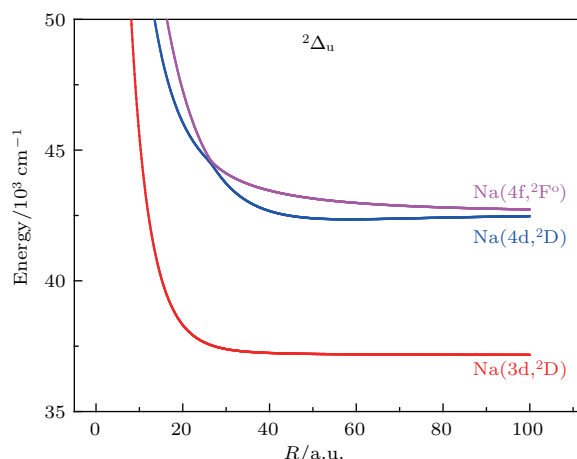


图4 Na_2^+ 分子对称性为 $^2\Pi_u$ 的电子态PECs

Fig. 4. PECs of $^2\Pi_u$ states of Na_2^+ .

图5 Na_2^+ 分子对称性为 $^2\Delta_g$ 的电子态 PECsFig. 5. PECs of $^2\Delta_g$ states of Na_2^+ .图6 Na_2^+ 分子对称性为 $^2\Delta_u$ 的电子态 PECsFig. 6. PECs of $^2\Delta_u$ states of Na_2^+ .

根据表2, 基态 $X^2\Sigma_g^+$ 为最深束缚态, 其解离能 D_e 为 7996 cm^{-1} , 收敛于第一解离限 $\text{Na}(3s, ^2S) + \text{Na}^+$, 已有的基态 $X^2\Sigma_g^+$ 的光谱数据是最丰富的, 也有实验测量值可对照, 因此是本文计算准确度的重要参考. 大部分解离能的计算值与实验值 7975 cm^{-1} 十分接近, 误差在几十到几百 cm^{-1} , 本文计算值比实验值略高 $\sim 20\text{ cm}^{-1}$. 对于谐振频率, 本文的计算数值 (120.86 cm^{-1}) 与大多数理论研究一样, 与已有的两个实验值 (120.80 cm^{-1} , 121.05 cm^{-1}) 十分符合. 对于平衡键长, 仅有的实验值为 6.80 a.u. , 其中三个文献的计算值完全重复了这一数值, 相应的解离能计算值均低于已有的实验值, 其中之一^[26] 偏离达 200 cm^{-1} ; 本文的计算值与实验值偏离仅为 0.022 a.u. , 这一计算准确度与多数理论数值相当. 综上, 本文获得 $X^2\Sigma_g^+$ 态的光谱参数与先前的实验^[22,23] 和理论^[9-11,24-26] 结果都符合得很好, 与实验^[22,23] 值相比计算误差分别小于 0.03 a.u. (R_e), 0.2 cm^{-1} (ω_e), 20 cm^{-1} (D_e); 与最近 Bewicz 等^[4] 采用 CCSD 计算结果相比, 数值差别仅为 0.042 a.u. (R_e), 1.08 cm^{-1} (ω_e), 0.01 cm^{-1} ($\omega_e x_e$), 0.000627 cm^{-1} (α_e), 0.114 cm^{-1} (B_e), 34 cm^{-1} (D_e).

由图1和表2可知, $1^2\Sigma_u^+$ 态是一个收敛于第一解离限 $\text{Na}(3s, ^2S) + \text{Na}^+$ 的宽口浅势阱, 其深度仅为 72 cm^{-1} , 和之前理论^[4,7,11,15] 所给结果 $70-72\text{ cm}^{-1}$ 十分符合, 本文 R_e 与先前的计算^[4,7,11,15] 结果相比, 差值范围仅为 $0.03-0.04\text{ a.u.}$ (相对误差为 $0.14\%-0.24\%$); ω_e 的差别范围仅为 $0.01-$

0.17 cm^{-1} (相对误差为 $0.08\%-2.21\%$); $\omega_e x_e$ 值为 0.23 cm^{-1} , 与 Bewicz 等^[4] 的理论结果 0.23 cm^{-1} 十分一致, 而比 Berriche^[15] 的值略大; 获得的 B_e 值与理论值^[15] 也十分一致, T_e 的差值范围仅为 $35-125\text{ cm}^{-1}$ (相对误差为 $0.44\%-1.60\%$). 另外, 前文中提及对于 $5^2\Sigma_g^+-7^2\Sigma_g^+$, $3^2\Sigma_u^+-7^2\Sigma_u^+$, $2^2\Pi_g$, $4^2\Pi_g$, $1^2\Delta_u$, $2^2\Delta_u$ 态, Berriche 和 Magnier 等的计算结果存在很大差异, Berriche 认为这些态是束缚的, 而 Magnier 等认为它们是排斥的. 根据表2—表4, 本文结果显示这些态是束缚的, 从而支持了 Berriche 的观点. 并且, 和 Berriche^[15] 的计算相比, 多获得了10个电子态, 即 $8^2\Sigma_{g,u}^+$, $9^2\Sigma_{g,u}^+$, $5^2\Pi_{g,u}-7^2\Pi_{g,u}$, $3^2\Delta_{g,u}$ 态 (对应的光谱常数分别参见表2—表4).

根据图1—图6的势能曲线可知, 相邻的具有相同对称性的电子态之间存在明显的避免交叉现象, 这表示在相邻区域它们之间可能存在强相互作用和伴随分子体系内部的非绝热过程, 表5列出了这些避免交叉点的位置分布情况. 从图1—图6可见, 避免交叉导致部分势能曲线发生严重变形.

由图1和表2可知, $3^2\Sigma_g^+$ 的势阱在 $R_e = 23.620\text{ a.u.}$, 阱内存有152个振动态, 其成因是由于 $3^2\Sigma_g^+-4^2\Sigma_g^+$ 分别在 16.6 和 37.7 a.u. 处的两个避免交叉造成的. 同时, 这两个避免交叉也导致 $4^2\Sigma_g^+$ 在 $R_e = 31.490\text{ a.u.}$ 形成一个容纳217个振动能级的宽口势阱. 由表5可知, $6^2\Sigma_g^+-7^2\Sigma_g^+$ 在 $17.9, 36.7, 72.8\text{ a.u.}$ 处存在避免交叉, $7^2\Sigma_g^+-8^2\Sigma_g^+$ 在 28.2 a.u. 处存在避免交叉现象, 进而导致 $7^2\Sigma_g^+$

表2 Na_2^+ 分子较低的对称性为 $^2\Sigma_{g,u}^+$ 的电子态光谱常数
 Table 2. Spectroscopic constants of the low-lying $^2\Sigma_{g,u}^+$ electronic states of Na_2^+ .

State	Ref.	$R_e/\text{a.u.}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	α_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	T_e/cm^{-1}	D_e/cm^{-1}
$X^2\Sigma_g^+$	本文	6.778	120.86	0.41	0.000627	0.1140	0	7996
	实验 [22]	6.80	120.80					7975±2
	实验 [23]		121.05					
	理论 [4]	6.82	119.78	0.41			0	7962
	理论 [15]	6.83	119.94	0.77		0.112198	0	7872
	理论 [7]	6.74	120.00					7973
	理论 [24]	6.80	124.00					7951
	理论 [10]	6.80	120.70	0.43		0.113		7959
	理论 [11]	6.79	121.00					7983
	理论 [9]							7653
	理论 [10]	7.032						7589
	理论 [25]	6.78	119.00					7984
	理论 [26]	6.80						7730
$1^2\Sigma_u^+$	本文	19.972	7.67	0.23	0.000471	0.0131	7925	71
	理论 [4]	20.01	7.66	0.23			7890	72
	理论 [15]	20.00	7.68	0.13		0.013094	7800	72
	理论 [16]	20.02	7.50					70
	理论 [11]	20.01	7.70					71
$2^2\Sigma_g^+$	本文	13.995	43.70	0.09	0.000034	0.0267	21507	3442
	理论 [4]	14.04	44.33	0.10			21309	3457
	理论 [15]	14.09	43.48	0.10		0.026367	21442	3373
	理论 [7]	13.98	44.80					3459
	理论 [11]	14.00	44.00					3412
$2^2\Sigma_u^+$	本文	26.991	8.20	0.10	0.000107	0.0072	24758	191
	理论 [4]	16.21	8.07	0.10			24575	191
	理论 [15]	27.07	7.99	0.07		0.007148	24624	190
	理论 [7]	27.19	7.42					119
$3^2\Sigma_g^+$	本文	23.620	24.50	0.5	0.000014	0.0094	31656	2069
	理论 [4]	22.87	27.47	0.09			31614	1931
	理论 [15]	23.53	24.83	0.05		0.009462	31510	2104
	理论 [7]	23.57	24.64					1331
$3^2\Sigma_u^+$	本文	39.87	4.61	0.6	0.000046	0.0033	33629	96
	理论 [4]	40.86	4.05	0.06			33463	83
$4^2\Sigma_g^+$	本文	31.49	11.64	0.4	-0.000021	0.0053	35691	1451
	理论 [15]	31.30	11.10	0.01		0.005346	35565	1457
	理论 [7]	30.55	12.37					59
$4^2\Sigma_u^+$	本文	43.434	5.47	0.03	0.000023	0.0028	36883	258
	理论 [15]	39.08	5.28	0.02		0.002799	36764	257
$5^2\Sigma_g^+$	本文	42.005	6.27	0.2	0.000013	0.0030	37969	278
	理论 [15]	42.37	6.52	0.02		0.002818	37826	294
$5^2\Sigma_u^+$	本文	61.756	1.81	0.3	0.000031	0.0014	38218	37
	理论 [15]	64.46	1.82	0.16		0.001259	38072	48
$6^2\Sigma_g^+$	本文	49.435	9.60	0.01	-0.000015	0.0021	40149	1024
	理论 [15]	49.12	10.09	0.01		0.002171	40006	1054
$6^2\Sigma_u^+$	本文	68.221	2.81	0.02	-0.000002	0.0011	41098	98
	理论 [15]	69.00					40955	95
$7^2\Sigma_g^+$	本文	39.412	1.11	-0.05	0.000064	0.0004	41570	88
	理论 [15]	40.98	8.77	0.45		0.003118	41438	967
$7^2\Sigma_u^+$	本文	71.169	1.72	0.1	0.000004	0.0003	42133	172
	理论 [15]	84.42	4.50	0.02		0.001175	42314	24

表3 Na_2^+ 分子较低的对称性为 $^2\Pi_{g,u}$ 的电子态光谱常数Table 3. Spectroscopic constants of the low-lying $^2\Pi_{g,u}$ electronic states of alkali cation dimer Na_2^+ at the MCSCF level.

State	Ref.	$R_e/\text{a.u.}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	α_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	T_e/cm^{-1}	D_e/cm^{-1}
$1^2\Pi_u$	本文	9.059	51.17	0.25	0.000480	0.0638	22819	2159
	实验 [22]	9.08						1950
	实验 [23]	9.15						2164
	理论 [4]	9.11	50.49	0.22			22596	2170
	理论 [15]	9.08	50.23	0.53		0.063533		1975
	理论 [7]	9.06	50.10					2146
	理论 [24]	9.09	49.50					2143
	理论 [11]	9.02	51.00					1998
$1^2\Pi_g$	本文	Repulsive						
	理论 [4]	Repulsive						
	理论 [15]	Repulsive						
$2^2\Pi_u$	本文	19.782	31.14	-0.15	0.000292	0.0133	34600	2549
	理论 [15]	20.04	24.88	0.05		0.013046	34436	2585
	理论 [7]	19.94	25.13					1727
$2^2\Pi_g$	本文	37.496	6.9	0.4	0.000019	0.0037	36901	248
	理论 [15]	37.44	6.37	0.22		0.003736	36758	263
$3^2\Pi_u$	本文	Repulsive						
	理论 [15]	Repulsive						
$3^2\Pi_g$	本文	Repulsive						
	理论 [15]	Repulsive						
$4^2\Pi_u$	本文	41.047	5.10	0.1	0.000011	0.0009	40898	1463
	理论 [15]	Repulsive						
$4^2\Pi_g$	本文	62.733	3.92	-0.01	-0.000005	0.0013	42105	254
	理论 [15]	Repulsive						
$5^2\Pi_g$	本文	Repulsive						
$5^2\Pi_u$	本文	Repulsive						
$6^2\Pi_g$	本文	Repulsive						
$6^2\Pi_u$	本文	Repulsive						

表4 Na_2^+ 分子较低的对称性为 $^2\Delta_{g,u}$ 的电子态光谱常数Table 4. Spectroscopic constants of $^2\Delta_{g,u}$ states of alkali cation dimer Na_2^+ at the MCSCF level.

	Ref.	$R_e/\text{a.u.}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	α_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	T_e/cm^{-1}	D_e/cm^{-1}
$1^2\Delta_u$	本文	Repulsive						
	理论 [15]	18.46	15.05	0.34		0.015372	36874	149
$1^2\Delta_g$	本文	18.046	12.49	0.06	0.000246	0.0161	37013	225
	理论 [15]	Repulsive						
$2^2\Delta_u$	本文	58.246	21.61	1.72	0.000008	0.000704	42263	209
	理论 [15]	33.09	11.28	0.33		0.004784	42502	901
$2^2\Delta_g$	本文	31.857	4.43	0.1	-0.000110	0.0014	41703	769
$3^2\Delta_u$	本文	Repulsive						
$3^2\Delta_g$	理论 [15]	55.66	3.45	0.25		0.001696	42197	208
	本文	Repulsive						

表5 存在的避免交叉点与相应的能量间隔

Table 5. The existing avoided crossing points and corresponding energy separations.

State	$R/\text{a.u.}^{\text{a)}$	Energy separation/ cm^{-1}
$3^2\Sigma_g^+-4^2\Sigma_g^+$	16.6	3512
	37.7	2628
$4^2\Sigma_g^+-5^2\Sigma_g^+$	56.9	1188
$5^2\Sigma_g^+-6^2\Sigma_g^+$	10.0	994
	51.5	2086
$6^2\Sigma_g^+-7^2\Sigma_g^+$	17.9	1897
	36.7	780
	72.8	831
$7^2\Sigma_g^+-8^2\Sigma_g^+$	28.2	1043
$5^2\Sigma_u^+-6^2\Sigma_u^+$	17.8	1533
$7^2\Sigma_u^+-8^2\Sigma_u^+$	46.2	573
$2^2\Pi_g-3^2\Pi_g$	18.8	1649
$4^2\Pi_g-5^2\Pi_g$	25.4	796
$5^2\Pi_g-6^2\Pi_g$	33.1	517
$2^2\Pi_u-3^2\Pi_u$	8.7	2609
$4^2\Pi_u-5^2\Pi_u$	24.4	395
$5^2\Pi_u-6^2\Pi_u$	17.9	576
$2^2\Delta_g-3^2\Delta_g$	12.0	379
$2^2\Delta_u-3^2\Delta_u$	26.0	114

注: a) The accuracy of R around the avoided crossing point is within 0.1 a.u..

在 $R_e = 39.412$ a.u. 处形成了一个只存有两个振动态的势阱. 从图 3 和表 3 可知, $1^2\Sigma_u^+-7^2\Sigma_u^+$ 态的势能曲线都有很扁平的浅势阱, 势阱分布于远核区 20—70 a.u., 且从图 2 和表 5 可以看出, $5^2\Sigma_u^+-6^2\Sigma_u^+$ 和 $7^2\Sigma_u^+-8^2\Sigma_u^+$ 分别在 17.8 和 46.2 a.u. 存在不明显的避免交叉现象.

根据图 3、图 4 和表 3, 在 $1^2\Pi_{g,u}-9^2\Pi_{g,u}$ 态中, 只有 $1^2\Pi_u$, $2^2\Pi_{g,u}$, $4^2\Pi_{g,u}$ 是束缚的. 由表 3 可见, 第一激发态为束缚态 $1^2\Pi_u$, 位于 9.060 a.u. 处, 可容纳 68 个振动态, 绝热激发能 T_e 为 2159 cm^{-1} , 它的光谱参数与先前的实验和理论都符合得很好. 与实验 [22,23] 值比较, 本文确定的 R_e , ω_e , D_e 的误差范围仅为 0.091—0.021 a.u., 0.73—0.92, 5—209 cm^{-1} ; 与理论 [4,7,11,15,24] 值相比, 本文 $1^2\Pi_u$ 态的 R_e , ω_e , T_e , D_e 值的差值范围分别仅为 <0.05 a.u., <1.0 , 223 (相对差别 $<1\%$), 11—184 cm^{-1} ; B_e 值与理论 [15] 值十分接近, 仅差 0.0003 cm^{-1} (相对差值 $<1\%$); 非谐性常数 $\omega_e x_e$ 与 Bewicz 等 [4] 的结果更接近 (相对差值小于 0.03 cm^{-1}). 对于 $2^2\Pi_{g,u}$ 态, 获得的 R_e , B_e , T_e , D_e

值与 Berriche [15] 的计算结果符合较好, 相对偏差范围仅为: 0.15%—1.29% (R_e), 0.96%—1.95% (B_e), 0.39%—0.48% (T_e), 1.39%—5.70% (D_e). 由图 3 和表 5 可见, $4^2\Pi_g-5^2\Pi_g$ 和 $5^2\Pi_g-6^2\Pi_g$ 分别在 25.4 和 33.1 a.u. 存在避免交叉, 进而使 $4^2\Pi_g$ 态在远核距离 62.733 a.u. 处存在一个容纳 133 个振动态的宽口浅势阱, 深度仅为 254 cm^{-1} , $\omega_e = 3.92\text{ cm}^{-1}$. 由表 5 和图 4 可知, $4^2\Pi_u-5^2\Pi_u$ 之间在 24.4 a.u. 处存在明显的避免交叉, 使得 $4^2\Pi_u$ 在 41.047 a.u. 处形成一个深 1463 cm^{-1} 能容纳 400 个振动态的势阱, $\omega_e = 5.10\text{ cm}^{-1}$. 然而, Berriche [15] 认为 $4^2\Pi_{g,u}$ 态是两个排斥态, 与本文结果有很大差异.

根据图 5、图 6 和表 4 可知, $1^2\Delta_{g,u}-3^2\Delta_{g,u}$ 态中, 本文的计算显示 $1^2\Delta_g-2^2\Delta_g$ 和 $2^2\Delta_u$ 是束缚态, 势阱分别位于 18.046, 31.857, 58.246 a.u. 处, 阱深分别为 225, 769, 209 cm^{-1} . 正如图 5 和图 6 所示, $2^2\Delta_g-3^2\Delta_g$ 在 12.0 a.u. 处存在避免交叉, $2^2\Delta_u-3^2\Delta_u$ 在 26.0 a.u. 处存在避免交叉. 然而, 本文结论和 Berriche [15] 的观点又存在分歧, 我们认为 $1^2\Delta_u$ 和 $3^2\Delta_u$ 态是排斥的, 而 Berriche 指出这两个态是分别位于 18.46 和 55.66 a.u. 处的两个深为 149 和 208 cm^{-1} 的束缚态; 并且, 本文结果显示 $1^2\Delta_g$ 是束缚的, 而 Berriche 则认为是排斥的. 上述差异可能是采用基组的不同以及极化势参数的差异而引起的. 因而采用全电子基函数研究该体系的光谱和原子间相互作用是非常必要的, 同时还需要实验和理论的进一步验证.

3.2 振动能级结构

通过拟合束缚态势能曲线和求解一维径向方程, 获得了相应的振动能级结构. 表 6 和表 7 分别列出了它们前 21 ($\nu = 0-20$) 个振动态能级 G_ν 和相应的振-转光谱常数 (转动常数 B_ν 、离心畸变常数 D_ν). 由于先前的理论 [15] 曾报道了 $X^2\Sigma_g^+-5^2\Sigma_g^+$, $1^2\Pi_u$, $2^2\Pi_u$ 态的最低 21 个振动能级间隔, 为了进行比较, 表 8 列出了相应的振动能级间隔值. 由表 8 可知, $X^2\Sigma_g^+-3^2\Sigma_g^+$ 的振动能级间隔与理论 [15] 值符合得很好, 平均绝对误差 (mean absolute deviation, MAD) 仅为 0.43%—0.87%; 对于 $5^2\Sigma_g^+$ 态, 理论 [15] 只得到了 14 个振动态, 本文的前 14 个振动态能级间隔 MAD 约为 3.68%; $1^2\Pi_u$ 与理论 [15] 结果也符合得较好, MAD 为 4.14%; 只有 $2^2\Pi_u$ 与理论 [15] 值相差较大.

表6 Na_2^+ 分子较低的束缚态振动能量

Table 6. Vibrational energies levels of the low-lying bound states of Na_2^+ (where the rotational quantum number $J = 0$, the accuracy of the energy levels are 1 cm^{-1}).

ν	$X^2\Sigma_g^+$	$2^2\Sigma_g^+$	$3^2\Sigma_g^+$	$4^2\Sigma_g^+$	$5^2\Sigma_g^+$	$6^2\Sigma_g^+$	$1^2\Sigma_u^+$	$2^2\Sigma_u^+$	$3^2\Sigma_u^+$	$4^2\Sigma_u^+$	$5^2\Sigma_u^+$	$6^2\Sigma_u^+$	$7^2\Sigma_u^+$	$2^2\Pi_g$	$4^2\Pi_g$	$1^2\Pi_u$	$2^2\Pi_u$	$4^2\Pi_u$	$1^2\Delta_g$	$2^2\Delta_g$	$2^2\Delta_u$
0	60	21529	31668	35696	37972	40154	7929	24762	33631	36886	38219	41100	42134	36904	42107	22844	34615	40900	37019	41705	42009
1	180	21572	31692	35708	37978	40163	7936	24770	33635	36891	38220	41103	42136	36910	42111	22895	34645	40905	37031	41710	42027
2	300	21616	31717	35720	37985	40173	7943	24777	33640	36897	38222	41105	42137	36916	42115	22945	34677	40910	37044	41714	42042
3	418	21659	31741	35731	37991	40183	7949	24785	33644	36902	38224	41108	42139	36922	42119	22995	34710	40915	37056	41719	42055
4	536	21702	31765	35742	37997	40192	7955	24792	33648	36907	38225	41111	42141	36927	42123	23044	34743	40920	37068	41723	42067
5	652	21745	31789	35754	38003	40202	7960	24800	33652	36913	38227	41113	42142	36933	42127	23093	34777	40926	37079	41727	42077
6	768	21787	31813	35765	38009	40211	7965	24807	33656	36918	38228	41116	42144	36939	42131	23141	34810	40931	37091	41732	42087
7	883	21830	31837	35776	38015	40220	7969	24813	33660	36923	38230	41118	42146	36944	42135	23188	34844	40936	37103	41736	42097
8	997	21872	31861	35787	38021	40230	7973	24820	33663	36928	38231	41121	42147	36950	42139	23236	34877	40941	37114	41741	42106
9	1111	21914	31884	35798	38027	40239	7977	24826	33667	36933	38232	41123	42149	36955	42143	23282	34910	40946	37126	41745	42115
10	1223	21956	31908	35809	38033	40248	7980	24832	33670	36938	38234	41126	42151	36961	42148	23328	34943	40951	37137	41749	42123
11	1335	21997	31931	35820	38039	40258	7983	24838	33674	36943	38235	41128	42153	36966		23374	34975	40956	37148	41754	42131
12	1446	22039	31954	35830	38045	40267	7985	24844	33677	36948	38236	41130	42154	36971		23419	35008	40961	37159	41758	42138
13	1556	22080	31978	35841	38050	40276	7987	24849	33680	36952	38237	41133	42156	36976		23464	35039	40966	37169	41762	42145
14	1666	22121	32001	35852	38056	40286	7989	24855	33683	36957	38238	41135	42158	36981		23508	35071	40971	37179	41767	42153
15	1774	22162	32024	35862	38062	40295	7990	24860	33686	36962	38239	41137	42159	36986		23551	35103	40976	37189	41771	42159
16	1882	22203	32047	35873	38068	40304	7992	24865	33688	36966	38240	41139	42161	36991		23594	35134	40981	37198	41775	42166
17	1989	22243	32069	35883	38073	40313	7993	24869	33691	36971	38241	41141	42163	36996		23637	35164	40986	37206	41780	42172
18	2095	22283	32092	35893	38079	40322	7994	24874	33694	36975	38242	41143	42164	37000		23679	35195	40991	37214	41784	42179
19	2200	22323	32115	35903	38084	40331	7994	24878	33696	36980	38243	41145	42166	37005		23720	35225	40996	37221	41788	42185
20	2305	22363	32137	35914	38090	40340	7995	24882	33698	36984	38244	41147	42168	37009		23761	35255	41001	37228	41793	42191

表7 Na_2^+ 分子较低的电子态转动光谱常数 (B_ν , D_ν) (其中转动角动量子数 $J = 0$) (以 cm^{-1} 为单位).

ν	$X^2\Sigma_g^+$		$2^2\Sigma_g^+$		$3^2\Sigma_g^+$		$1^2\Sigma_u^+$		$2^2\Sigma_u^+$		$3^2\Sigma_u^+$		$2^2\Pi_g$		$1^2\Pi_u$		$2^2\Pi_u$	
	B_ν	$D_\nu(10^{-7})$	B_ν	$D_\nu(10^{-8})$	B_ν	$D_\nu(10^{-9})$	B_ν	$D_\nu(10^{-7})$	B_ν	$D_\nu(10^{-8})$	B_ν	$D_\nu(10^{-9})$	B_ν	$D_\nu(10^{-9})$	B_ν	$D_\nu(10^{-7})$	B_ν	$D_\nu(10^{-9})$
0	0.11366	4.051	0.02672	4.021	0.00939	5.553	0.01291	1.542	0.00714	2.242	0.00327	6.839	0.00371	5.606	0.06357	3.973	0.01314	9.249
1	0.11304	4.048	0.02667	4.052	0.00938	5.605	0.01245	1.645	0.00704	2.296	0.00323	7.044	0.00368	5.655	0.06310	3.968	0.01277	5.231
2	0.11243	4.045	0.02662	4.082	0.00936	5.659	0.01198	1.761	0.00694	2.354	0.00319	7.260	0.00365	5.704	0.06262	3.965	0.01243	4.045
3	0.11181	4.042	0.02657	4.112	0.00935	5.713	0.01149	1.892	0.00684	2.414	0.00314	7.483	0.00363	5.752	0.06213	3.962	0.01214	3.626
4	0.11119	4.040	0.02652	4.143	0.00934	5.768	0.01100	2.033	0.00673	2.477	0.00310	7.724	0.00360	5.806	0.06165	3.960	0.01188	3.417
5	0.11058	4.037	0.02647	4.174	0.00933	5.825	0.01048	2.043	0.00662	2.542	0.00305	7.975	0.00357	5.859	0.06116	3.959	0.01166	3.281
6	0.10996	4.035	0.02642	4.205	0.00932	5.879	0.00991	0.415	0.00651	2.608	0.00301	8.232	0.00354	5.914	0.06066	3.958	0.01145	3.178
7	0.10935	4.032	0.02637	4.237	0.00930	5.938	0.00726	2.571	0.00640	2.677	0.00296	8.516	0.00351	5.968	0.06016	3.957	0.01126	3.095
8	0.10873	4.030	0.02632	4.267	0.00929	5.996	0.00672	2.771	0.00629	2.747	0.00291	8.799	0.00348	6.026	0.05966	3.956	0.01108	3.022
9	0.10812	4.028	0.02626	4.300	0.00928	6.054	0.00618	2.980	0.00618	2.818	0.00286	9.113	0.00345	6.083	0.05916	3.956	0.01092	2.959
10	0.10751	4.026	0.02621	4.332	0.00927	6.115	0.00565	3.198	0.00606	2.892	0.00281	9.430	0.00342	6.148	0.05865	3.954	0.01077	2.904
11	0.10690	4.025	0.02615	4.364	0.00925	6.175	0.00512	3.437	0.00594	2.963	0.00276	9.756	0.00339	6.203	0.05814	3.953	0.01062	2.852
12	0.10629	4.023	0.02609	4.396	0.00924	6.237	0.00461	3.692	0.00582	3.039	0.00270	1.012	0.00336	6.269	0.05762	3.951	0.01048	2.806
13	0.10568	4.022	0.02603	4.429	0.00923	6.299	0.00411	3.972	0.00571	3.114	0.00265	1.048	0.00333	6.332	0.05711	3.949	0.01035	2.764
14	0.10507	4.021	0.02597	4.461	0.00921	6.364	0.00363	4.271	0.00559	3.189	0.00260	1.087	0.00329	6.401	0.05659	3.947	0.01022	2.725
15	0.10446	4.020	0.02591	4.494	0.00920	6.428	0.00318	4.587	0.00546	3.267	0.00254	1.126	0.00326	6.466	0.05607	3.945	0.01010	2.690
16	0.10385	4.019	0.02585	4.527	0.00919	6.494	0.00276	4.911	0.00534	3.339	0.00249	1.168	0.00323	6.538	0.05555	3.943	0.00998	2.657
17	0.10324	4.019	0.02579	4.561	0.00917	6.563	0.00237	5.223	0.00522	3.419	0.00243	1.213	0.00320	6.605	0.05502	3.941	0.00987	2.627
18	0.10263	4.018	0.02572	4.594	0.00916	6.627	0.00199	5.468	0.00510	3.496	0.00237	1.256	0.00317	6.685	0.05449	3.939	0.00976	2.598
19	0.10202	4.018	0.02566	4.628	0.00914	6.697	0.00163	5.682	0.00498	3.571	0.00231	1.307	0.00313	6.746	0.05396	3.938	0.00966	2.573
20	0.10141	4.018	0.02559	4.661	0.00913	6.764	0.00130	5.963	0.00485	3.649	0.00225	1.356	0.00310	6.828	0.05343	3.936	0.00956	2.548

表8 $X^2\Sigma_g^+-5^2\Sigma_g^+, 1^2\Pi_u$ 和 $2^2\Pi_u$ 态振动能级间隔 (表中数据均以 cm^{-1} 为单位)
Table 8. Vibrational energy level spacings of the bound $X^2\Sigma_g^+-5^2\Sigma_g^+, 1^2\Pi_u$ and $2^2\Pi_u$ states (the data are in unit of cm^{-1}).

ν	$X^2\Sigma_g^+$		$2^2\Sigma_g^+$		$3^2\Sigma_g^+$		$4^2\Sigma_g^+$		$5^2\Sigma_g^+$		$1^2\Pi_u$		$2^2\Pi_u$	
	本文	理论 [15]	本文	理论 [15]	本文	理论 [15]	本文	理论 [15]	本文	理论 [15]	本文	理论 [15]	本文	理论 [15]
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	120.045	119.615	43.511	43.310	24.399	24.579	11.559	11.195	6.23	6.488	50.644	50.457	30.020	24.812
2	119.211	118.749	43.331	43.133	24.303	25.489	11.494	11.052	6.202	6.410	50.160	49.314	32.082	24.723
3	118.377	117.907	43.153	42.947	24.205	24.396	11.424	11.038	6.174	6.354	49.669	47.544	33.054	24.620
4	117.546	117.055	42.970	42.764	24.108	24.298	11.355	10.937	6.144	6.311	49.174	46.795	33.465	24.516
5	116.717	116.222	42.787	42.582	24.010	24.196	11.285	10.935	6.112	6.277	48.674	46.481	33.587	24.409
6	115.890	115.516	42.603	42.400	23.911	24.089	11.212	10.704	6.078	6.246	48.169	46.308	33.551	24.305
7	115.066	114.575	42.416	42.216	23.814	23.981	11.140	10.751	6.043	6.209	47.660	46.004	33.420	24.204
8	114.242	113.754	42.228	42.029	23.715	23.873	11.065	10.731	6.005	6.168	47.149	45.510	33.233	24.106
9	113.421	112.932	42.039	41.840	23.616	23.768	10.990	10.526	5.966	6.133	46.634	44.848	33.009	24.009
10	112.601	112.109	41.848	41.651	23.517	23.666	10.913	10.466	5.926	6.116	46.118	44.175	32.763	23.912
11	111.783	111.292	41.655	41.460	23.416	23.566	10.834	10.496	5.883	6.132	45.599	43.657	32.502	23.816
12	110.967	110.475	41.461	41.267	23.317	23.466	10.755	10.395	5.839	6.203	45.079	43.224	32.231	23.618
13	110.151	109.659	41.265	40.872	23.216	23.366	10.674	10.271	5.793	6.344	44.558	42.734	31.955	23.518
14	109.337	108.844	41.068	40.670	23.116	23.266	10.592	10.161	5.745		44.036	42.184	31.676	23.416
15	108.523	108.028	40.870	40.467	23.014	23.165	10.508	10.157	5.696		43.513	41.616	31.395	23.313
16	107.713	107.213	40.669	40.262	22.913	23.062	10.423	10.111	5.644		42.990	41.046	31.114	23.211
17	106.901	106.399	40.468	40.056	22.811	22.959	10.337	10.027	5.591		42.466	40.473	30.834	23.254
18	106.090	105.586	40.265	39.850	22.707	22.855	10.249	9.939	5.536		41.942	39.922	30.555	23.135
19	105.280	104.775	40.060	39.642	22.606	22.750	10.161	9.836	5.480		41.417	39.407	30.277	23.109
20	104.472	103.968	39.854	39.432	22.502	22.644	10.073	9.764	5.420		40.890	38.919	30.001	23.007
MAD ^{a)}	0.43%		0.69%		0.87%		9.56%		3.68%		4.14%		34.32%	

a) The mean absolute deviation (MAD) for each column.

3.3 跃迁偶极矩

最后, 给出了获得的部分激发态到基态跃迁的电偶极矩函数信息. 图7给出了低激发电子态 $2^2\Pi_u$ 与基态之间的跃迁矩随键长变化, 其中对于 $2^2\Pi_u$ 态, 只给出了 X 分量的跃迁矩. 随着 R 的增加, 跃迁矩逐渐趋于常数, 即反映出Na原子的能级跃迁; 其中, $2^2\Pi_u$ 的跃迁矩绝对值逐渐减小, 对应Na原子的 $2S-2D$ 跃迁, 而 $1^2\Pi_u$ 和 $3^2\Pi_u$ 的跃迁矩的极限情况与原子两个 $2P^o-2S$ 强跃迁对应. 在较小键长的范围内, 跃迁矩不为零且随着键长有较大变化, 会对如光缔合等动力学过程起重要作用.

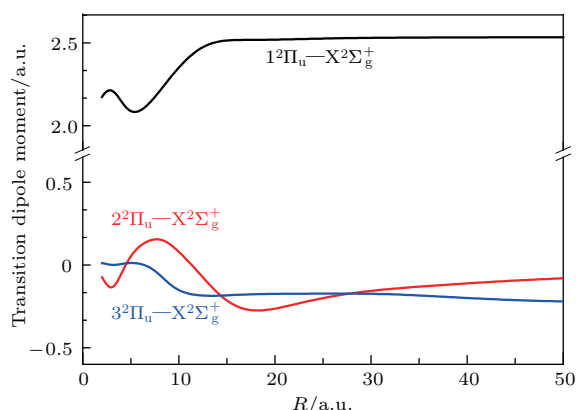


图7 低激发 $1^2\Pi_u-3^2\Pi_u$ 态到基态跃迁的电偶极矩

Fig. 7. The transition dipole moments functions between the low-lying $2^2\Pi_u$ states and the ground state.

4 结 论

本文通过多组态相互作用方法结合有效芯势和芯极化势对 Na_2^+ 分子收敛于最低9个解离限Na ($3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 4f, 5p$)+ Na^+ 的36个电子态势能曲线进行了研究, 计算核间距范围为 $R = 2.0-100.0$ a.u.. 基于获得的束缚态势能曲线, 给出了高精度的光谱常数、振动能级结构、振-转光谱常数, 其数值与已有的实验和理论结果相比均符合较好. 我们认为 $5^2\Sigma_g^+-7^2\Sigma_g^+, 3^2\Sigma_u^+-7^2\Sigma_u^+, 2^2\Pi_g, 4^2\Pi_g, 1^2\Delta_u$ 和 $2^2\Delta_u$ 态是束缚的, 从而支持Berriche^[15]的观点, 本文与Berriche^[15]的结果相比还多获得了10个电子态, 即 $8^2\Sigma_{g,u}^+-9^2\Sigma_{g,u}^+, 5^2\Pi_{g,u}-7^2\Pi_{g,u}, 3^2\Delta_{g,u}$ 态. 然而本文结论和Berriche的观点也存在分歧: 本文研究结果显示 $4^2\Pi_{g,u}, 1^2\Delta_g$ 是束缚态, $1^2\Delta_u, 3^2\Delta_u$ 态是排斥态, 而Berriche的研究结果则刚好相反. 因此, 还需要相关实验和理论做进一步验证.

同时, 为说明相邻具有相同对称性的电子态之间存在强相互作用, 我们还给出了避免交叉点的位置分布. 最后, 给出了几个低激发态跃迁偶极矩信息. 本文计算的光谱数据可为光缔合和离子原子碰撞等动力学过程的研究提供参考.

参考文献

- [1] Magnier S, Persico M, Rahman N 1997 *Chem. Phys. Lett.* **279** 361
- [2] Magnier S, Persico M, Rahman N 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 10691
- [3] Magnier S, Persico M, Rahman N 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2159
- [4] Bewicz A, Musial M, Kucharski S A 2017 *Mol. Phys.* **115** 2649
- [5] Berriche H 2013 *Int. J. Quantum Chem.* **113** 2405
- [6] Patil S H, Tang K T 2000 *J. Phys. Chem.* **113** 676
- [7] Magnier S, Masnou-Seeuws F 1996 *Mol. Phys.* **89** 711
- [8] Henriot A 1985 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18** 3085
- [9] Müller W, Meyer W 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 3311
- [10] Bähring A, Hertel I V, Meyer E, Meyer W, Spies N, Schmidt H 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17** 2859
- [11] Henriot A, Masnou-Seeuws F 1983 *Chem. Phys. Lett.* **101** 535
- [12] Fuentealba P, Preuss H, Stoll H, von Szentpály L 1982 *Chem. Phys. Lett.* **89** 418
- [13] Bardsley J N, Junker B R, Norcross D W 1976 *Chem. Phys. Lett.* **37** 502
- [14] Cerjan C J, Docken K K, Dalgarno A 1976 *Chem. Phys. Lett.* **38** 401
- [15] Berriche H 2013 *Int. J. Quantum Chem.* **113** 2405
- [16] Werner H J, Knowles P, Knizia G, Manby F R, Schütz M, Celani P, Korona T, Lindh R, Mitrushenkov A, Rauhut G 2010 *Molpro Version 2010.1: A Package of ab initio Programs*
- [17] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schütz M 2012 *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2** 242
- [18] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [19] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [20] LeRoy R J 2007 *LEVEL 8.0: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels*, Chemical Physics: Research Report CP-663 (Ontario, Canada: University of Waterloo).
- [21] NIST Chemistry WebBook 2018 <https://webbook.nist.gov/chemistry/> [2018-9-10]
- [22] Bordas C, Broyer M, Vialle J L 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 4030
- [23] Bordas C, Labastie P, Chevalerey J, Broyer M 1989 *Chem. Phys.* **129** 21
- [24] Magnier S, Aubert-Frécon M 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 165
- [25] Spiegelmann F, Pavolini D 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 4954
- [26] Partridge H, Bauschlicher C W 1992 *Theor. Chim. Acta* **83** 201

Theoretical study on potential curves and spectroscopic constants of low-lying electronic states of Na_2^+ cation*

Wei Chang-Li^{1)†} Liao Hao¹⁾ Luo Tai-Sheng¹⁾ Ren Yin-Shuan¹⁾ Yan Bing^{2)‡}

1) (School of Physics and Electronics, Qiannan Normal University for Nationalities, Duyun 558000, China)

2) (Jilin Provincial Key Laboratory of Applied Atomic and Molecular Spectroscopy (Jilin University), Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 11 September 2018; revised manuscript received 27 October 2018)

Abstract

In this paper, high-level *ab initio* calculations by using multi-configuration self-consistent field method with atomic effective core potential, polarization potential, and uncontracted Gaussian basis function, are performed to compute the potential energy curves of a total of 36 low-lying Λ -S states with $\Sigma_{g,u}$, $\Pi_{g,u}$, $\Delta_{g,u}$ symmetries of Na_2^+ cation associated with the lowest 9 dissociation limits Na (3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 4f, 5p)+ Na^+ . On the basis of the potential energy curves, the spectroscopic constants (T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e , D_e) of the bound states are determined, which are in good agreement with the existing available experimental and theoretical values. Our results indicate that $5^2\Sigma_g^+-7^2\Sigma_g^+$, $3^2\Sigma_u^+-7^2\Sigma_u^+$, $2^2\Pi_g$, $4^2\Pi_g$, $1^2\Delta_u$ and $2^2\Delta_u$ states are repulsive, which supports Berriche's results, and we report 10 electron states for the first time, that is, $8^2\Sigma_{g,u}^+-9^2\Sigma_{g,u}^+$, $5^2\Pi_{g,u}-7^2\Pi_{g,u}$ and $3^2\Delta_{g,u}$. The vibrational-rotational spectroscopic constants and lowest vibrational-rotational energy levels ($\nu = 0-20$) of the bound states are also presented. Moreover, in order to illustrate the strong state interactions of adjacent states with same symmetry, the information about the avoided crossing points is shown in detail. Finally, the transition dipole moments from a few low-lying excited states ($1^2\Pi_u-3^2\Pi_u$) to the ground state $X^2\Sigma_g^+$ are computed. Therefore, it is expected that our computational results in the present calculations are significant for the molecular spectroscopy, ion-atom interaction and molecular cold collision fields.

Keywords: Na_2^+ , multi-configuration self-consistent field method, spectroscopic constant

PACS: 31.15.A-, 31.15.vn, 31.50.Bc, 31.50.Df

DOI: 10.7498/aps.67.20181690

* Project supported by the Talent Introduction Foundation of Qiannan Normal University of Nationalities, China (Grant No. qnsyrc201619), the Natural Science Foundation of Guizhou Provincial Education Department for Young Talents, China (Grant No. Qian Education Contract KY[2017]339), the Natural Science Foundation of Guizhou Provincial Education Department for Young Talents, China (Grant No. Qian Education Contract KY[2016]315), the University Innovation Team of Guizhou, China (Grant No. Qian Education Contract [2013]29), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574114).

† Corresponding author. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: weicl11@163.com