卤素双原子分子部分电子态的完全振动能谱和离解能

渠双双 孙卫国* 王宇杰 樊群超

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

摘要: 用代数方法(AM)可以获得双原子分子包含最高振动能级在内的所有高阶振动能级的完全振动能谱; 基于 Leroy 和 Bernstein 的能级表达式, 研究了卤族元素双原子分子 $\text{Cl}_2\text{-A}'^3\Pi(2_u)$ 、 $\text{Br}_2\text{-X}^1\Sigma_g^+$ 和 $\text{I}_2\text{-O}_u^+$ 电子态的完全振动能谱和离解能, 得到的理论结果与实验符合得很好。

关键词: 代数方法; 振动能级; 离解能; 卤素分子; 双原子分子

中图分类号: O641

Full Vibrational Energy Spectra and Dissociation Energies for Some Electronic States of Diatomic Halogen Molecules

QU Shuang-Shuang SUN Wei-Guo* WANG Yu-Jie FAN Qun-Chao

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China)

Abstract: The algebraic method (AM) and a new formula for dissociation energy were used to study full vibrational energies $\{E_v^{\text{AM}}\}$ and dissociation energies D_e^{AM} of three electronic states $\text{Cl}_2\text{-A}'^3\Pi(2_u)$, $\text{Br}_2\text{-X}^1\Sigma_g^+$, and $\text{I}_2\text{-O}_u^+$ of diatomic halogen molecules. The obtained results are in agreement with known experimental data.

Key Words: Algebraic Method; Vibrational energy; Dissociation energy; Halogen molecule; Diatomic molecule

双原子分子的振动能谱和离解能在原子分子物理、化学物理以及天体物理等学科领域都是很重要的物理量。分子的振动能级, 尤其是高阶的振动能级, 对分子的长程相互作用^[1]、分子反应动力学、光散射的精确研究^[2]有着很重要的作用; 分子的离解能对分子势能函数、分子光谱和过冷原子间的碰撞物理研究尤为重要^[3]。另外卤素双原子分子可以作为可见激光光源, 所以在振动能谱的研究中, 卤素双原子分子的光谱早已成为理论和实验研究的对象并引起越来越广泛的关注^[4–20]。

早在1922年, Angerer^[5]就研究了 Cl_2 分子的强发射光谱; 1926年, Kuhn^[6]首次研究了 Br_2 分子可见光部分的光谱, Brown^[7,8]在20世纪30年代初研究获得了 Br_2 分子低阶部分的振动能级。进入70年代之后,

越来越多的学者投入卤素双原子分子光谱的研究工作中, Coxon等^[9–12]对 Br_2 分子的 $B^3\Pi(0_u^+)$ - $X^1\Sigma_g^+$ 的发射光谱、 $X^1\Sigma_g^+$ 和 $B^3\Pi(0_u^+)$ 电子态的振动常数以及能谱做了大量的研究, 但是仅仅给出了 $X^1\Sigma_g^+$ 电子态 $0 \leq v \leq 10$ 的低阶振动能级, 无法彻底地解释 Br_2 分子在真空紫外区域的光谱^[9]; 2000年 Focsa等^[14]利用激光诱导荧光光谱技术(LIFS, laser induced fluorescence spectroscopy)研究 Br_2 分子 $B^3\Pi(0_u^+)$ - $X^1\Sigma_g^+$ 的发射光谱并获得了 $X^1\Sigma_g^+$ 较高阶部分的振动能级。 Cl_2 分子和 I_2 分子的高阶激发电子态的发射光谱在紫外和真空紫外区域, 且在惰性气体卤化物的激光器中起着很重要的作用^[13,17,18], Yoshikawa等^[19]通过 LIFS 方法研究 Cl_2 分子的 $D'2_g(^3P_2)$ - $A'^3\Pi(2_u)$ 发射光谱而得到了 $A'^3\Pi(2_u)$ 电子态的部分振动能级; Sjödin^[20]用光学三谐振腔和谐

Received: July 4, 2008; Revised: September 26, 2008; Published on Web: November 11, 2008.

*Corresponding author. Email: weiguosun@x263.net; Tel: +8628-85408426.

国家自然科学基金(10774105)和教育部科学基金资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

振电离化技术(OTR/RI-optical triple resonance together with resonance ionization) 研究发现了 I_2 分子的一个新的高激发 $6s$ 里德堡电子态 0_u^+ 并测得其部分振动能级. 综上所述, 由于实验条件和设备的限制, 实验上还难以给出 $Cl_2-A'^3\Pi(2_u)$, $Br_2-X^1\Sigma_g^+$ 和 $I_2-0_u^+$ 电子态的高阶振动激发能级, 尤其是对于化学反应碰撞极为重要的、在分子离解极限附近的那些振动激发能级, 所以很有必要通过理论的方法获得这些电子态的完全振动能谱, 从而进一步研究它们的内部物理性质并为其物理研究提供可靠的理论数据.

Sun等建立的代数方法^[21,22](algebraic method, AM)能够利用实验得到的较低阶振动能级获得包括最高振动能级在内的所有高阶振动能级的完全振动能谱; 另外, 在对双原子分子离解能的理论研究中, 在 LeRoy 和 Bernstein^[23]的理论工作基础上孙卫国^[24-26]等建立了离解能的新解析公式, 仅仅利用某分子电子态的三个最高振动能级来计算分子离解能 D_e 便可获得精确的理论结果. 本文利用 AM 方法和离解能新公式研究了上述三个卤族元素双原子分子电子态的完全振动能谱和离解能 D_e .

1 代数方法

对于稳定的双原子分子体系, Sun 等应用二阶微扰理论导出了非相对论下核运动的振动能级解析表达式^[21]

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

其中 E_v 表示双原子分子的振动能级, ω_0 , $(\omega_e + \omega_{e0})$, $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, ... 是分子的振动常数, v 表示振动量子数. 将(1)式与 Herzberg 的经验振动能级式^[1]相比较可知, 只有 ω_0 和 ω_{e0} 是新加的小量, 其中 ω_0 对应 $(v + \frac{1}{2})$ 的零

次幂, ω_{e0} 是一阶谐振常数 ω_e 的修正项, 对应 $(v + \frac{1}{2})$ 的一次幂, 它们虽然都是小量, 但对双原子分子的高阶振转能级却有不可忽略的贡献. 与 Dunham 能级表达式^[1]相比有

$$Y_{00} = \omega_0; Y_{10} = (\omega_e + \omega_{e0}); Y_{20} = -\omega_e x_e; Y_{30} = \omega_e y_e; Y_{40} = \omega_e z_e; Y_{50} = \omega_e t_e; Y_{60} = \omega_e s_e; Y_{70} = \omega_e r_e \quad (2)$$

AM 方法把(1)式改写成矩阵形式:

$$\mathbf{E} = \mathbf{A}\mathbf{X} \quad (3)$$

其中 $\mathbf{A}$ 为 8×8 的系数矩阵, 矩阵元的形式为 $A_{vk} = (v + \frac{1}{2})^k$, $k = 0, 1, 2, 3, \dots, 7$. $\mathbf{X}$ 是振动光谱常数组成的

的列矩阵, $\mathbf{E}$ 是振动能级组成的列矩阵, 分别为:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \omega_0 \\ \omega_e' \\ -\omega_e x_e \\ \vdots \\ \omega_e r_e \end{pmatrix}, \mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_v \\ E_{v+1} \\ E_{v+2} \\ \vdots \\ E_{v+7} \end{pmatrix}, \quad (v=0, 1, 2, \dots)$$

其中在 $\mathbf{X}$ 列矩阵中 $\omega_e' = \omega_e + \omega_{e0}$. 对于绝大多数双原子分子的稳定电子态, 实验上只能获得较低阶部分的振动能级, 从实验能谱中任意挑出 8 个能级代入(3)式, 利用标准的代数方法求解矩阵方程(3)式, 而不使用任何数学近似和物理模型, 即可得一组振动光谱常数; 再把这组光谱常数代入(1)式, 可得到相对应的 AM 完全振动能谱. 当所选的实验能级有 N 个时, 就会有 C_N^8 组选法, 对应的振动能谱也就有 C_N^8 组, 其中总能找出一组振动能谱能最好地满足下列物理判据:

$$\left. \frac{dE_v}{dv} \right|_{v=v_{\max}} = 0 \quad (4)$$

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

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

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

$$E_{v_{\max}} < D_e^{\text{cal}} < D_e^{\text{expt}} \quad (8)$$

表 1 部分卤族元素双原子分子电子态的振动光谱常数

Table 1 Vibrational spectroscopic constants of some diatomic halogen electronic states

Electronic state		ω_0	ω_{e0}	ω_e'	$\omega_e x_e$	$10^2 \omega_e y_e$	$10^3 \omega_e z_e$	$10^4 \omega_e t_e$	$10^5 \omega_e s_e$	$10^6 \omega_e r_e$
$Cl_2-A'^3\Pi(2_u)$	AM	0.4047	-0.5697	255.3453	4.1737	-16.2120	17.2147	-14.0051	5.4427	-73.578
	Ref.[13]			255.9158	4.4657	-8.7(23)	6.3(35)	-4.9(26)	1.43(69)	
$Br_2-X^1\Sigma_g^+$	AM	-0.0068	-0.0005	325.3140	1.0786	-0.2018	-0.0140	-0.0022	-0.00007	-0.0004
	Ref.[4]			325.3142	1.0787	-0.1994	-0.0162	-0.0011	-0.00035	
$I_2-0_u^+$	AM	0.0336	0.0715	34.0080	0.5504	-0.2288	0.6015	-0.2626	0.0546	-0.4218
	Ref.[14]			34.0800	0.5870	0.4570				

AM values: $\omega_e' = \omega_e + \omega_{e0}$; literature values: $\omega_e' = \omega_e$; unit in cm^{-1}

表 2 部分卤族元素双原子分子电子态的振动能谱和离解能
**Table 2 Vibrational energies and dissociation energies of some diatomic halogen
 electronic states**

ν	$\text{Cl}_2^+ A'^3\Pi(2_u)$			$\text{Br}_2^+ X'^1\Sigma_g^+$			ν	$\text{Br}_2^+ X'^1\Sigma_g^+$		
	$E_{\nu}^{\text{expt}} [13]$	E_{ν}^{AM}	E_{ν}^{theo}	$E_{\nu}^{\text{expt}} [4]$	E_{ν}^{AM}	E_{ν}^{theo}		$E_{\nu}^{\text{expt}} [4]$	E_{ν}^{AM}	E_{ν}^{theo}
0	126.8310	127.0148	126.8310	162.3803	162.3803	162.3872	46	12458.4596	12459.0659	
1	373.5620	373.5620	373.5600	485.5306	485.5305	485.5375	47	12654.7447	12655.5172	
2	610.7260	610.6982	610.7188	806.5050	806.5050	806.5119	48	12847.0553	12848.0310	
3	837.9940	837.9783	837.9788	1125.2909	1125.2909	1125.2978	49	13035.2923	13036.5148	
4	1055.0720	1055.0684	1055.0499	1441.8750	1441.8750	1441.8819	50	13219.3520	13220.8720	
5	1261.6770	1261.6770	1261.6521	1756.2437	1756.2436	1756.2506	51	13399.1253	13401.0019	
6	1457.5140	1457.5140	1457.4978	2068.3828	2068.3827	2068.3897	52	13574.4980	13576.7996	
7	1642.2710	1642.2710	1642.2848	2378.2777	2378.2776	2378.2846	53	13745.3503	13748.1556	
8	1815.6210	1815.6210	1815.6988	2685.9132	2685.9131	2685.9202	54	13911.5565	13914.9560	
9	1977.2330	1977.2330	1977.4269	2991.2737	2991.2735	2991.2807	55	14072.9850	14077.0820	
10	2126.7980	2126.7980	2127.1814	3294.3429	3294.3427	3294.3499	56	14229.4979	14234.4101	
11	2264.0590	2264.0627	2264.7334	3595.1037	3595.1035	3595.1107	57	14380.9507	14386.8116	
12	2388.8560	2388.8670	2389.9577	3893.5386	3893.5384	3893.5457	58	14527.1922	14534.1528	
13	2501.1820	2501.1820	2502.8869	4189.6294	4189.6292	4189.6364	59	14668.0640	14676.2944	
14	2601.2420	2601.1445	2603.7768	4483.3568	4483.3567	4483.3638	60	14803.4002	14813.0920	
15	2689.5320	2689.0840	2693.1819	4774.7011	4774.7010	4774.7082	61	14933.0274	14944.3953	
16		2765.5393	2772.0407	5063.6415	5063.6415	5063.6486	62	15056.7640	15070.0480	
17		2831.2600	2841.7720	5350.1565	5350.1565	5350.1636	63	15174.4203	15189.8881	
18		2887.1905	2904.3815	5634.2235	5634.2235	5634.2306	64	15285.7979	15303.7474	
19		2934.4310	2962.5783	5915.8189	5915.8189	5915.8261	65	15390.6894	15411.4512	
20		2974.1735	3019.9020	6194.9181	6194.9181	6194.9253	66	15488.8780	15512.8185	
21		3007.6083	3080.8604	6471.4954	6471.4953	6471.5026	67	15580.1373	15607.6613	
22		3035.7970	3151.0771	6745.5237	6745.5236	6745.5309	68	15664.2309	15695.7852	
23		3059.5090	3237.4496	7016.9750	7016.9749	7016.9822	69	15740.9120	15776.9882	
24		3079.0175	3348.3180	7285.8196	7285.8194	7285.8267	70	15809.9230	15851.0615	
25		3093.8510	3493.6439	7552.0265	7552.0265	7552.0337	71	15870.9952	15917.7886	
26		3102.4970	3685.1990	7815.5635	7815.5635	7815.5707	72	15923.8481	15976.9456	
27			3936.7653	8076.3966	8076.3966	8076.4038	73	15968.1895	16028.3006	
28			4264.3449	8334.4900	8334.4901	8334.4972	74	16003.7145	16071.6138	
29			4686.3797	8589.8067	8589.8067	8589.8139	75	16030.1056	16106.6371	
30			5223.9825		8842.3071	8842.3146	76	16047.0320	16133.1142	
31			5901.1777		9091.9502	9091.9584	77	16054.1489	16150.7799	
32			6745.1525		9338.6929	9338.7024	78		16159.3605	
33			7786.5188		9582.4896	9582.5016				
34			9059.5846		9823.2930	9823.3087				
35			10602.6370		10061.0529	10061.0745				
36			12458.2342		10295.7168	10295.7470				
37			14673.5089		10527.2297	10527.2722				
38			17300.4815		10755.5336	10755.5931				
39			20396.3836		10980.5677	10980.6505				
40			24023.9923		11202.2680	11202.3820				
41			28251.9747		11420.5676	11420.7226				
42			33155.2419		11635.3959	11635.6041				
43			38815.3150		11846.6789	11846.9554				
44			...		12054.3389	12054.7019				
45			not converge		12258.2944	12258.7659				
$\Delta E_{\nu_{\text{max}}-\nu_{\text{max}}-1}$	88.29	8.6460						255.3167	7.1169	8.5806
D_e^{AM}		3107.5365							16057.1413	16163.5283
D_e^{expt}	3110.00							16057.16		
$\Delta D_e(\%)$		0.0792							0.00012	-0.6554
E_{cmr}		0.2849							0.0026	-12.3964

to be continued

Continued Table 2

ν	$I_2-0_u^+$			ν	$I_2-0_u^+$		
	$E_v^{\text{expt}} [20]$	E_v^{AM}	E_v^{theo}		$E_v^{\text{expt}} [20]$	E_v^{AM}	E_v^{theo}
0	16.9000	16.9000	16.8938	41		747.4609	729.9926
1	49.8000	49.8030	49.8147	42		759.0189	738.9502
2	81.6000	81.6000	81.6027	43		770.5013	747.8991
3	112.3000	112.3000	112.2852	44		781.7835	756.8668
4	141.9000	141.9199	141.8897	45		792.6987	765.8807
5	170.4000	170.4821	170.4436	46		803.0310	774.9682
6	198.0000	198.0133	197.9743	47		812.5089	784.1568
7	224.5000	224.5425	224.5092	48		820.7978	793.4737
8	250.1000	250.1000	250.0758	49		827.4912	802.9466
9	274.7000	274.7166	274.7015	50		832.1027	812.6027
10	298.4000	298.4228	298.4136	51		834.0561	822.4696
11	321.2000	321.2483	321.2397	52			832.5746
12	343.2000	343.2218	343.2071	53			842.9451
13	364.4000	364.3708	364.3432	54			853.6086
14	384.7000	384.7217	384.6755	55			864.5925
15	404.3000	404.3000	404.2314	56			875.9242
16	423.1000	423.1303	423.0383	57			887.6311
17	441.2000	441.2370	441.1236	58			899.7407
18	458.6000	458.6446	458.5148	59			912.2804
19	475.3000	475.3779	475.2393	60			925.2775
20	491.4000	491.4630	491.3244	61			938.7596
21	506.9000	506.9273	506.7977	62			952.7539
22	521.8000	521.8000	521.6864	63			967.2881
23	536.1000	536.1129	536.0182	64			982.3894
24	549.9000	549.9005	549.8203	65			998.0853
25	563.2000	563.2000	563.1202	66			1014.4032
26	576.1000	576.0520	575.9453	67			1031.3705
27	588.5000	588.5000	588.3230	68			1049.0147
28		600.5908	600.2808	69			1067.3631
29		612.3738	611.8460	70			1086.4433
30		623.9006	623.0462	71			1106.2825
31		635.2246	633.9086	72			1126.9083
32		646.3996	644.4608	73			1148.3480
33		657.4791	654.7302	74			1170.6291
34		668.5144	664.7441	75			1193.7790
35		679.5532	674.5300	76			1217.8251
36		690.6374	684.1153	77			1242.7949
37		701.8005	693.5274	...			...
38		713.0653	702.7938	...			not converge
39		724.4401	711.9418				
40		735.9156	720.9990				
$\Delta E_{v_{\text{max}}-1}$					12.40	1.96	
D_c^{cal}						834.89	
D_c^{expt}					835.00		
$\Delta D_c(\%)$						0.0128	
E_{error}						0.0544	

Energies are in cm^{-1} ; E_v^{expt} : experimental energies, E_v^{AM} and E_v^{theo} : vibrational energies using the AM and the literature spectroscopic constant,

$\Delta E_{v_{\text{max}}-1}=E_{v_{\text{max}}}-E_{v_{\text{max}}-1}$, D_c^{expt} : experimental dissociation energy, D_c^{cal} : theoretical dissociation energy obtained using Eq.(8),

$$\Delta D_c(\%)=100\times(D_c^{\text{expt}}-D_c^{\text{cal}})/D_c^{\text{expt}}, E_{\text{error}}=(D_c^{\text{expt}}-D_c^{\text{cal}})/\Delta E_{v_{\text{max}}-1}$$

$$D_e^{\text{cal}} \cong E_{v_{\text{max}}} + \frac{\Delta E_{v_{\text{max}}, v_{\text{max}}-1}^2}{\Delta E_{v_{\text{max}}, v_{\text{max}}-2} - \Delta E_{v_{\text{max}}, v_{\text{max}}-1}} \quad (9)$$

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

则这组振动能谱就是利用 AM 方法^[21,22]计算得到的精确的完全振动能谱, 因为计算这组能谱所用到的实验振动能级包含了几乎所有重要的量子效应和振动信息; 另外, 由于在求解振动光谱常数的过程中没有利用任何数学近似和物理模型, 所以这组能谱所对应的光谱常数是该分子体系正确振动光谱常数集合中的一组最佳物理表象. 上述判据公式中(9)式是 Sun 等在 LeRoy 和 Bernstein^[23]研究离解能的理论基础上进一步推导出的计算离解能的新公式^[22]. 从(9)式可以看出, 对于稳定的双原子分子电子态, 如果知道其在离解极限附近的三个最高振动能级($E_{v_{\text{max}}}$, $E_{v_{\text{max}}-1}$ 和 $E_{v_{\text{max}}-2}$), 则可以根据(9)式来精确地计算理论离解能 D_e^{cal} .

2 数据分析与讨论

应用 AM 方法^[21,22]研究了 Cl_2 分子的 $A'^3\Pi(2_u)$, Br_2 分子的 $X^1\Sigma_g^+$ 以及 I_2 的 0_u^+ 电子态的振动光谱常数和完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$, 并根据 AM 方法获得的完全振动能谱的最后三个能级($E_{v_{\text{max}}}$, $E_{v_{\text{max}}-1}$ 和 $E_{v_{\text{max}}-2}$), 计算了理论离解能, 结果分别列于表 1 和表 2.

表 1 列出了上述各电子态实验上给出的和 AM 方法计算得到的光谱常数, 其中在 AM 方法中, 光谱常数 $\omega_e' = \omega_e + \omega_e 0$; 而在文献中, $\omega_e' = \omega_e$. 经比较分析可知,

AM 方法得到的振动光谱常数在低阶与实验拟合得到的常数符合得很好. 谐振常数 ω_e' 与实验拟合值之间的差值最小的仅为 0.0002 cm^{-1} ($\text{Br}_2-X^1\Sigma_g^+$); 振动常数 $\omega_e x_e$ 与实验拟合值符合得也相当好, 差值最小的仅为 0.0001 cm^{-1} ($\text{Br}_2-X^1\Sigma_g^+$), 几乎相等; AM 方法计算得到的与实验拟合出的高阶振动光谱常数稍有差异.

表 2 列出了上述各电子态实验上给出的振动能级子集合 $\{E_v^{\text{expt}}\}$, AM 方法计算的完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$, 利用文献上给出的光谱常数代入(1)式所得到的理论振动能谱 $\{E_v^{\text{theo}}\}$ 以及利用离解能新公式(9)式得到的理论离解能(D_e^{cal})和比较能谱精度的一系列判据($\Delta E_{v_{\text{max}}-1}$, $\Delta D_e\%$ 和 E_{error}). 从表 2 可以看出, AM 方法不仅可以很好地重复实验振动能级, 更重要的是能够给出实验上难以测得的包含最高振动能级在内的所有高阶振动能级. 以 Br_2 的 $X^1\Sigma_g^+$ 电子态为例, 实验^[4]仅仅获得了 30 个振动能级, 最高振动能级为 $E_{v=29} = 8589.8067 \text{ cm}^{-1}$, 与实验离解能($D_e = 16057.16 \text{ cm}^{-1}$)相差 $7467.3533 \text{ cm}^{-1}$; 而通过 AM 方法就可以获得 78 个能级, 最高振动能级为 $E_{v=77} = 16054.1489 \text{ cm}^{-1}$, 与实验离解能符合得很好, 仅相差 3.0111 cm^{-1} ; 用文献给出的振动常数代入(1)式得到 79 个振动能级 $\{E_v^{\text{theo}}\}$, 但是当 $v=74$ 时, 其振动能级已经超过了实验离解能, 这说明实验能级拟合出的振动常数有一定的误差. 对于 Cl_2 的 $A'^3\Pi(2_u)$ 和 I_2 的 0_u^+ 电子态, 把文献给出的振动常数代入(1)式获得的理论振动能谱 $\{E_v^{\text{theo}}\}$, 在低阶部分和实验振动能级符合得还比较好, 然而随着

图 1 $\text{Cl}_2-A'^3\Pi(2_u)$ 电子态的实验振动能级 $\{E_v^{\text{expt}}\}$ 、AM 振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ 和理论振动能谱 $\{E_v^{\text{theo}}\}$

Fig.1 The experimental vibrational energy spectra $\{E_v^{\text{expt}}\}$, AM and theoretical vibrational energy spectra $\{E_v^{\text{AM}}\}$, $\{E_v^{\text{theo}}\}$ of $\text{Cl}_2-A'^3\Pi(2_u)$ state

振动量子数的增大而持续不断增大,最后没有收敛,这与双原子分子振动能谱的物理意义相违背.以 Cl_2 的 $A'^3\Pi(2_u)$ 电子态为例,图1中画出了该电子态实验上给出的振动能级子集合 $\{E_v^{\text{expt}}\}$,AM方法计算的完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ 以及利用文献中给出的光谱常数代入(1)式所得到的理论振动能谱 $\{E_v^{\text{theo}}\}$;为了将AM完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ 与理论振动能谱 $\{E_v^{\text{theo}}\}$ 更加清晰地进行比较,内插图画出了它们的高阶振动能谱.从图中可以看出,AM完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ 与理论振动能谱 $\{E_v^{\text{theo}}\}$ 在低阶振动能级部分均与实验拟合值符合得非常好,随着振动量子数的增大,AM完全振动能谱 $\{E_v^{\text{AM}}\}$ 逐渐收敛于离解能;但是理论振动能级 E_v^{theo} 却无限制地增大,远远超过了实验离解能并且不收敛,这显然是错误的.这一方面是因为文献仅给出了低阶的振动常数,而没有高阶振动部分,但高阶振动常数对高阶振动能级起着很重要的作用;另一方面可能因为文献给出的振动常数有一定的误差.

把AM完全振动能谱的最后三个能级($E_{v_{\text{max}}}$, $E_{v_{\text{max}}-1}$ 和 $E_{v_{\text{max}}-2}$)代入计算离解能的新公式(9)式得到的理论离解能与实验值非常接近,相差最小的为 0.0187 cm^{-1} ($\text{Br}_2\text{-X}^1\Sigma_g^+$),误差仅为 0.00012% ;相差最大的也不到 3 cm^{-1} ($\text{Cl}_2\text{-A}'^3\Pi(2_u)$),误差为 0.0792% . E_{error} 是判断理论离解能正确与否的经验判据(通常情况下 $0 < E_{\text{error}} \leq 1$),从表2可以看出,由理论离解能的新公式(9)式算得的AM结果是正确的,这也进一步证实了AM方法是精确计算双原子分子完全振动能谱的一种可靠的物理新方法.

3 结 论

本研究中采用的AM方法是利用代数方法严格地求解矩阵方程,没有使用任何物理模型和数学近似,有效地利用了精确的实验数据并避开了量子计算所包含的物理近似,不仅能够很好地重复实验给出的振动能级,还能得到实验上难以测得的包含最高振动能级在内的所有高阶振动能级;另外,求解离解能的新公式利用三个正确的最高振动能级来精确地计算双原子分子的理论离解能,所得的理论结果与实验符合得很好.本文应用AM方法和计

算分子离解能的新公式对 $\text{Cl}_2\text{-A}'^3\Pi(2_u)$, $\text{Br}_2\text{-X}^1\Sigma_g^+$ 和 $\text{I}_2\text{-O}^+$ 三个卤素双原子分子电子态进行了研究,获得了它们最好的振动完全能谱和理论离解能.

References

- Herzeberg, G. Molecular spectra and molecular structure I. Trans. Wang, D. C. Beijing: Science Press, 1983: 307–393 [分子光谱与分子结构(第一卷)——双原子分子光谱. 王鼎昌译. 北京: 科学出版社, 1983: 307–393]
- Morrison, M. A.; Sun, W. G. Computational methods for electron-molecule collisions. New York: Plenum, 1995: 131–135
- Jones, K. M.; Maleki, S.; Bize, S.; Lett, P. D.; Williams, C. J.; Richling, H.; Knockel, H.; Tiemann, E.; Wang, H.; Gould, P. L.; Stwalley, W. C. *Phys. Rev. A*, **1996**, *54*(2): R1006
- Focsa, C.; Li, H.; Bernath, P. F. *J. Mol. Spectrosc.*, **2000**, *200*: 104
- Angerer, E. V. Z. *Physics*, **1922**, *11*: 167
- Kuhn, H. Z. *Physics*, **1926**, *39*: 77
- Brown, W. G. *Phys. Rev.*, **1931**, *38*: 1179
- Brown, W. G. *Phys. Rev.*, **1932**, *39*: 777
- Coxon, J. A. *J. Mol. Spectrosc.*, **1971**, *37*: 39
- Coxon, J. A.; Quant. *J. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **1971**, *11*: 443
- Coxon, J. A.; Quant. *J. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **1972**, *12*: 639
- Barrow, R. F.; Clark, T. C.; Coxon, J. A.; Yee, K. K. *J. Mol. Spectrosc.*, **1974**, *51*: 428
- Ishiwata, T.; Fujiwara, I. *J. Chem. Phys.*, **1977**, *79*: 4779
- Koffend, J. B.; Wodarczyk, F. J.; Bacis, R.; Field, R. W. *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*: 478
- Ishiwata, T.; Si, J. H.; Obi, K. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*(8): 5678
- Franklin, R. E.; Holmberg, C. D.; Reynolds, J. R.; Perram, G. P. *J. Mol. Spectrosc.*, **1997**, *184*: 273
- Jóhannesson, G. H.; Wang, H. S.; Kvaran, Á. *J. Mol. Spectrosc.*, **1996**, *179*: 334
- Sjödin, A. M.; Ridley, T.; Lawley, K. P.; Donovan, R. J. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *416*: 64
- Yoshikawa, T.; Sumiyoshi, Y.; Endo, Y. *J. Mol. Spectrosc.*, **2007**, *241*: 230
- Sjödin, A. M.; Ridley, T.; Lawley, K. P.; Donovan, R. J. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *412*: 110
- Sun, W. G.; Hou, S. L.; Feng, H.; Ren, W. Y. *J. Mol. Spectrosc.*, **2002**, *215*: 93
- Sun, W. G.; Ren, W. Y.; Hou, S. L.; Feng, H. *Mol. Phys.*, **2005**, *103*(17): 2335
- LeRoy, R. J.; Bernstein, R. B. *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*(8): 3869
- Hou, S. L.; Sun, W. G. *Sci. China Ser. B*, **2003**, *33*(1): 89 [侯世林, 孙卫国. 中国科学 B 辑, **2003**, *33*(1): 89]
- Ren, W. Y.; Sun, W. G.; Hou, S. L.; Feng, H. *Sci. China Ser. B*, **2004**, *34*(6): 655 [任维义, 孙卫国, 侯世林, 冯 灏. 中国科学 B 辑, **2004**, *34*(6): 655]
- Sun, W. G.; Fan, Q. C. *Sci. China Ser. B*, **2007**, *37*(5): 590 [孙卫国, 樊群超. 中国科学 B 辑, **2007**, *37*(5): 590]