

文章编号: 1007-4627(2002)02-0091-04

双原子分子体系的振动结构研究*

孙卫国¹, 侯世林¹, 冯 灏², 任维义^{1,3}

(1 四川大学物理研究所和化工学院, 四川 成都 610065;

2 四川大学物理学院, 四川 成都 610065;

3 四川师范学院物理系, 四川 南充 637000)

摘 要: 最近通过微扰理论得到了双原子分子体系的能量表达式、振动光谱常数和转动光谱常数, 并建议用代数方法和势能变分法由有限的振动能级求得收敛的振动能级的完全谱和高阶的振动力常数. 用该方法对一些双原子分子电子态的计算结果表明: (1) 代数方法得到的最高振动能收敛于正确的分子离解能; (2) 代数方法产生的振动能级不但能重复已知的精确能级, 而且还能得到实验上和其他理论方法难以得到的高振动激发态的能级; (3) 可用获得的各阶振动力常数 f_n 比较同一分子的不同电子态的化学键的相对强度.

关键词: 代数方法; 振动能; 振动力常数; 光谱常数

中图分类号: O561 **文献标识码:** A

1 理论方法

我们最近建议用代数方法求解振动光谱常数和振动全能谱, 用势能变分法和由二阶微扰理论导出的双原子分子体系的光谱常数同振动力常数之间的解析表达式求解转动常数和振动力常数^[1].

用与我们前期工作^[2, 3]类似的方法, 由二阶微扰理论可以推导出双原子分子的非相对论振转能级高阶展开表达式为^[1]

$$\begin{aligned} E_{vj} = & \omega_0 + (\omega_e + \omega_{e0}) \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \\ & \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 + \\ & \omega_e t_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^5 + \omega_e s_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^6 + \\ & \omega_e r_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^7 + \dots + \\ & \{J(J+1) - \Lambda^2\} [B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \\ & \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \sum_{i=3}^7 \eta_{ei} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i] - \\ & \{J(J+1) - \Lambda^2\}^2 [\tilde{D}_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \\ & \sum_{k=2}^7 \delta_{ek} \left(v + \frac{1}{2}\right)^k] + \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 Λ 是电子角动量 L 在同分子轴重合的 z 轴方向上分量的本征值 L_z . 上式与 Herzberg 的经验能级公式^[4]相比新增加了 ω_0 和 ω_{e0} 项. ω_0 对应 $(v+1/2)$ 的零次幂, 同 Dunham 能级公式^[5]中的 Y_{00} 相对应; ω_{e0} 是谐性振动常数 ω_e 的修正项, 对应 $(v+1/2)$ 的一次幂.

当忽略转动时, 振动能级可以表示为

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

上式同 Herzberg 的结果^[4]是类似的. 将公式(2)写成矩阵的形式为

$$AX = E, \quad (3)$$

其中 A 是 $n \times 8$ 阶的系数矩阵, 其矩阵元的形式为

$$A_{jk}(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)^k, \quad k=0, 1, 2, \dots, 7; X \text{ 是根向量}$$

收稿日期: 2002-02-08; 修改日期: 2002-03-21

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10074048); 国家教育部科学基金资助项目

作者简介: 孙卫国(1954-), 男(汉族), 四川成都人, 教授, 博士生导师, 从事原子分子散射、分子光谱和分子势函数的理论研究.

($\omega_0, \omega_{e_0} + \omega_e, \omega_e x_e, \dots$) 的矩阵, E 为能量矩阵.

对于很多双原子分子的电子态, 通过实验方法 (或其它精确的理论方法) 往往可以得到含 m 个振动能级的子集合 $[E_v]$, 而不易得到包含全部能级的振动全能谱 $\{E_v\}$. 我们建议的方法可以用标准的代数方法而不加任何数学近似和物理近似, 利用已知 $[E_v]$ 求解方程 (3) 以得到振动光谱常数 X 及其对应的完全振动能谱 $\{E_v\}$. $[E_v]$ 中能满方程 (3) 的能级组合很多, 最好的能级组合应满足下述条件:

(1) 计算能级同已知的实验或精确理论计算能级相符, 且误差足够小;

(2) 计算得到的最高振动能小于或等于离解能 D_e , 且两者之差足够小;

(3) 最高振动能对应着 $E-v$ 曲线上的极大值点, 即最高振动能级随 v 的变化率为零.

由于公式 (2) 所表示的精确的实验振动能级不但能包含许多重要的物理信息诸如电子-原子核耦合效应、电子耦合效应、自旋耦合效应等, 而且还包含所有的振动信息, 所以由这些实验能级利用线性代数方法所得到的振动光谱常数不仅能很好地再现实验测得的能级, 而且还能产生实验上较难得到的高激发态振动能谱.

有了完全振动能谱后, 又如何利用精确的振动能量得到所研究体系的转动能、振转耦合能量以及有关化学键的振动性质呢? 为此, 我们建立了势能变分法^[1]来求得这些物理量. 该方法的基础是一个合理的模型势函数和由二阶微扰理论导出的光谱常数同振动力常数之间的关系^[1], 诸如:

$$\begin{aligned} \omega_e x_e = & \frac{15}{4\omega_e} b_3^2 f_3^2 - \frac{3}{2} b_4 f_4 + \frac{1085}{32\omega_e} b_5^2 f_5^2 + \\ & \frac{885}{16\omega_e} b_4 b_6 f_4 f_6 + \frac{1365}{16\omega_e} b_3 b_7 f_3 f_7 + \\ & \frac{444381}{512\omega_e} b_7^2 f_7^2 - \frac{245}{16} b_8 f_8 + \\ & \frac{204771}{128\omega_e} b_6 b_8 f_6 f_8, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \bar{D}_e = & \frac{1}{4\mu^2} \left(\frac{1}{2\omega_e} a_1^2 + \frac{7}{16\omega_e} a_3^2 + \frac{3}{4\omega_e} a_2 a_4 + \right. \\ & \frac{15}{8\omega_e} a_1 a_5 + \frac{1107}{256\omega_e} a_5^2 + \frac{945}{128\omega_e} a_4 a_6 + \\ & \frac{1155}{128\omega_e} a_3 a_7 + \frac{180675}{2048\omega_e} a_7^2 + \frac{315}{32\omega_e} a_2 a_8 + \\ & \left. \frac{89775}{512\omega_e} a_6 a_8 \right), \end{aligned} \quad (5)$$

其中系数 a_n 和 b_n 是平衡核间距 R_e 、谐性振动常数 ω_e 和分子的折合质量 μ 的函数^[1].

由上述代数方法获得精确的振动光谱常数后, 可由类似于公式 (4) 的 6 个方程^[1]求解一组振动力常数 ($f_3, f_4, f_5, f_6, f_7, f_8$). 用 n 元多次的非线性代数方法求解这 6 个方程时, 需要振动力常数 f_n 的初始值. 为此, 我们根据力常数的定义有

$$f_n = \left(\frac{\partial^n V(R)}{\partial R^n} \right)_{R=R_e}, \quad (6)$$

其中振动势能函数的形式挑选为

$$V(R) = \frac{1}{2} [U_M(R) + U_R(R)], \quad (7)$$

式中 $U_M(R)$ 为修正的 Morse 势函数^[6], $U_R(R)$ 为修正的 Rydberg 势函数^[7], 分别表示为

$$\begin{aligned} U_M(R) = & D_e [(1 - bx)e^{-2\beta x} - 2e^{-\beta x}] \\ = & D_e [e^{-2\beta x} - (2 + bx)e^{-\beta x}], \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} U_R(R) = & -D_e [1 + (\alpha - b)x]e^{-\alpha x} \\ = & -D_e [1 + \alpha x]e^{-\alpha x} + bx D_e e^{-\alpha x}, \\ x = & R - R_e, \end{aligned} \quad (9)$$

其中 b 为广义的变分可调参数, $\alpha = \sqrt{2}\beta$,

$$\begin{aligned} \beta = & \frac{1}{2} \left[- \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \right) b + \right. \\ & \left. \sqrt{\left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 b^2 + \frac{2f_2}{D_e}} \right], \end{aligned} \quad (10)$$

式中 $f_2 = \mu\omega_e^2$. 公式 (7) 中的模型势是变分参量 b 的单变量函数. 上述关系式和模型势是势能变分法的基础, 该方法步骤如下:

(1) 对于确定的双原子分子的稳定电子态, 若已知几个基本常数 (μ, R_e, D_e, ω_e), 则给定一个变分参数 b 的试探值, 利用势能和力常数的定义 (6) 和 (7) 式可得到一套试探力常数 $f_n(\text{model}; b)$.

(2) 求解同振动光谱常数相关的 6 个非线性联立方程 (见文献 [1]), 可以求得未知的振动力常数 $f_n(\text{solved})$, 它们应满足

$$\begin{aligned} \overline{\Delta f_n} = & \frac{1}{6} \sum_{n=3}^8 [f_n(\text{solved}) - \\ & f_n(\text{model}; b)] \rightarrow \text{足够小}. \end{aligned} \quad (11)$$

(3) 利用 (2) 中求得的力常数和类似式 (4) 和 (5) 的关系式计算理论振动常数和转动常数; 用这

些振动常数计算理论离解能 D_e 并检验, 例如:

$$\Delta B_e \% = 100 \times \frac{|B_{e, \text{inp}} - B_{e, \text{cal}}|}{B_{e, \text{inp}}} \rightarrow 0, \quad (12)$$

$$\overline{\Delta E(c, e)} \% = \frac{1}{m+1} \sum_{v=0}^m 100 \times \frac{[E_{v, \text{exp}} - E_{v, \text{cal}}]}{E_{v, \text{exp}}} \rightarrow \text{很小}, \quad (13)$$

$$\Delta D_e = D_e - D_e(\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e, \omega_e t_e, \omega_e s_e, \omega_e r_e) \rightarrow 0, \quad (14)$$

如果(12)–(14)式不满足, 改变试探变分参数 b 的值, 重复步骤(1)–(3), 直到满足给定的要求为止. 好的试探势函数不仅能产生好的力常数和好的转动常数, 而且还应能产生合理的振动常数和振动能

谱. 当方程(11)–(14)被满足时, 势能变分法将产生具有正确物理行为的振动力常数 f_n (solved) 以及转动光谱常数 ($B_e, \alpha_e, \gamma_e, \eta_{ei}$).

2 结果及讨论

我们将代数方法和势能变分法应用于 H_2, N_2 和 Br_2 分子的基态和一些激发态, 均得到了满意的结果. 限于篇幅, 我们只给出了 Br_2 分子的 $X^1 \Sigma_g^+$ 电子态的具体结果(见表 1 和表 2; $b=6.5827$, 其它数据来自文献[8]). 从这些结果可以看出, 利用代数方法和势能变分法不但能够得到精确的振动能级和可靠的主要光谱常数, 而且还可以得到衡量化学键强弱的各阶振动力常数.

表 1 Br_2 分子基态的主要光谱常数和各阶力常数(计算值)比较

	ω_e/E_h^*	$\omega_e x_e/E_h$	$\omega_e y_e/E_h$	B_e/E_h	α_e/E_h	\tilde{D}_e/E_h
文献值#	1.48224×10^{-3}	4.91486×10^{-6}	-9.08624×10^{-9}	3.74115×10^{-7}	1.46062×10^{-9}	9.56603×10^{-14}
计算值	1.48228×10^{-3}	4.91392×10^{-6}	-9.25565×10^{-9}	3.74108×10^{-7}	1.16823×10^{-9}	9.53286×10^{-14}
$f_2(\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-2})$	$f_3(\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-3})$	$f_4(\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-4})$	$f_5(\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-5})$	$f_6(\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-6})$	$f_7(\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-7})$	$f_8(\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-8})$
2.460	-9.908	28.014	-68.215	151.602	-317.208	650.464

* $E_h = \text{Hartree} = 219474.63067 \text{ cm}^{-1}$, # 文献值由实验光谱数据利用 Dunham 公式拟合得到, 来自文献[8].

表 2 Br_2 分子基态的振动能级比较

v	E_{RKR}/E_h^*	$E_{\text{cal}}/E_h^\#$	v	E_{RKR}/E_h	E_{cal}/E_h
0	7.39859×10^{-4}	7.39881×10^{-4}	17	2.43771×10^{-2}	2.43771×10^{-2}
1	2.21224×10^{-3}	2.21225×10^{-3}	18	2.56714×10^{-2}	2.56714×10^{-2}
2	3.67471×10^{-3}	3.67471×10^{-3}	19	2.69544×10^{-2}	2.69544×10^{-2}
3	5.12720×10^{-3}	5.12720×10^{-3}	20	2.82261×10^{-2}	2.82261×10^{-2}
4	6.56966×10^{-3}	6.56966×10^{-3}	21	2.94863×10^{-2}	2.94863×10^{-2}
5	8.00204×10^{-3}	8.00203×10^{-3}	22	3.07349×10^{-2}	3.07349×10^{-2}
6	9.42424×10^{-3}	9.42424×10^{-3}	23	3.19717×10^{-2}	3.19717×10^{-2}
7	1.08362×10^{-2}	1.08362×10^{-2}	24	3.31967×10^{-2}	3.31966×10^{-2}
8	1.22379×10^{-2}	1.22379×10^{-2}	25	3.44096×10^{-2}	3.44096×10^{-2}
9	1.36292×10^{-2}	1.36292×10^{-2}	26	3.56103×10^{-2}	3.56103×10^{-2}
10	1.50101×10^{-2}	1.50101×10^{-2}	27	3.67988×10^{-2}	3.67988×10^{-2}
11	1.63805×10^{-2}	1.63805×10^{-2}	28	3.79747×10^{-2}	3.79747×10^{-2}
12	1.77403×10^{-2}	1.77403×10^{-2}	29	3.91380×10^{-2}	3.91380×10^{-2}
13	1.90894×10^{-2}	1.90894×10^{-2}	没有更多数据		
14	2.04277×10^{-2}	2.04277×10^{-2}	⋮		⋮
15	2.17551×10^{-2}	2.17551×10^{-2}	77		7.31345×10^{-2}
16	2.30716×10^{-2}	2.30716×10^{-2}	离解区, $D_e = 7.31618 \times 10^{-2} E_h$		

* Rydberg-Klein-Rees (RKR) 数据, 来自文献[8], # 用代数方法和势能变分法计算的数据.

参 考 文 献:

- [1] Sun Weiguo, Hou Shilin, Feng Hao, *et al.* Studies on the Vibrational, Rovibrational Energies and Vibrational Force Constants of Diatomic Molecular States Using Algebraic and Variational Methods[J]. *J Mol Spectrosc*, 待发表.
- [2] Sun Weiguo, Feng Hao. An Energy-consistent Method for Potential Energy Curves of Diatomic Molecules[J]. *J Phys*, 1999, **B32**: 5 109.
- [3] Feng Hao, Sun Weiguo, Liu Qineng. Potential Energy Curve of Some Electronic Excited States of Metal Diatomic Molecules Using the Energy Consistent Method[J]. *J Mol Spectrosc*, 2000, **204**(1): 80.
- [4] Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules*[M]. New York: Van Nostrand, 1953, 1.
- [5] Dunham J L. The Energy Levels of a Rotating Vibrator[J]. *Phys Rev*, 1932, **41**: 721.
- [6] Morse P M. [J]. *Phys Rev*, 1929, **34**: 57.
- [7] Rydberg V R. Graphische Darstellung Einiger Bandenspektroskopischer Ergebnisse[J]. *Z Physik*, 1931, **73**: 376.
- [8] Focsa C, Li H, Bernath P F. Characterization of the Ground State of Br₂ by Laser-induced Fluorescence Fourier Transform Spectroscopy of the B³Π₀⁺ - X¹Σ_g⁺ system[J]. *J Mol Spectrosc*, 2000, **200**(1): 104.

Studies on Vibrational Structure of Diatomic Molecular States*

SUN Wei-guo¹, HOU Shi-lin¹, FENG Hao², REN Wei-yi^{1,3}(1 *Institute of Physics, College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;*2 *Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;*3 *Department of Physics, Sichuan Teacher's College, Nanchong 637000, China*)

Abstract: Alternative expressions for vibrational and rotational spectrum constants and energies of diatomic molecular electronic states are suggested based on the perturbation theory. An algebraic method (AM) is proposed to generate converged full vibrational spectrum from limited energy data, and a potential variational method (PVM) is suggested to produce the vibrational force constants f_n 's and rotational spectrum constants using the perturbation formulae and the AM vibrational constants. Applying this method to several diatomic electronic states, the calculation results show that: 1) the AM $E_{v_{\max}}$ converges to correct molecular dissociation energy; 2) the AM not only reproduce the input energies, but also generate the E_v 's of high vibrational excited states which may be difficult to be obtained experimentally or theoretically; 3) the PVM vibrational force constants f_n 's may be used to measure the relative chemical bond strength of different diatomic electronic states for a molecule quantitatively.

Key words : algebraic method; vibrational energy; force constant; spectroscopic constant

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (10074048); Science Foundation of the Chinese Educational Ministry