

# $T_2$ 分子 $X^1\Sigma_g^+$ , $B^1\Sigma_u^+$ 和 $C^1\Pi_u$ 态的势能函数\*

张霁云, 周玲玲, 谢安东

(井冈山大学 物理系, 江西 吉安 343009)

**摘要:** 使用 SAC/SAC-CI 和 D95++\*\*, 6-311++g\*\* 及 cc-PVTZ 基组, 分别对  $T_2$  分子的基态  $X^1\Sigma_g^+$ 、第 2 激发态  $B^1\Sigma_u^+$  和第 3 简并激发态  $C^1\Pi_u$  的平衡结构和谐振频率进行优化计算. 对所有计算结果进行比较, 得出 cc-PVTZ 基组为最优基组. 运用 cc-PVTZ 基组和 SAC 方法对基态  $X^1\Sigma_g^+$ , SAC-CI 方法对激发态  $B^1\Sigma_u^+$  和  $C^1\Pi_u$  进行单点能扫描计算, 并用正规方程组拟合 Murrell-Sorbie 函数, 得到相应电子态的势能函数解析式, 由得到的势能函数计算了与  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  和  $C^1\Pi_u$  态相对应的光谱常数, 结果与实验数据吻合.

**关键词:** 分子结构与势能函数; 激发态; Murrell-Sorbie 函数

**中图分类号:** O 561.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2008)02-0175-05

势能函数既是分子的几何与电子结构的完全描述<sup>[1~3]</sup>, 又是研究分子反应动力学的关键<sup>[4~6]</sup>. 双原子分子势能函数是构造多原子分子全空间势能函数的基础<sup>[7~9]</sup>, 因此, 理论计算导出双原子分子基态与低激发态的势能函数是较重要的研究课题. 氢及其同位素不仅资源丰富, 内部蕴藏能量大, 产物清洁、不污染环境, 而且可储、可输、转换及使用方便, 是人类当今及以后的通用燃料和理想能源. 氙是一种具有强烈放射性的气体, 极难单独保存, 为便于保存和使用, 可使氙与氧化合物构成氙水. 要得出氙水分子的势能函数与相关动力学参数, 首先需要对其  $T_2$  分子的结构与性质进行理论研究, 尽管  $T_2$  分子的结构参数与光谱数据有实验与理论研究结果<sup>[10~13]</sup>, 但研究  $T_2$  分子基态和激发态的势能函数, 未见文献报道.

Gaussian03 提出了计算基态及激发态势能函数的一种新方法: SAC/SAC-CI (Symmetry Adapted Cluster/Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction), 本文在简要推导  $T_2$  分子各电子态的离解极限后, 利用这一方法计算并讨论 D95++\*\*, 6-311++g\*\* 和 cc-PVTZ 基组对  $T_2$  分子基态  $X^1\Sigma_g^+$ 、第 2 激发态  $B^1\Sigma_u^+$  和第 3

简并激发态  $C^1\Pi_u$  的平衡几何和共振频率的影响, 使用优选出的 cc-PVTZ 基组, 用 SAC 方法对基态、SAC-CI 方法对激发态进行单点能扫描计算, 用正规方程组拟合 Murrell-Sorbie 函数, 得到 3 个电子态的势能函数解析式, 并与文献报道的光谱实验结果<sup>[13]</sup>进行对比. 结果表明, 利用 SAC/SAC-CI 方法获得的  $T_2$  分子基态与低激发态势能函数, 结果较好.

## 1 $T_2$ 分子的电子态与离解极限

$T_2$  分子为同核双原子分子, 属  $D_{\infty h}$  群. 要获得其基态( $X^1\Sigma_g^+$ )、第 2 激发态( $B^1\Sigma_u^+$ ) 和第 3 简并激发态( $C^1\Pi_u$ ) 的正确势能函数, 必须确定其合理的离解极限.

T 原子的基态电子状态<sup>[14]</sup>为  $^2S_g$ , 属  $SO(3)$  群, 当 2 个基态 T 原子反应生成  $T_2$  分子时, T 原子的对称性降低,  $SO(3)$  群的不可约表示分解为  $D_{\infty h}$  群的不可约表示:  $^2S_g \rightarrow ^2\Sigma_g^+$ , 通过对组合  $T(^2S_g) + T(^2S_g)$  的直积和约化:  $^2\Sigma_g^+ \otimes ^2\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+ \oplus ^3\Sigma_g^+$ , 容易看出最后结果中含有  $T_2$  分子的  $^1\Sigma_g^+$ , 因此 2 个基态 T 原子的组合是可以得到  $^1\Sigma_g^+$  态的  $T_2$  分

\* 收稿日期: 2007-11-22

基金项目: 江西省教育厅科技项目资助(2007326); 江西省科技计划指导性项目资助(200621).

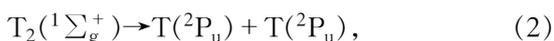
作者简介: 张霁云(1972-), 男, 讲师, 主要从事大学普通物理与实验教学及研究方面的工作.

通讯作者: 谢安东(1964-), 教授, 博士, xieandongzhou@163.com.

子的. 根据微观过程的可逆性原理<sup>[15,16]</sup>, 这一过程的逆过程, 即下述过程为其可能的离解极限之一

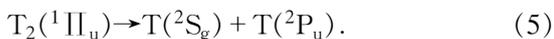
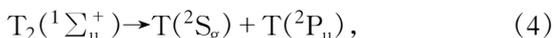


当 2 个 T 原子都处于 $^2P_u$  激发态时, 同理, 由于 $^2P_u$  可以分解为 $D_{\infty h}$  群的 $^2\Sigma_g^+ \oplus ^2\Pi_u$ , 而组合 $T(^2P_u) + T(^2P_u)$  经直积和约化后 $(^2\Sigma_g^+ \oplus ^2\Pi_u) \otimes (^2\Sigma_g^+ \oplus ^2\Pi_u) \rightarrow ^1\Sigma_g^+(2) \oplus ^1\Sigma_u^-(2) \oplus ^1\Pi_g \oplus ^1\Pi_u \oplus ^1\Delta_g \oplus ^3\Sigma_u^+(2) \oplus ^3\Pi_u^-(2) \oplus ^3\Pi_g \oplus ^3\Delta_u$ , 既含有 $^1\Sigma_g^+$ , 又含有 $^1\Pi_u$ , 因此根据微观过程的可逆性原理, 下述离解极限是可能的:



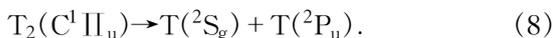
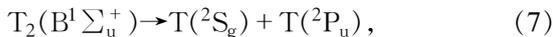
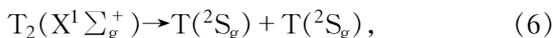
不过, 对于通道(2), 由于所生成的 T 原子都是处于 $^2P_u$  激发态的, 因此其离解能肯定高于生成原子都处于基态的通道(1). 所以, 根据分子反应静力学的最优能量过程原则<sup>[16]</sup>, 通道(1)较通道(2)为最优过程.

当 1 个 T 原子处于基电子态 $^2S_g$ 、另 1 个 T 原子处于激发电子态 $^2P_u$  时, 基于同一道理, 由于 $^2S_g \rightarrow ^2\Sigma_g^+$ ,  $^2P_u \rightarrow ^2\Sigma_u^+ \oplus ^2\Pi_u$ , 又由于组合 $T(^2S_g) + T(^2P_u)$  经过直积和约化后 $^2\Sigma_g^+ \otimes (^2\Sigma_u^+ \oplus ^2\Pi_u) \rightarrow ^1\Sigma_u^+ \oplus ^3\Sigma_g^+ \oplus ^1\Pi_g \oplus ^3\Pi_g$ , 其中既含有 $^1\Sigma_u^+$ , 又含有 $^1\Pi_u$ , 因此根据微观过程的可逆性原理, 下述离解极限是可能的:



对于通道(3), 由于所生成的 T 原子都是处于 $^2P_u$  激发态的, 因此其离解能肯定高于生成原子 1 个处于基态、1 个处于激发态的通道(5). 所以, 根据分子反应静力学的最优能量过程原则, 通道(5)较通道(3)为最优过程.

综上所述,  $T_2$  分子的 3 个电子状态的合理离解极限为



## 2 结果与分析

**2.1 基组的优选** 众所周知, 利用 Gaussian03 程序进行能量计算, 即使采用同一计算方法, 不同的基组对基态及激发态的能量计算结果仍有较大影响. 本文选用 D95 + + \* \* \*, 6-311 + + g \* \* 和 cc - PVTZ 3 个基组, SAC 与 SAC - CI 方法, 分别对  $T_2$  分子的  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  和  $C^1\Pi_u$  态进行几何优化和频率计算, 表 1 列出所有计算结果与实验值. 由表 1 知, cc - PVTZ 基组计算得到的结构参数、谐振频率最为接近实验值. 因此, 使用 cc - PVTZ 基组对  $T_2$  分子的基态及激发态进行单点能扫描, 以得到势能函数解析式与多个光谱数据.

**2.2 理论计算拟合  $T_2$  分子的势能函数** 分别在 SAC/cc - PVTZ 与 SAC - CI/cc - PVTZ 水平上对基态及激发态进行单点能扫描计算. 扫描计算过程中使用的各种参数, 除 2 个 T 原子的核间距在不断改变外, 其它与结构优化时保持严格一致. 得到  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  和  $C^1\Pi_u$  态的一系列单点势能值后, 用正规方程组将其拟合为如下形式的 Murrell - Sorbie 函数<sup>[15]</sup>

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3) \cdot \exp(-a_1\rho), \quad (9)$$

式(9)中,  $\rho = r - r_e$ ,  $r$  和  $r_e$  分别为核间距和平衡核间距;  $D_e$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  及  $a_3$  为拟合系数, 拟合结果列入表 2 中.

表 1  $T_2$  分子的  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  和  $C^1\Pi_u$  态的优化计算结果和实验结果

Tab. 1 Experiment and optimization calculations of electronic states  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  and  $C^1\Pi_u$  of  $T_2$  molecule

基组	$X^1\Sigma_g^+$			$B^1\Sigma_u^+$			$C^1\Pi_u$		
	$T_0/\text{eV}$	$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$T_0/\text{eV}$	$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$T_0/\text{eV}$	$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$
D95 + + * * *	0.0	0.074 1	2 612.4	10.359 3	0.113 2	1 055.5	13.158 2	0.083 9	3 324.9
6-311 + + g * * *	0.0	0.074 3	2 564.0	10.124 2	0.115 7	1 084.9	12.888 2	0.093 9	2 586.7
cc - PVTZ	0.0	0.074 3	2 582.3	10.407 3	0.137 2	807.7	11.883 1	0.102 9	1 509.4
实验值 <sup>[13]</sup>	0.0	0.074 1	2 546.5	11.369 0	0.129 0	787.3	12.415 5	0.101 1	1 454.2

<sup>a</sup> Te is Adiabatic excitation energy

表2  $T_2$  分子的  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  和  $C^1\Pi_u$  态的 Murrell - Sorbie 势能函数Tab.2 Murrell - Sorbie potential functions of electronic states  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  and  $C^1\Pi_u$  of  $T_2$  molecule

状态	方法	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$	$f_2/$ ( $\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-2}$ )	$f_3/$ ( $\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-3}$ )	$f_4/$ ( $\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-4}$ )
$X^1\Sigma_g^+$	SAC	4.717 8	38.700	290.29	4 650.0	693.22	-57 759.5	4 407 344
	实验值 <sup>[13]</sup>	4.747 6	39.157	387.62	3 360.4	576.15	-3 7401.6	2 346 085
$B^1\Sigma_u^+$	SAC - CI	3.684 3	20.097	196.21	1 220.5	45.810	-3 367.2	218 953
	实验值 <sup>[13]</sup>	3.581 2	22.232	299.56	1 115.5	55.071	-2 055.1	100 096
$C^1\Pi_u$	SAC - CI	2.128 0	45.120	624.52	3 577.5	268.26	-12 312.4	358 415
	实验值 <sup>[13]</sup>	2.539 3	47.636	741.77	2 687.6	187.89	-9 716.6	426 365

图1示出  $T_2$  分子的  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  和  $C^1\Pi_u$  态的势能曲线. 其中, 实线为正规方程组拟合得到的 Murrell - Sorbie 势能函数线, 圆圈线为单点能扫描结果. 由图1及表2显见: 能量扫描得到的  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  和  $C^1\Pi_u$  态的离解能, 与拟合得到的结果基本一致, 其它位置处的点、线之间也符合得好. 这说明, 拟合出的 Murrell - Sorbie 函数确实能正确表达  $T_2$  分子的基态  $X^1\Sigma_g^+$  和  $B^1\Sigma_u^+$ ,  $C^1\Pi_u$  2个激发态的势能函数. 图1所示的势能曲线对应分子稳定平衡结构的极小点, 说明  $T_2$  分子的  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  和  $C^1\Pi_u$  态能稳定存在, 离解能越大, 稳定性愈高,  $T_2$  分子3个电子态  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$ ,  $C^1\Pi_u$  的稳定性依次减小.

显然, 从图1可明显看出, 这2个激发态的势能曲线在离解极限处是趋于重合的. 这也与离解通道(7)、(8)相同相吻合.

为进一步分析讨论, 本文利用(10)~(12)的力常数与 Murrell - Sorbie 势能函数中的拟合参数

$a_1, a_2$  及  $a_3$  间的关系<sup>[15]</sup>, 计算了  $T_2$  分子的二阶、三阶及四阶力常数, 计算结果列在表2中.

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2), \quad (10)$$

$$f_3 = -6D_e\left(a_3 - a_1a_2 + \frac{1}{2}a_1^3\right), \quad (11)$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3). \quad (12)$$

根据上面计算得到的二阶、三阶和四阶力常数, 使用文献[17]给出的方法及公式(13)~(15)<sup>[15]</sup>计算得到  $T_2$  分子  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  和  $C^1\Pi_u$  的光谱常数, 计算结果见表3.

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}, \quad (13)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(1 + \frac{f_3 R_e}{3f_2}\right), \quad (14)$$

$$\omega_e \chi_e = \frac{B_e}{8} \left[ -\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2}\right) \right]. \quad (15)$$

式中,  $\mu$  为单个分子的约化质量;  $R_e$  为平衡核间距;  $\omega_e$  为谐振频率;  $\chi_e$  为非谐振动因子;  $c$  为真空中的光速;  $B_e, \alpha_e$  为刚性和非刚性转动因子.

表3  $T_2$  分子的  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  和  $C^1\Pi_u$  态的光谱常数Tab.3 Spectroscopy constants of electronic states  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  and  $C^1\Pi_u$  of  $T_2$  molecule

状态	方法	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e \chi_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$
$X^1\Sigma_g^+$	SAC	2 793.2	72.84	20.266	0.9376	0.074 3	4.717 8
	实验值 <sup>[13]</sup>	2 546.5	41.23	20.335	0.588 7	0.074 1	4.747 6
$B^1\Sigma_u^+$	SAC - CI	377.7	2.04	6.718	0.132 9	0.137 2	3.684 3
	实验值 <sup>[13]</sup>	787.3	7.01	6.716	0.207 6	0.129 0	3.581 2
$C^1\Pi_u$	SAC - CI	1 737.6	30.39	10.937	0.225 8	0.103 1	2.128 0
	实验值 <sup>[13]</sup>	1 454.2	30.52	10.931	0.365 9	0.101 1	2.539 3

### 2.3 光谱实验数据拟合 $T_2$ 分子的势能函数

由  $T_2$  分子的  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  和  $C^1\Pi_u$  态的实验光谱常数<sup>[13]</sup>  $R_e, B_e, \alpha_e, \omega_e, \omega_e\chi_e$  (见表 3) 可以求出与之相对应的 Murrell - Sorbie 势能函数. 利用 (16)~(18) 光谱常数与力常数之间的关系式<sup>[15]</sup>, 计算出与之相对应的二阶、三阶和四阶力常数, 计算结果列入表 2 中.

$$f_2 = 4\pi^2\omega_e^2\mu c^2, \quad (16)$$

$$f_3 = -\frac{3f_2}{R_e} \left( 1 + \frac{\omega_e\alpha_e}{6B_e^2} \right), \quad (17)$$

$$f_4 = \frac{f_2}{R_e^2} \left[ 15 \left( 1 + \frac{\alpha_e\omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - \frac{8\omega_e\chi_e}{B_e} \right]. \quad (18)$$

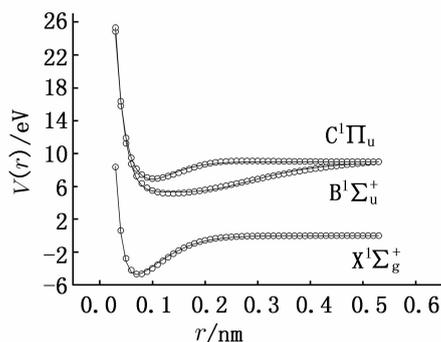


图 1  $T_2$  分子的基态、第 2 激发态及第 3 简并激发态的势能曲线

Fig. 1 Potential energy curves of the ground state, the second excited state and the third excited state of  $T_2$  molecule

求出二阶、三阶和四阶力常数后, 再根据式 (19)~(21)<sup>[15]</sup>, 求出  $T_2$  分子的 Murrell - Sorbie 势能函数的系数  $a_1, a_2$  及  $a_3$ , 计算结果列入表 2 中.

$$D_e a_1^4 - 6f_2 a_1^2 - 4f_3 a_1 - f_4 = 0, \quad (19)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \left( a_1^2 - \frac{f_2}{D_e} \right), \quad (20)$$

$$a_3 = a_1 a_2 - \frac{a_1^3}{3} - \frac{f_3}{6D_e}. \quad (21)$$

图 2 给出  $T_2$  分子的  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  和  $C^1\Pi_u$  态的光谱实验数据拟合的 M - S 曲线. 同时也给出单点能扫描计算结果. 由图 2 显见,  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  和  $C^1\Pi_u$  态的势能计算值与实验结果吻合较好, 尤其是基态吻合甚好. 说明在 SAC/cc - PVTZ 上研究  $T_2$  分子基态, 在 SAC - CI/cc - PVTZ 水平上研究

$T_2$  分子激发态是可行的.

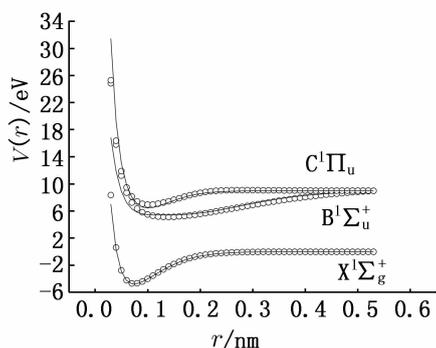


图 2  $T_2$  的分子基态、第 2 激发态及第 3 简并激发态的光谱实验数据与计算结果的比较

Fig. 2 The experimental and calculated spectrum of the ground state, the second excited state and the third excited state of  $T_2$  molecule

### 3 结论

利用原子分子反应静力学的原理, 首次导出  $T_2$  分子基态  $X^1\Sigma_g^+$  和激发态  $B^1\Sigma_u^+$  与  $C^1\Pi_u$  的离解极限, 分别用 SAC 和 SAC - CI 方法对基态和激发态进行平衡几何优化和谐振频率计算, 并使用优选出的 cc - PVTZ 基组进行单点能扫描计算, 由此拟合出 Murrell - Sorbie 势能函数解析式, 理论计算值与实验结果吻合较好. 说明 Murrell - Sorbie 势能函数能正确表达  $T_2$  分子基态  $X^1\Sigma_g^+$  和激发态  $B^1\Sigma_u^+$  与  $C^1\Pi_u$  的势能值与距离之间的依赖关系. 对进一步研究氙水分子的结构与性质具有参考价值.

### 参考文献:

- [1] GRANDINETTI F, VINCIGUERRA V. Adducts of  $NF_2^+$  with diatomic and simple polyatomic ligands: a computational investigation on the structure, stability, and thermo-chemistry. International [J]. J Mass Spectrometry, 2002, 216: 285-299.
- [2] ZIVNY O, CZERNEK J. CCSD(T) calculations of vibrational frequencies and equilibrium geometries for the diatomics  $F_2$ , SF, and their ions [J]. Chem Phys Lett, 1999, 308: 165-168.
- [3] 庞礼军, 汪荣凯, 令狐锋, 等. HF 分子基态 ( $X^1\Sigma^+$ ) 的分子结构与势能函数 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2007, 29(2): 156-159.

- [4] HIRST D M. Ab initio potential energy surfaces for excited states of the  $NO_2^+$  molecular ion and for the reaction of  $N^+$  with  $O_2$ [J]. J Chem Phys, 2001, 115(2): 9 320-9 330.
- [5] HORST M A T, SCHATZ G C, HARDING L B. Potential energy surface and quasi-classical trajectory studies of the  $CN + H_2$  reaction[J]. J Chem Phys, 1996, 105(2): 558-571.
- [6] GREGORY K SCHENTER. The development of effective classical potentials and the quantum statistical mechanical second virial coefficient of water[J]. J Chem Phys, 2002, 117(14): 6 573-6 581.
- [7] ANTARA D, DAVID C S. Full configuration interaction potential energy curves for breaking bonds to hydrogen: An assessment of single-reference correlation methods[J]. J Chem Phys, 2003, 118(4): 1 610-1 619.
- [8] 黄辉, 李权.  $PdH_2$  和  $YH_2$  分子结构与分子光谱[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2006, 29(4): 481-484.
- [9] 冉鸣, 黄萍.  $LaH_2$  基态的分析势能函数[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2000, 23(2): 156-159.
- [10] KIRK A, Peterson, WOODS R C. An ab initio investigation of the spectroscopic properties of  $BCl$ ,  $CS$ ,  $CCl^+$ ,  $BF$ ,  $CO$ ,  $CF^+$ ,  $N_2$ ,  $CN^-$ , and  $NO^+$  [J]. J Chem Phys, 1987, 87(8): 4 409-4 456.
- [11] KURTZ H A, JORDAN K D. Properties of the  $X^1\Sigma$  state of  $BF$ [J]. Chem Phys Lett, 1981, 81: 104-112.
- [12] ALEXANDER L, Wulfov. Approximate full configuration interaction calculations of total energies, harmonic vibrational frequencies and equilibrium bond distances on  $F_2$ ,  $BF$ ,  $C_2$ ,  $CN^+$  and  $NO^+$  molecules in a  $DZ + P$  basis set[J]. Chem Phys Lett, 1996, 263: 79-86.
- [13] HUBER K P, HERZBERG G. Molecular spectrum and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules-Tables[M]. Princeton: Van Nostrand, 1979.
- [14] MOORE C E. Atomic energy levels( I ) [M]. Washington: U. S. Government Printing Office, 1971.
- [15] 朱正和, 俞华根. 分子结构与分子势能函数[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [16] 朱正和. 原子分子反应静力学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [17] 唐永建, 高涛, 王红艳, 等.  $S_2$  分子  $X^3\Sigma_g^-$  和  $B^3\Sigma_u^-$  态的势能函数和振动光谱特征[J]. 原子与分子物理学报, 1998, 15(2): 159-166.

## Analytical potential energy functions for the electronic states $X^1\Sigma_g^+$ , $B^1\Sigma_u^+$ and $C^1\Pi_u$ of molecule $T_2$

ZHANG Ai-yun, ZHOU Ling-ling, XIE An-dong

(Department of Physics, University of Jinggangshan, Ji'an 343009, China)

**Abstract:** The energies, equilibrium geometries and harmonic frequencies of the ground state  $X^1\Sigma_g^+$ , the second state  $B^1\Sigma_u^+$  and the third degenerate state  $C^1\Pi_u$  of molecule  $T_2$  have been calculated using the method Group Sum of Operators of SAC/SAC-CI with the basis sets  $D95 + + * * , 6-311 + + g * *$  and  $cc-PVTZ$ . Comparing the three basis sets above mentioned, the conclusion was gained that the basis set  $cc-PVTZ$  was the most suitable for the energy calculation of molecule  $T_2$ . The whole potential curves for these three electronic states were further scanned adopting  $SAC/cc-PVTZ$  method for the ground state and  $SAC-CI/cc-PVTZ$  method for the excited states, then a least square was fitted to Murrell-Sorbie function, and last the spectroscopy constants were calculated, which are in better agreement with the experimental data. It was believed that Murrell-Sorbie function form and  $SAC/SAC-CI$  method were suitable not only for the ground state, but also the low-lying excited states.

**Key words:** molecular structure and potential function; excited state; Murrell-Sorbie function