

## 用可变阶数的代数方法研究双原子体系的完全振动能谱和离解能

张 焱<sup>1</sup>, 孙卫国<sup>2,3\*</sup>, 付 佳<sup>1</sup>, 樊群超<sup>2</sup>, 冯 灏<sup>2</sup>, 李会东<sup>3</sup>

1. 四川大学物理科学与技术学院, 四川 成都 610065
2. 西华大学物理与化学学院, 先进计算研究中心, 四川 成都 610039
3. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065

**摘 要** 不同双原子分子电子态的势能(或振动能谱)的展开性质可能不同, 文章将固定阶数的代数方法(AM)改进为可变阶数的代数方法, 使得该方法可以研究各种不同性质(不同能量展开阶数)的双原子分子电子态, 也可以解决光谱计算中可能出现的“蝴蝶效应”问题。利用阶数可变的 AM 方法研究了原来固定阶数的 AM 方法难以给出正确结果的  $N_2 - a'^1\Sigma_u^-$ ,  $Li_2^+ - 2^2\Sigma_g^+$ ,  $^4HeD^+ - X^1\Sigma^+$  和  $^{39}K^{85}Rb - (2)^3\Sigma^+$  等不同双核体系的完全振动能谱与离解能, 不但得到了与实验数据精确相符的理论结果, 还正确地预言了许多由于实验条件与技术原因而未测得的物理数据。研究表明阶数可变的 AM 方法能够更广泛地用于研究各类双核电子态体系的完全振动能谱和体系离解能。

**关键词** 双原子分子; 振动能谱; 离解能; 代数方法; 偏差放大

**中图分类号:** O561.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)01-0015-05

### 引 言

由于化学反应与分子势能形状密切相关, 因此分子的振动能谱, 特别是精确的高振动态能谱, 对于化学反应、分子长程相互作用以及近离解域的分子反应动力学都具有十分重要的意义<sup>[1]</sup>。另一方面, 双原子体系稳定电子态的离解能对热力学、原子与分子物理、分子光谱学等领域的研究都起着十分重要的作用。特别是精确的分子离解能在光离化过程、超精细预离解过程、超冷原子碰撞物理等方面的研究中起着很重要的作用。另外, 双原子体系精确的完全振动能谱与离解能的研究也为多原子体系的类似物理量的研究奠定了基础。

但是, 由于实验条件与技术的限制, 大多数双原子体系高振动激发态的能级与离解能都难以由实验直接测量。而从头计算(*ab initio*)等量子力学理论方法也难以获得这些物理量的精确数值。在这种情况下, 一个可行的选择是采用孙卫国等人提出的经济且准确的(固定函数阶数的)代数方法, 即 algebraic method(AM)<sup>[2]</sup>来研究双原子体系的完全振动能谱与离解能。

AM 方法已成功应用于大量同核和异核双原子电子态

体系<sup>[2-10]</sup>, 获得了这些电子态的包含离解极限附近的所有高振动激发能级和精确的离解能。然而, 对  $N_2 - a'^1\Sigma_u^-$ ,  $^4HeD^+ - X^1\Sigma^+$ ,  $Li_2^+ - 2^2\Sigma_g^+$  和  $^{39}K^{85}Rb - (2)^3\Sigma^+$  等一部分双核体系电子态, 尽管 AM 方法能给出比文献好一些的结果, 但仍然没有获得体系离解极限附近的高振动激发能级的精确数值。本研究针对此问题对 AM 方法进行了物理改进。

### 1 可变阶数的代数方法

#### 1.1 AM 方法简介

从玻恩-奥本海默近似出发, 采用二阶微扰方法求解非相对论的薛定谔方程, 可得到双原子体系振动能谱的展开式<sup>[2]</sup>

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

式(1)与通常的 Herzberg 公式<sup>[11]</sup>的区别在于多出了包含光谱常数  $\omega_0$  与  $\omega_{e0}$  的两个微量小项。AM 方法的出发点在于将式(1)重新表述成矩阵形式

收稿日期: 2011-05-11, 修订日期: 2011-08-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(11074204) 和教育部基金项目(20100181110085)资助

作者简介: 张 焱, 1987 年生, 四川大学物理科学与技术学院硕士研究生 e-mail: abnormal\_zy@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: swg@mail.xhu.edu.cn

$$\mathbf{AX} = \mathbf{E} \quad (2)$$

其中:

$$\mathbf{A}_k = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^k; \mathbf{X} = \begin{pmatrix} \omega_0 \\ \omega'_e \\ -\omega_e x_e \\ \omega_e y_e \\ \vdots \end{pmatrix}_{m \times 1}; \mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_{\nu_1} \\ E_{\nu_2} \\ E_{\nu_3} \\ \vdots \\ E_{\nu_s} \end{pmatrix}_{m \times 1} \quad (3)$$

于是只需从实验测得的一组振动能级中选取  $m=8$  个组成列矩阵  $\mathbf{E}$  (其中  $\nu$  为所取实验能级对应的振动量子数), 就可由式(2), 通过标准的代数方法求解得到振动光谱常数的列矩阵  $\mathbf{X}$ , 将光谱常数代入振动能谱式(1)即可得到双原子体系的完全振动能谱  $\{E_\nu\}$ 。

因为从  $n$  个已知实验能级中任意选取 8 个的可能选法有  $C_n^8$  种, 所以可由式(2)解得  $C_n^8$  组可能的振动光谱常数  $\mathbf{X}$ 。使用一组物理判据<sup>[2]</sup>可从这  $C_n^8$  组可能的物理表象中选择出最能正确反映电子态振动光谱信息的最佳振动光谱常数  $\mathbf{X}$ 。以上简述的即是使用双核电子态体系的一组已知实验振动能级子集  $[E_\nu]$  研究其包含全部高振动激发态能级的完全振动能谱  $\{E_\nu\}$  和精确离解能  $D_e$  的代数方法 (AM)<sup>[2, 3, 6]</sup>。

### 1.2 存在实验误差时的理论偏差增益

在 AM 中, 式(3)所含的振动能量列矩阵和振动光谱常数列矩阵均是 8 阶的, 这是源于描述振动能级严格物理规律的展开式(1)使用了 8 项贡献。但是, 不同的双核电子态体系的物理性质互不相同, 因此各自的能级(或势能)展开的具体表达式(项数)可能也不相同。

讨论如下情况。假设某指定阶数的曲线精确地描述了一组实验数据, 当其中一个或若干个实验数据存在很小偏差时, 若采用更高阶数的曲线来描述这组含有很小偏差的数据, 则可能不但不会得到更好的结果, 反而可能将已经存在的很小偏差放大。

考虑两个函数

$$g(x) = \sum_{i=0}^m a_i x^i; f(x) = \sum_{k=0}^n b_k x^k \quad (4)$$

式中  $g(x)$  是一条与一组实验数据符合得较好的  $m$  阶曲线。现在用  $n(n > m)$  次曲线  $f(x)$  来描述  $g(x)$  代表的这组实验数据。当其中的某个变量  $x_p$  对应的实验数据对于低阶曲线  $g(x)$  有一个很小的偏差  $\Delta$ , 即点  $(x_p, g(x_p))$  变成了点  $(x_p, g(x_p) + \Delta)$ , 则有

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^n b_k x_j^k &= g(x_j), j \neq p \\ \sum_{k=0}^n b_k x_p^k &= g(x_p) + \Delta \end{aligned} \quad (5)$$

在求解式(5)之前, 首先定义偏差函数

$$h_n(x) = f(x) - g(x) \quad (6)$$

由式(4)和式(5)可知偏差函数满足

$$h_n(x_j) = 0, j \neq p; h_n(x_p) = \Delta \quad (7)$$

分析式(6)和式(7), 可得偏差函数

$$h_n(x) = \Delta \frac{\prod_{i \neq p} (x - x_i)}{\prod_{i \neq p} (x_p - x_i)} \quad (8)$$

而式(5)的解  $b_k$  就可以由  $a_k$  与式(8)对应次数的展开系数之和得到。

现在将振动光谱作为与上述讨论对应的一个具体物理实例, 可令  $x = \nu + \frac{1}{2}$ , 则  $x_p - x_i = \nu_p - \nu_i$ , 从而式(8)所描述该具体物理问题的理论偏差改写为

$$\Delta E(\nu) = E(\nu)_f - E(\nu)_g = \Delta \times \frac{\prod_{i \neq p} (\nu - \nu_i)}{\prod_{i \neq p} (\nu_p - \nu_i)} \quad (9)$$

其中, 与式(6)对应,  $\Delta E(\nu)$  表示较高阶能级函数  $E(\nu)_f$  和较低阶能级函数  $E(\nu)_g$  的能级差,  $\nu$  表示振动量子数,  $\nu_i$  表示所选取实验数据对应的振动量子数,  $\nu_p$  表示有偏差的那个实验数据对应的振动量子数。由式(9), 可知只要理论偏差的增益有

$$\left| \frac{\prod_{i \neq p} (\nu - \nu_i)}{\prod_{i \neq p} (\nu_p - \nu_i)} \right| > 1 \quad (10)$$

高阶函数  $E(\nu)_f$  的偏差就会出现放大效应。而且式(10)的偏差增益条件也是容易满足的。由此可以预见对于双原子体系振动光谱, 当振动激发态高于已知实验能级的振动态, 尤其是当前者接近离解能时, 就可能出现很明显的偏差放大效应。

由上述分析可知, 对于本身具有低阶( $m$  阶)能级展开性质的振动能级就不宜采用高阶( $n$  阶)的能级展开, 否则就很有可能会产生偏差放大; 而对于本身具有更高阶( $n$  阶)能级展开性质的振动能级也不宜采用(小于  $n$  的)  $m$  阶的能级展开。但是, 原来的 AM 方法却统一采用了( $m=$ )8 阶能级展开。这就是为什么以前 AM 方法能给出大批双核体系电子态的精确振动完全能谱, 但对部分电子态所给出的结果却并不很理想的重要原因。因此, 本文建议式(3)中的  $m$  值应是可变的, 即不固定取  $m=8$ , 而是根据不同电子态的振动能级(或势能)展开性质而取不同的阶数。

## 2 结果与讨论

本文采用改进后的阶数可变的 AM 方法研究了  $N_2 - a^1\Sigma_u^-, Li_2^+ - 2^2\Sigma_g^+, ^4HeD^+ - X^1\Sigma^+$  和  $^{39}K - ^{85}Rb - (2)^3\Sigma^+$  等不同双核电子态体系的完全振动能谱与离解能。以前当用阶数固定为 8 的 AM 方法研究这些体系时, 所获结果不甚满意。表 1 列出了本文用改进后的可变阶数的 AM 方法和文献给出的这些双核体系的振动光谱常数。比较可见, AM 和文献值在较低阶的振动光谱常数时符合得很好, 在高阶时有较大差异。在表 1 中, 由于篇幅所限, 已经求得的一些高阶的 AM 光谱常数没有全部列出。

为了例示上节中关于偏差增益的分析, 首先以  $N_2$  分子的  $a^1\Sigma_u^-$  电子态为例, 将 AM 的计算结果列于表 2, 比较分析了采用不同阶数的 AM 方法(即在 AM 中选用不同数目的已知实验振动能级)所得的结果。

表 2 中, 选取 8 个实验数据实际上只是在选取 7 个实验能级的基础上多选择了  $\nu=2$  时的那一个实验数据。此时我

**Table 1** Vibrational spectroscopic constants of some diatomic states (quantities are in  $\text{cm}^{-1}$ )

电子态	AM 方法的阶数	$\omega_0$	$\omega'_e$	$\omega_e x_e$	$10^2 \omega_e y_e$	$10^3 \omega_e z_e$	$10^4 \omega_e t_e$	$10^5 \omega_e s_e$	
$\text{N}_2 - a'^1 \Sigma_u^-$	7	AM	-0.009 11	1 530.27	12.084	4.342	-0.519	0.114	-0.021
		文献[12]		1 530.27	12.078	4.153	2.96		
$\text{Li}_2^+ - 2^2 \Sigma_g^+$	5	AM	-0.618	83.499	0.741	1.129	-0.219		
		文献[13]		82.94	0.623				
$^4\text{HeD}^+ - X^1 \Sigma^+$	11	AM*	-0.571 2	2 505.87	107.652	1 090	-4 422	11 240	-18 400
$^{39}\text{K } ^{85}\text{Rb} - (2)^3 \Sigma^+$	3	AM	-0.001 19	48.638 2	0.171 58				
		文献[14]		48.638 5	0.172 36	0.015 2			

$\omega'_e = \omega_e + \omega_{e0}$ , \* No spectroscopic constant has been found for this state

**Table 2** Vibrational energies for  $\text{N}_2 a'^1 \Sigma_u^-$  (in  $\text{cm}^{-1}$ )

振动量子数 $\nu$	实验振动能级[13]	AM 能谱 (阶数 $m=7$ )	AM 能谱 (阶数 $m=8$ )	$m=8$ 相对于 $m=7$ 的理论偏差增益	式(9)算的理论偏差 $\Delta E(\nu)$	AM 能级偏差 $E_\nu^{(8)} - E_\nu^{(7)}$
0	762.110 0	<b>762.110 0</b>	<b>762.110 0</b>	0	0	0
1	2 268.350	<b>2 268.350 0</b>	<b>2 268.350 0</b>	0	0	0
2	3 750.800	3 750.796 6	<b>3 750.800 0</b>	1	3.370 621 75E-3	3.370 621 75E-3
3	5 209.700	5 209.690 2	5 209.695 8	1.655	5.576E-3	5.576E-3
4	6 645.270	6 645.260 8	6 645.266 3	1.641	5.531E-3	5.531E-3
5	8 057.740	8 057.729 0	8 057.732 9	1.143	3.852E-3	3.852E-3
6	9 447.320	9 447.307 2	9 447.308 9	0.500	1.685E-3	1.685E-3
7	10 814.20	<b>10 814.200 0</b>	<b>10 814.200 0</b>	0	0	0
8	12 158.61	12 158.605 1	12 158.604 4	-0.218	-7.354E-4	-7.354E-4
9	13 480.71	13 480.713 5	13 480.713 0	-0.175	-5.883E-4	-5.883E-4
10	14 780.71	<b>14 780.710 0</b>	<b>14 780.710 0</b>	0	0	0
11	16 058.77	16 058.772 9	16 058.773 4	0.143	4.815E-4	4.815E-4
12	17 315.08	17 315.074 4	17 315.074 9	0.143	4.815E-4	4.815E-4
13	18 549.78	<b>18 549.780 0</b>	<b>18 549.780 0</b>	0	0	0
14	19 763.05	19 763.048 4	19 763.047 9	-0.165	-5.576E-4	-5.576E-4
15	20 955.03	20 955.030 8	20 955.030 1	-0.182	-6.128E-4	-6.128E-4
16	22 125.87	<b>22 125.870 0</b>	<b>22 125.870 0</b>	0	0	0
17	23 275.70	<b>23 275.700 0</b>	<b>23 275.700 0</b>	0	0	0
18	24 404.65	24 404.644 5	24 404.639 6	-1.457	-4.911E-3	-4.911E-3
19	25 512.84	25 512.815 9	25 512.791 6	-7.195	-2.425E-2	-2.425E-2
20		26 600.313 9	26 600.238 2	-22.455	-7.569E-2	-7.569E-2
...						
30		36 347.551 0	36 324.966 7	-6 700.318	-22.584 2	-22.584 2
...						
40		43 962.823 9	43 542.996 6	-124 554.9	-419.827 3	-419.827 3
...						
46		47 328.565 9	45 806.691 9	-451 511.4	-1 521.874 0	-1 521.874 0
47		47 783.908 5	45 938.522 1	-547 491.4	-1 845.386 4	-1 845.386 4
48		48 205.519 6	45 979.677 6	-660 365.4	-2 225.842 0	-2 225.842 0
...						
55		50 060.955 6				
56		50 143.480 1				
57		50 172.667 1				
$D_e$	<b>50 183.437</b>	<b>50 182.989 9</b>	<b>45 992.525 8</b>			<b>-4 190.464 1</b>

Note: The bold-type energies are the selected ones used in the AM studies

们可以将由 7 个实验数据经 AM 方法得到的能谱结果看作是上节提到的很好地符合实验数据的  $m=7$  的低阶曲线  $E(\nu)_g$ , 而将由 8 个实验数据得到的能谱看作是上文所述的  $m$

$=8$  的高阶曲线  $E(\nu)_f$ . 容易看到, 实验值与由 7 个实验数据(所选能级  $\nu_i=0, 1, 7, 10, 13, 16, 17$ )产生的  $\nu=2$  这一能级之间有一很小偏差  $\Delta=3 750.800-3 750.796 629 378 25$

=3.370 621 75E-3 (能级发生偏差的振动量子数  $\nu_p = 2$ )。根据上节的理论分析,利用式(10)和式(9)可分别计算这一

偏差在不同振动能级上的理论偏差增益  $\frac{\prod_{i \neq p} (\nu - \nu_i)}{\prod_{i \neq p} (\nu_p - \nu_i)}$  与理论

偏差  $\Delta E(\nu)$ 。由不同阶数的 AM 方法计算得到的能级差 ( $E_\nu^{(8)} - E_\nu^{(7)}$ ) 正好等于由式(9)计算的理论偏差,进而验证了式(9)的正确性。

从表 2 知,对于  $\nu=2$  的振动态,由 7 个实验数据算得的理论能级与实验能级之间仅有一个很小的(可能来自实验测量的)偏差  $\Delta=3.370 621 75E-3$ 。如果用  $m=8$  的高阶 AM 方法来研究该电子体系的完全振动能谱,即在  $m=7$  的基础上多选了  $\nu=2$  的实验振动能级,也就是在计算中引入了这个很小的偏差  $\Delta=3.370 621 75E-3$ 。通过实际计算可以发现该偏差在  $\nu=48$  的振动能级上确实被放大了(即偏差增益为  $-2 225.842/3.370 621 75E-3)-660 365.4$  倍之巨。由于这个微小偏差的逐渐放大,一方面使得在振动态  $\nu$  很高的能级上,  $m=8$  的高阶理论能级严重地偏离  $m=7$  的正确理论能级;另一方面,还导致了  $m=8$  的高阶理论能级收敛至完全错误的离解极限。在此例中,  $m=8$  的高阶理论结果收敛于  $\nu=48$  的振动态,由其按正确的解析公式<sup>[3, 6]</sup>算得的离解能为  $45 992.525 8 \text{ cm}^{-1}$ ,比实验离解能  $50 183.437 \text{ cm}^{-1}$  小了  $4 190.4641 \text{ cm}^{-1}$ 。而由  $m=7$  的正确理论能级算得的离解能为  $50 182.989 9 \text{ cm}^{-1}$ ,与实验离解能仅差  $0.447 \text{ cm}^{-1}$ 。此例充分地说明,对该电子态及其对应的势能,其振动能谱展开至式(1)中包含振动常数  $\omega_e t_e$  的第七项即可精确地再现文献[12]给出的含有 20 个能级的实验能级子集  $\{E_\nu\}$ ,并能由  $m=7$  的较低阶 AM 方法求得包含 58 个振动能级的完全振动能谱  $\{E_\nu\}$  和该能谱对应的正确离解能。而使用  $m=8$  的较高阶 AM 方法则会将其  $\nu=2$  时存在的微小偏差逐渐放大,并最终产生完全错误的能谱。这种“初始条件的微小差异经迅速放大并最终产生巨大的差别”正是美国气象学家爱德华·罗伦兹发现的“蝴蝶效应”在分子光谱中的生动实例。

注意,当选用实验数据较少时所求出的光谱常数也相应减少,正如表 1 中最后一个电子态  $^{39}\text{K } ^{85}\text{Rb}-(2)^3\Sigma^+$  的情形一样。但是,文献中为了求得更高阶的光谱常数可能采用了过多的含有实验误差的光谱数据,从而在不知不觉中产生了上文所述的那种偏差放大效应,致使由文献光谱常数求得的该电子态的最大振动能量为  $4 064.51 \text{ cm}^{-1}$ ,比实验所测得的

离解能  $3 447 \text{ cm}^{-1}$  大了  $617.51 \text{ cm}^{-1}$ ,百分误差达 17.9%。另外,从各个体系所选用的不同数量的实验数据及其研究结果,确实可以看出这种可变阶数的 AM 方法在物理上更科学地反映了各个不同电子态体系的能级(或势能)展开特性和物理本质。

由于篇幅所限,表 3 没有列出采用可变阶数的 AM 方法研究出的不同双原子体系的完全振动能谱  $\{E_\nu\}$ ,而仅给出了由这些精确能谱产生的体系离解能  $D_e(\text{AM})$ 。它们都与实验结果精确相符。

Table 3 Dissociation energies for some diatomic states (in  $\text{cm}^{-1}$ )

电子态	AM 阶数	$D_e(\text{AM})$	$D_e(\text{experimental})$	文献
$\text{N}_2-a'^1\Sigma_u^-$	7	50 182.989 9	50 183.437	[12]
$\text{Li}_2^+-2^2\Sigma_g^+$	5	2 389.914	2 390.0	[13]
$^4\text{HeD}^+-X^1\Sigma^+$	11	16 455.95	16 456.21	[15]
$^{39}\text{K } ^{85}\text{Rb}-(2)^3\Sigma^+$	3	3 446.92	3 447	[14]

### 3 结 论

本文从 AM 方法的理论基础出发,指出由于各个双核体系电子态的物理性质不同,从而各自的能级(或势能)展开的具体表达式(项数)不同,因此在 AM 方法中不宜使用统一(固定阶数)的能级展开式,并强制所有电子态都遵守该式。结合本文分析的用不同阶函数表示同一物理量时可能会产生的误差增益,于是建议将 AM 方法改进为阶数( $m$ )可变的物理方法。用阶数可变的 AM 方法使得可用最适合各个具体电子态的阶数(能级展开的项数)来更客观地研究该态的能级展开性质,而不是用固定的阶数来加以非物理的不当约束。

使用阶数可变的 AM 方法分别研究了原来用固定阶数的 AM 方法未能给出满意结果的  $\text{N}_2-a'^1\Sigma_u^-$ ,  $\text{Li}_2^+-2^2\Sigma_g^+$ ,  $^4\text{HeD}^+-X^1\Sigma^+$  和  $^{39}\text{K } ^{85}\text{Rb}-(2)^3\Sigma^+$  等不同双核电子态的完全振动能谱与离解能,计算结果大大优于以前用固定阶数( $m=8$ )的 AM 方法所得的结果,不仅与已知实验数据精确相符,而且还正确地预言了实验未能获得的各个电子态的全部高激发振动能级和相应的体系离解能。研究表明,可变阶数的 AM 方法可更广泛地应用于研究各类双核体系电子态的完全振动能谱和体系离解能。

### References

- [1] Bolton K, Schlegel H B, Hase W L, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1: 999.
- [2] Sun Weiguo, Hou Shilin, Feng Hao, et al. J. Mol. Spectrosc., 2002, 215: 93.
- [3] Sun Weiguo, Ren Weiyi, Hou Shilin. Mol. Phys., 2005, 103: 2335.
- [4] SUN Wei-guo, LIU Xiu-ying, WANG Yu-jie, et al(孙卫国,刘秀英,王宇杰,等). Prog. in Phys. (物理学进展), 2007, 27: 151.
- [5] REN Wei-yi, SUN Wei-guo(任维义,孙卫国). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2005, 54: 594.
- [6] SUN Wei-guo, FAN Qun-chao, REN Wei-yi(孙卫国,樊群超,任维义). Sci. China Ser. G(中国科学 G 辑), 2007, 37: 611.
- [7] Sun Weiguo, Liu Xiuying, Wang Yujie, et al. Front. Phys. China, 2008, 3: 382.
- [8] Fan Qunchao, Sun Weiguo. Spectrochi. Acta Part A, 2009, 72: 298.

- [9] FAN Qun-chao, SUN Wei-guo, FENG Hao(樊群超, 孙卫国, 冯 灏). Spectrochi. Acta Part A, 2009, 74: 911.
- [10] FAN Qun-chao, FENG Hao, SUN Wei-guo(樊群超, 冯 灏, 孙卫国). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2010, 59: 203.
- [11] Herzberg G(赫兹堡 G 著). Molecular Spectra and Molecular Structure ( I )—Spectra of Diatomic Molecules(分子光谱与分子结构(第 1 卷)—双原子分子光谱). Translated by WANG Ding-chang(王鼎昌, 译). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1983. 307.
- [12] Lofthus A, Krupenie P H. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1977, 6: 113.
- [13] Schmidt-Mink I, Müller W, Meyer W. Chem. Phys. , 1985, 92: 263.
- [14] Amiot C. J. Mol. Spectrosc, 2000, 203: 126.
- [15] Coxon J A, Hajigeorgiou P G. J. Mol. Spectrosc. , 1999, 193: 306.

## Vibrational Levels and Dissociation Energies of Diatomic Systems Using Algebraic Method

ZHANG Yi<sup>1</sup>, SUN Wei-guo<sup>2,3\*</sup>, FU Jia<sup>1</sup>, FAN Qun-chao<sup>2</sup>, FENG Hao<sup>2</sup>, LI Hui-dong<sup>3</sup>

1. School of Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China

2. School of Physics and Chemistry, Research Center for Advanced Computation, Xihua University, Chengdu 610039, China

3. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China

**Abstract** The fixed order in the algebraic method (AM) suggested by Sun et al. is changed to be a flexible one in the vibrational energy expansion because the order of diatomic potential energy expansion may not be a constant. The AM with a flexible order was used to tackle the possible “butterfly effect” that may be encountered in spectroscopic computations, and to study the full vibrational levels  $\{E_v\}$  and the dissociation energies  $D_e$  for  $N_2 - a'^1\Sigma_u^-$ ,  $Li_2^+ - 2^2\Sigma_g^+$ ,  $^4HeD^+ - X^1\Sigma^+$  and  $^{39}K^{85}Rb - (2)^3\Sigma^+$  electronic systems. The results reproduced all known experimental vibrational energies, and predicted correct dissociation energies and all unknown high-lying levels that may not be given if one uses original AM. The calculations showed that the modified AM can be extended to study the full vibrational spectra for many more diatomic systems.

**Keywords** Diatomic molecule; Vibrational level; Dissociation energy; Algebraic method; Deviation amplification

(Received May 11, 2011; accepted Aug. 2, 2011)

\* Corresponding author