

# Murrell-Sorbie 势能参数与双原子分子光谱数据的关系

盛晓伟<sup>1</sup>, 余春日<sup>2</sup>, 李萍<sup>1</sup>

- (1. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065;  
2. 安庆师范学院物理与电气工程学院, 安徽安庆 246011)

**摘要:** 导出了 Murrell-Sorbie 势能参数与双原子分子光谱数据的关系。运用 ab initio 和非线性最小二乘法拟合, 得到了分子的 Murrell-Sorbie 势能函数和势能参数; 并由得到的势能参数计算了 HF 分子和 HI 分子的光谱数据, 其计算结果与实验光谱数据符合较好。这对难以通过实验获得光谱数据的双原子分子和离子的动力学研究具有一定的参考价值。

**关键词:** 原子与分子物理; Murrell-Sorbie 势; 双原子分子; 光谱数据

**中图分类号:** O564 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-2850(2009)02-0281-3

## The relation of Murrell-Sorbie potential parameters and spectrum data for diatomic molecules

SHENG Xiaowei<sup>1</sup>, YU Chunri<sup>2</sup>, LI Ping<sup>1</sup>

- (1. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;*  
2. *School of Physics and Electrical Engineering, Anqing Teachers College, Anqing, Anhui 246011, China*)

**Abstract:** The relation of Murrell-Sorbie potential parameters and spectrum data for diatomic molecules is got. The parameters and analytic expression of Murrell-Sorbie potential for HF and HI molecules are got by using ab initio calculation and nonlinear least square method. Furthermore, the spectrum data for HF and HI molecules are calculated, which are in excellent agreement with existing experimental data. The study has reference value for the dynamics research of diatomic molecules and ions whose experimental spectrum data are difficult to get.

**Key words:** atomic and molecular physics; Murrell-Sorbie potential; diatomic molecules; spectrum data

## 0 引言

原子分子的势能函数一直是原子分子物理学十分重要的研究方向, 它与分子的动力学行为、光离化、激光机理、等离子体物理、星际介质的演化、大气环保、导弹的突防、目标的跟踪和反识别等方面有着直接的联系, 为分析分子的光谱数据、核运动轨迹、分子离解的通道选择、原子与分子间的碰撞、化学反应动力学等诸多领域提供重要的研究基础。在原子与双原子分子碰撞产生的振转激发研究中, 如果没有精确的势能函数, 就得不到准确的分子振转状态的波函数和相应的振转能级, 也就得不到准确的散射截面; 不同的势能函数, 计算出来的同一物理问题的散射截面可以相差很大, 甚至完全不同; 不准确的势能函数甚至会导致错误的结果。

研究双原子分子势能函数的方法有很多, 从较早的 HFSCF 方法到近代常用的 CI 方法和改进的量子力学从头计算法等。双原子分子的势能函数有多种形式, 其中比较重要的有: Morse 函数、Rydberg 函数、PG 函数、Murrell-Sorbie 函数、Huxley 函数、TT 函数<sup>[1]</sup>和 Varandas 函数。Murrell-Sorbie 势

能被认为是目前最好的双原子分子势能函数之一，它不仅广泛应用于电中性的双原子分子，而且成功地应用于单价分子离子。本文导出了 Murrell-Sorbie 势能参数与双原子分子光谱数据的关系式，并结合 HF 分子和 HI 分子对所得到的关系式进行了编程计算，其计算结果与实验值符合较好，验证了 Murrell-Sorbie 势的准确性以及该关系式的可靠性。

## 1 理论推导

将势能函数  $V(R)$  在  $R_e$  处进行泰勒展开，令  $x = (R - R_e)/R_e$ ，则易得下式：

$$U(x) = \frac{1}{D_e} V(R_e(x+1)) = -1 + b_0 x^2 (1 + b_1 x + b_2 x^2 + \dots),$$

其中， $b_n (n = 0, 1, 2, \dots)$  为 Dunham 系数<sup>[6]</sup>，且满足下列关系：

$$b_0 = \frac{1}{2} U^{(2)}(0), \quad b_1 = \frac{1}{3} \cdot \frac{U^{(3)}(0)}{U^{(2)}(0)}, \quad b_2 = \frac{1}{12} \cdot \frac{U^{(4)}(0)}{U^{(2)}(0)}. \quad (1)$$

其中， $U^{(n)}(0) = \frac{d^n U(x)}{dx^n} |_{x=0}$ ，则由文献<sup>[6]</sup>可得：

$$\frac{D_e B_e}{\omega_e^2} = \frac{1}{4b_0}, \quad \frac{\alpha_e \omega_e}{B_e^2} = -6(1 + b_1), \quad \frac{\chi_e \omega_e}{B_e} = -\frac{3}{2} (b_2 - \frac{5}{4} b_1^2). \quad (2)$$

由于 Murrell-Sorbie 势能函数是一个解析表达式，所以式 (2) 中的所有导数可直接求出。

$$\begin{aligned} U_{MS}(x) &= -[1 + a_1 R_e x + a_2 (x R_e)^2 + a_3 (x R_e)^3] e^{-a_1 x R_e}, \\ U(0) &= -1, \quad U^{(1)}(0) = 0, \quad U^{(2)}(0) = a_1^{*2} - 2a_2^*, \\ U^{(3)}(0) &= 6a_1^* a_2^* - 2a_1^{*3} - 6a_3^*, \quad U^{(4)}(0) = 24a_1^* a_3^* - 12a_1^{*2} a_2^* + 3a_1^{*4}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中， $a_1^* = a_1 R_e$ ； $a_2^* = a_2 R_e^2$ ； $a_3^* = a_3 R_e^3$ 。

由式 (1) ~ 式 (3)，得：

$$\begin{aligned} \frac{D_e B_e}{\omega_e^2} &= \frac{1}{2(a_1^{*2} - 2a_2^*)}, \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}, \quad \frac{\alpha_e \omega_e}{B_e^2} = -\left(6 + \frac{12a_1^* a_2^* - 12a_3^* - 4a_1^{*3}}{a_1^{*2} - 2a_2^*}\right), \\ \frac{\chi_e \omega_e}{B_e} &= -\frac{1}{8} \times \frac{24a_1^* a_3^* - 12a_1^{*2} a_2^* + 3a_1^{*4}}{a_1^{*2} - 2a_2^*} + \frac{5}{24} \left(\frac{6a_1^* a_2^* - 2a_1^{*3} - 6a_3^*}{a_1^{*2} - 2a_2^*}\right)^2. \end{aligned} \quad (4)$$

## 2 具体计算

利用 ab initio Gaussian 98 程序计算了 HF 分子和 HI 分子在一定核间距范围内的单点势能，然后采用 Murrell-Sorbie 势函数形式对其进行非线性最小二乘法拟合，得到了体系的势能函数。该势能函数的势能参数如表 1 所示，对应的势能曲线如图 1 和图 2 所示。

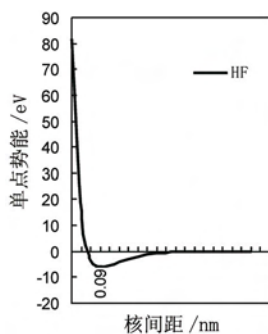


图 1 HF 的势能曲线

Fig. 1 The potential curve of HF

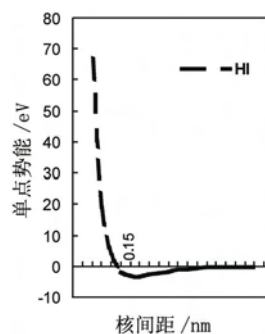


图 2 HI 的势能曲线

Fig. 2 The potential curve of HI

根据势能参数和式 (4) 编程计算了光谱数据, 其计算结果如表 2 所示, 从表 2 中可以明显看出: 使用文中理论计算结果与实验测量的结果非常近似, 从而验证了理论推导的正确。

表 1 拟合的 HF 和 HI 分子基态 Murrell-Sorbie 势能参数  
Tab. 1 The fitted parameters of Murrell-Sorbie potential for ground state HF and HI

	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$
HF	0.092	6.135	42.210	395.8	3.815
HI	0.161	3.196	36.830	371.7	1.938

表 2 HF 和 HI 分子基态的光谱数据计算值与实验值的比较  
Tab. 2 The comparison between calculated and experiment values of spectrum data for HF and HI

	$\omega_e$	$\omega_e \chi_e$	$B_e$	$\alpha_e$
HF	4 138.320 <sup>[2]</sup>	89.880 <sup>[2]</sup>	20.956 <sup>[2]</sup>	0.798 <sup>[2]</sup>
	4 286.210	96.099	22.351	0.876
HI	2 309.014 <sup>[3]</sup>	39.644 <sup>[3]</sup>	6.426 <sup>[3]</sup>	0.169 <sup>[3]</sup>
	2 331.077	40.954	6.639	0.178

注: 各振转常数均以  $\text{cm}^{-1}$  为单位

### 3 结论

把势能函数在势阱位置进行泰勒展开, 利用分子振转能级与势能之间的关系, 导出了势能参数与双原子分子光谱常数的关系式。运用非线性最小二乘法, 采用 Murrell-Sorbie 势函数形式对离散势能点进行拟合, 得到了分子的势能函数和势能参数; 并由此计算了分子的光谱数据, 其计算结果与实验得到的光谱数据的符合程度较文献<sup>[7]</sup>更高。研究结果对难以获得实验光谱数据的双原子分子和离子的动力学研究有一定的参考价值。

#### [参考文献] (References)

- [1] TANG K T, TOENNIES P J. An improved simple model for the van der Waals potential[J]. J. Chem. Phys., 1984, 80(8): 3726~3741.
- [2] HERZBERG G. 分子光谱与分子结构 (第 1 卷) [M]. 王鼎昌. 北京: 科学出版社, 1983.  
HERZBERG G. The structure and spectrum of molecule (volume 1) [M]. WANG D C. Beijing: Science Press, 1983. (in Chinese)
- [3] 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.  
ZHU Z H, YU H G. The structure and potential of molecule[M]. Beijing: Science Press, 1997. (in Chinese)
- [4] 许长存, 过巴吉. 原子和分子光谱学[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1989.  
XU C C, GUO S J. The spectroscopy of atom and molecule[M]. Dalian: Dalian University of Technology Press, 1989. (in Chinese)
- [5] 褚圣麟. 原子物理学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1979.  
CHU S L. Atomic physics[M]. Beijing: People's Education Press, 1979. (in Chinese)
- [6] DUNHAM J L, The energy levels of a rotating vibrator[J]. Phys. Rev., 1932, 41(6): 721~731.
- [7] 余春日, 凤尔银, 程新路, 等. Murrell-Sorbie 势能参数与双原子分子光谱数据的关系研究[J]. 光谱实验室, 2006, 23 (2): 281~284.  
YU C R, FENG E Y, CHENG X L, et al. Study of the relations to Murrell-Sorbie potential parameters and spectrum data for diatomic molecules[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2006, 23(2): 281~284. (in Chinese)