

采用多参考组态相互作用方法研究 $\text{AsN}(X^1\Sigma^+)$ 自由基的光谱常数与分子常数*

王杰敏[†] 孙金锋

(洛阳师范学院物理与电子信息学院, 洛阳 471022)

(河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2010年8月30日收到; 2011年3月11日收到修改稿)

采用内收缩多参考组态相互作用方法和相关一致基对 $\text{AsN}(X^1\Sigma^+)$ 自由基的势能曲线进行了研究. 计算过程中对两原子分别采用不同基组, As 原子为 aug-cc-pV5Z 基组, N 原子为 aug-cc-pV6Z 基组. 通过最小二乘法将势能曲线拟合成 Murrell-Sorbie 函数, 并进一步计算得到 $\text{AsN}(X^1\Sigma^+)$ 自由基的光谱常数. 光谱常数分别为 $D_e = 4.97$ eV, $R_e = 0.16259$ nm, $\omega_e = 1061.14$ cm^{-1} , $\omega_e x_e = 5.4715$ cm^{-1} , $B_e = 0.53919$ cm^{-1} 和 $\alpha_e = 0.003409$ cm^{-1} . 通过比较发现它们与实验值符合非常好. 利用得到的解析势能函数, 求解双原子分子核运动的径向 Schrödinger 方程, 找到了 $J=0$ 时该自由基存在的全部 67 个振动态. 对于每一振动态, 分别计算了振动能级、经典转折点、惯性转动常数和离心畸变常数. 与实验结果比较后发现, 计算结果达到了很高的计算精度.

关键词: AsN, 势能曲线, 光谱常数, 分子常数

PACS: 31.50.-x, 34.20.-b, 31.15.A, 33.15.Mt

1. 引言

自由基广泛存在于上层大气、放电和燃烧过程中, 是许多化学反应的中间体. 自由基化学反应的活性来源于未配对电子, 因此它的光谱性质很独特. As 是一种以毒性强著名的类金属, 砷中毒对人体的危害已受到广泛的关注. 从这些意义上看, AsN 自由基是一种十分重要的化合物.

实验方面, AsN 自由基的光谱得到了广泛的研究^[1-11]. 1934 年 Spinks^[1] 报道了 260—310 nm 波长范围内 $^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ 体系的跃迁谱带, 并对其进行了振动分析. 随后, 多位实验工作者都先后对该体系进行了研究. 1970 年, Jones^[4] 采用微波放电装置通过等量的 AsCl_3 和 N_2 的混合气束得到了 AsN 自由基的发射光谱, 并对其进行了完整的转动分析. 同年, Dixit 等^[5] 通过射频放电器激发获得了 AsN 的发射谱. Perdigon 和 Fémelat^[7] 首次考虑了同位素效应, 详细研究了 As^{14}N 和 As^{15}N 的 $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ 跃迁,

并给出了 $(\sigma\pi^*)A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的光谱常数. Saraswathy 等^[8] 通过少量的 AsCl_3 和 N 在石英管中的激发研究了同位素 As^{14}N 和 As^{15}N , 并分析 $v = 0-4$ 的能级, 证实了两个 $^3\Sigma^-$ 和 $C^1\Sigma^-$ 态的存在.

相对于实验工作, 理论方面对 AsN 自由基的研究很少^[12-16], 而且大多数理论对这一自由基的计算仅局限于平衡核间距、谐振频率和离解能, 对其他光谱常数 (B_e , α_e 及 $\omega_e x_e$) 却研究不多, 且文献中没有涉及势能函数、经典转折点以及在转动跃迁计算中非常重要的分子常数. 为了更全面地了解 AsN 自由基的性质, 需要进行更详细的高精度计算.

本文详细研究了 AsN 自由基基态的性质. 首先, 用内收缩多参考组态相互作用 (MRCI) 方法^[17,18] 结合相关一致基^[19] 对 AsN 基态进行了几何优化和势能曲线计算, 该计算利用 MOLPRO2008.1 程序包^[20] 进行; 然后, 用最小二乘法拟合出了它的 Murrell-Sorbie (M-S) 势能函数和光谱常数. 最后, 通过求解双原子分子核运动的径向 Schrödinger 方程, 得到了 AsN ($X^1\Sigma^+$) 自由基的分子常数和经典转折点.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10874064) 和河南省科技发展计划 (批准号: 092300410189) 资助的课题.

[†] E-mail: wangjiemin_1980@163.com

2. 理论方法

采用 MRCI 方法对 AsN 自由基进行优化和能量扫描计算. 计算过程中先对其进行完全活性空间自洽场方法计算, 为 MRCI 计算提供参考波函数. MRCI 方法能够系统地处理那些对相关能有重要贡献的组态函数^[21], 因此可以精确地处理小的聚合物^[22-27]. 本文对 As 原子使用了相关一致基 aug-cc-pV5Z, 该基组是用原始高斯基 (26s, 17p, 13d, 3f, 2g, 1h) 收缩成 [8s, 7p, 5d, 3f, 2g, 1h], 并增加了扩散函数 (1s, 1p, 1d, 1f, 1g, 1h); 对 N 原子使用了相关一致基 aug-cc-pV6Z, 该基组是用原始高斯基 (16s, 10p, 5d, 4f, 3g, 2h, 1i) 收缩成 [7s, 6p, 5d, 4f, 3g, 2h, 1i], 同时也增加了扩散函数 (1s, 1p, 1d, 1f, 1g, 1h, 1i). 这种基组非常大, 而且含有扩散函数, 能很好地描述原子间距离较大时的相互作用.

AsN 自由基的分子轨道由 As 原子的 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 4p 轨道和 N 原子的 1s, 2s, 2p 轨道组成, 最低能量轨道为 1σ, 其他轨道按能量由低到高依次排列为 2σ, 2pσ, 3sσ, 3pσ, 2pπ, 3dσ, 3pπ, 4sσ, 4pσ, 4dσ, 3dπ. 所以 AsN 基态电子态为 X¹Σ⁺, 对应的电子组态为 (1σ)²(2σ)²(3σ)²(4σ)²(1π)⁴(5σ)²(6σ)²(2π)⁴(7σ)²(8σ)²(9σ)²(3π)⁴. 当电子从 3π 轨道跃迁到 4π 轨道, 产生了激发态 A¹Π 和 ³Π.

势能曲线的计算利用 MOLPRO 程序包完成.

MOLPRO 计算只能使用阿贝尔点群. 对于具有 C_{∞v} 对称性的 AsN 自由基, 只能转化为不可约表示序号为 a₁/b₁/b₂/a₂ 的 C_{2v} 对称性, 用不可约表示. 详细地, 对于基态 X¹Σ⁺, 对应于 As 原子的开壳层 3s3p 和 N 原子的 2s2p, 9 个分子轨道被放入活性空间 (4a₁, 2b₁, 2b₂, 1a₂), 剩余的轨道被放入闭壳层空间 (8a₁, 3b₁, 3b₂, 1a₂). 使用分子轨道 (12a₁, 5b₁, 5b₂, 1a₂) 计算得到的势能曲线非常光滑. 能量扫描过程中, 计算的步长取为 0.02 nm, 只有在平衡位置附近步长才取为 0.005 nm. 为了得到准确的离解能, 能量扫描范围为 0.09—1.69 nm, 在此范围内势能曲线完全收敛.

3. 结果及讨论

3.1. 解析势能函数

利用最小二乘法将计算得到的势能曲线拟合成 M-S 函数, 该函数已经成功地应用于多个双原子分子体系^[28-31]. M-S 函数^[32]形式如下:

$$V(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right) \exp(-a_1 \rho), \quad (1)$$

式中 $\rho = R - R_e$, R 和 R_e 分别为两原子的核间距和平衡核间距; D_e 为离解能; a_i 为拟合系数. 绝大多数情况下, n 越大, 拟合精度越高. 通过比较, 在截断至五次项时 ($n = 5$) 得到了最好的结果. 拟合得到的结果列于表 1.

表 1 AsN(X¹Σ⁺) 自由基的 M-S 解析势能函数

D_e/eV	R_e/nm	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	a_4/nm^{-4}	a_5/nm^{-5}	E_{RMS}/eV
4.97	0.16259	23.4633	237.169	151.008	6875.99	15382.8	0.00763223

为了评价表 1 列出的势能函数的质量, 引入了均方根误差 E_{RMS} . E_{RMS} 的表达式为

$$E_{\text{RMS}} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (V_{\text{APEF}} - V_{\text{ab initio}})^2}, \quad (2)$$

式中 V_{APEF} 和 $V_{\text{ab initio}}$ 分别为拟合得到的能量值和从头计算得到的能量值, N 为拟合数据点个数 ($N = 127$). E_{RMS} 的计算值也被列在表 1 中. 从表 1 可以看到, 拟合得到的均方根误差仅为 0.00763223 eV (0.736 kJ/mol). 远远小于化学精度^[33] (4.184 kJ/mol). 这说明 M-S 函数非常适合拟合 AsN 的势能曲线, 能够很好地再现分子中原子间的相互作用情况, 同时也说明我们的拟合过程是精确可靠的.

3.2. 振动能级、振动经典转折点及离心畸变常数

在绝热近似下, 核运动的径向 Schrödinger 方程为

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1) + V(r) \right] \Psi_{v,J}(r) = E_{v,J} \Psi_{v,J}(r), \quad (3)$$

式中 $V(r)$ 为表 1 所列的 AsN(X¹Σ⁺) 自由基的解析势能函数, μ 为该自由基的约化质量, v 和 J 分别为振动和转动量子数, $E_{v,J}$ 和 $\Psi_{v,J}(r)$ 分别为 Schrödinger 方程特征值和特征函数. 给定振动能级的转动子能级 $E_{v,J}$ 可表示为

$$E_{v,J} = G(v) + B_v[J + (J + 1)] - D_v[J(J + 1)]^2 + H_v[J(J + 1)]^3 + L_v[J(J + 1)]^4 + M_v[J(J + 1)]^5 + N_v[J(J + 1)]^6 + O_v[J(J + 1)]^7, \quad (4)$$

式中 $G(v)$ 为振动能级, B_v 为惯性转动常数, $D_v, H_v,$

L_v, M_v, N_v 和 O_v 为离心畸变常数.

通过求解核运动的径向 Schrödinger 方程, 找到了 $\text{AsN}(X^1\Sigma^+)$ 自由基 $J=0$ 时的全部 67 个振动态, 对每个振动态还分别计算了其振动能级、经典转折点 R_{\min} 和 R_{\max} 、惯性转动常数和离心畸变常数.

本文计算得到的这些结果分别列于表 2 和表 3 中.

表 2 本文计算得到 $J=0$ 时 $\text{AsN}(X^1\Sigma^+)$ 自由基的振动能级 $G(v)$ 和经典转折点 R_{\min}, R_{\max}

v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	R_{\min}/nm	R_{\max}/nm	v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	R_{\min}/nm	R_{\max}/nm
0	539.1322	0.15789	0.16819	34	29853.1100	0.13376	0.23959
1	1609.1359	0.15459	0.17251	35	30470.9040	0.13353	0.24189
2	2667.5204	0.15244	0.17569	36	31072.7162	0.13330	0.24425
3	3714.2132	0.15077	0.17840	37	31658.2978	0.13309	0.24668
4	4749.1400	0.14938	0.18086	38	32227.3848	0.13288	0.24918
5	5772.2246	0.14817	0.18314	39	32779.6969	0.13268	0.25177
6	6783.3888	0.14710	0.18530	40	33314.9355	0.13249	0.25444
7	7782.5526	0.14614	0.18738	41	33832.7813	0.13231	0.25722
8	8769.6337	0.14526	0.18938	42	34332.8923	0.13213	0.26010
9	9744.5476	0.14445	0.19133	43	34814.9011	0.13197	0.26311
10	10707.2075	0.14370	0.19325	44	35278.4112	0.13181	0.26626
11	11657.5242	0.14301	0.19513	45	35722.9937	0.13166	0.26957
12	12595.4060	0.14235	0.19699	46	36148.1822	0.13152	0.27305
13	13520.7583	0.14174	0.19883	47	36553.4681	0.13138	0.27674
14	14433.4838	0.14116	0.20066	48	36938.2938	0.13125	0.28067
15	15333.4824	0.14061	0.20248	49	37302.0457	0.13113	0.28487
16	16220.6505	0.14009	0.20429	50	37644.0453	0.13102	0.28939
17	17094.8814	0.13959	0.20611	51	37963.5395	0.13091	0.29431
18	17956.0650	0.13912	0.20792	52	38259.6908	0.13082	0.29971
19	18804.0873	0.13867	0.20975	53	38531.5681	0.13073	0.30570
20	19638.8305	0.13824	0.21158	54	38778.1455	0.13065	0.31244
21	20460.1725	0.13783	0.21342	55	38998.3206	0.13058	0.32016
22	21267.9870	0.13743	0.21527	56	39190.9908	0.13052	0.32919
23	22062.1429	0.13706	0.21714	57	39355.2768	0.13047	0.33999
24	22842.5041	0.13669	0.21903	58	39491.0912	0.13042	0.35314
25	23608.9292	0.13634	0.22094	59	39600.2696	0.13039	0.36900
26	24361.2709	0.13601	0.22288	60	39687.6295	0.13037	0.38696
27	25099.3762	0.13569	0.22484	61	39759.7461	0.13034	0.40563
28	25823.0852	0.13538	0.22683	62	39821.7962	0.13032	0.42427
29	26532.2311	0.13508	0.22885	63	39876.4377	0.13031	0.44314
30	27226.6395	0.13480	0.23091	64	39924.6284	0.13029	0.46303
31	27906.1279	0.13452	0.23301	65	39966.3105	0.13028	0.48546
32	28570.5048	0.13426	0.23516	66	40000.3745	0.13027	0.51401
33	29219.5693	0.16279	0.23735				

实验方面,仅在文献[4]中有 $J = 0$ 时的 B_v ($v = 0, 1, 2, 3$) 值,为便于比较,我们将其一并列于表3中,从表3可以看出,本文的理论计算结果与这些实验值符合很好,当 $v = 0, 1, 2, 3$ 时,偏差仅为 0.998%,0.985%,0.941% 和 0.903%.

对于AsN($X^1\Sigma^+$)自由基的振动能级、经典转折点 and 离心畸变常数,没有找到任何实验数据,因此无法进行直接比较. 但根据表3中本文结果与已有实验数据的一致性,可以断定本文计算的分子常数是准确的.

表3 本文计算得到的 $J=0$ 时AsN($X^1\Sigma^+$)自由基的惯性转动常数 B_v 和离心畸变常数 D_v, H_v

v	B_v/cm^{-1}	$D_v/10^{-7}\text{cm}^{-1}$	$H_v/10^{-14}\text{cm}^{-1}$	v	B_v/cm^{-1}	$D_v/10^{-7}\text{cm}^{-1}$	$H_v/10^{-14}\text{cm}^{-1}$
0	0.538370(0.5438)	5.37526	5.39581	34	0.395267	8.95558	265.785
1	0.534974(0.5403)	5.42021	6.92725	35	0.389775	9.21312	295.377
2	0.531546(0.5366)	5.46677	8.56118	36	0.384152	9.49234	329.145
3	0.527986(0.5328)	5.51501	10.3056	37	0.378391	9.79603	367.874
4	0.523990	5.56503	12.1694	38	0.372480	10.1274	412.538
5	0.516061	5.61693	14.1622	39	0.366409	10.4904	464.353
6	0.516394	5.67083	16.2949	40	0.360164	10.8897	524.857
7	0.512791	5.72684	18.5792	41	0.353731	11.3308	596.015
8	0.509151	5.78508	21.0280	42	0.347094	11.8204	680.360
9	0.505471	5.84569	23.6558	43	0.340233	12.3668	781.207
10	0.501750	5.90882	26.4785	44	0.333126	12.9801	902.949
11	0.497987	5.97463	29.5138	45	0.325749	13.6732	1051.49
12	0.494181	6.04329	32.7814	46	0.318070	14.4622	1234.92
13	0.490331	6.11499	36.3031	47	0.310055	15.3677	1464.47
14	0.486434	6.18992	40.1036	48	0.301661	16.4165	1756.12
15	0.482490	6.26832	44.2101	49	0.292839	17.6443	2133.00
16	0.478496	6.35042	48.6535	50	0.283525	19.0986	2629.46
17	0.474451	6.43648	53.4683	51	0.273645	20.8443	3297.61
18	0.470352	6.52680	58.6935	52	0.263104	22.9714	4218.27
19	0.466198	6.62168	64.3733	53	0.251785	25.6053	5518.65
20	0.461987	6.72149	70.5576	54	0.239546	28.9195	7397.50
21	0.457715	6.82659	7.73033	55	0.226218	33.1408	10143.2
22	0.453381	6.93742	84.6753	56	0.211627	38.5025	14047.3
23	0.448982	7.05445	92.7479	57	0.195690	44.9825	18783.9
24	0.444515	7.17818	101.606	58	0.178691	51.4326	21275.4
25	0.439977	7.30921	111.348	59	0.161798	54.4072	14808.6
26	0.435364	7.44818	122.088	60	0.146987	51.0875	2843.24
27	0.430673	7.59581	133.958	61	0.135270	45.3481	795.712
28	0.425900	7.75292	147.112	62	0.125825	42.1492	7660.66
29	0.421040	7.92042	161.730	63	0.117408	42.5759	18996.0
30	0.416089	8.09935	178.024	64	0.109065	47.1324	39150.6
31	0.411043	8.29088	196.247	65	0.099854	59.0525	93188.5
32	0.405894	8.49637	216.697	66	0.087641	104.376	626085
33	0.400637	8.71735	239.733				

注:括号内为文献[4]的实验值.

3.3. 光谱常数

利用得到的势能函数,通过势能函数与力常数间的关系、力常数与光谱常数间的关系^[34]计算

了 AsN 自由基的其他光谱常数,所得结果连同实验结果及其他理论计算结果一并列于表 4 中. 为便于比较,表 4 还列出了优化计算所得到的 R_e 值和 ω_e 值.

表 4 本文计算得到的 AsN($X^1\Sigma^+$) 自由基的光谱常数及实验结果和其他理论计算结果

D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	数据来源
4.97	0.16259	1061.14	5.4715	0.53919	0.003409	本文(计算)
—	0.1618	1068.54	5.41	0.5457	0.0037	文献[4](实验)
—	—	—	—	0.54551	0.003366	文献[6](实验)
—	—	1068.71	5.45	0.545566	0.003659	文献[7](实验)
—	—	1075 ± 4	5.4 ± 0.6	—	—	文献[9](实验)
5.03 ± 0.02	—	—	—	—	—	文献[10](实验)
—	0.16184	1068.54	5.41	0.54551	0.003366	文献[11](实验)
—	0.16606	1056	—	—	—	文献[12](理论计算)
6.17	0.16119	1064	—	—	—	文献[13](理论计算)
1.66	0.16230	1191	—	—	—	文献[14](理论计算)
4.54	0.16227	1069.7	—	—	—	文献[15](cc-pVTZ 计算)
4.90	0.16124	1085.8	—	—	—	文献[15](cc-pVQZ 计算)
4.87	0.16252	1073.32	5.07	—	—	文献[16](理论计算)

1985 年, Ohanessian 等^[12]第一次对 AsN 自由基进行了理论研究,他们使用组态相互作用方法和非经验赝势计算了基态的平衡核间距和谐振频率,基组采用的是含有 s 和 p 轨道的 DZ 基组,并且添加了弥散 p 轨道. 从表 4 可以看出,文献[12]的 R_e 和 ω_e 值都明显偏离实验值^[11]. Toscano 等^[13]采用局域自旋密度模型势方法计算了 AsN 基态的离解能、平衡核间距和谐振频率,文献[13]在计算中对两原子采用了不同的基组,对于 As 原子使用全电子收缩基(311/211/1*)加(533/533),同时对 N 原子使用收缩基(521/41/1*)加(843/734). 文献[13]的 R_e 和 ω_e 与实验值相比优于本文的结果,但是离解能 D_e 与实验值^[10]的偏差高达 22.66%. Katsuki^[14]采用模型势和价轨道基组函数(As 原子为 711/5111; N 原子为 41/311)计算了该自由基的 D_e , R_e 和 ω_e . 由表 4 可以看出,文献[14]的计算精度明显低于本文结果,尤其是离解能低于实验值 67.0%. 2001 年, Martin 等^[15]使用多组态相互作用方法研究了包括 AsN 自由基在内的多个双原子分子,对于 AsN 自由基利用“有效核心赝势”与“核心极化势”相结合的方法配合两个相关一致基 cc-pVTZ 和 cc-pVQZ 计算了基态部分光谱常数. 文献[15]在 cc-pVTZ 基组下得到的 R_e 和 ω_e 值与实验值非常接近,但是 D_e 值

(4.54 eV) 远远小于实验值(5.03 ± 0.02) eV. 在 cc-pVQZ 基组下得到的 R_e 值与实验值符合很好,但是 ω_e 值偏差达 17.26 cm^{-1} . 最近, Peterson^[16]利用相对论小核赝势方法在 CCSD(T)/cc-pVnZ-PP 理论水平下计算了 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 D_e , 经比较发现,最好的结果是在 cc-pV5Z-PP 基组下得到的. 从表 4 可以发现,文献[16]计算得到的 R_e 值和 ω_e 值略优于本文,但是文献[16]只计算部分参数,而且 $\omega_e x_e$ 值和 D_e 值与实验值^[11]偏差很大,精度明显低于本文的计算结果.

通过上述的讨论和表 4 中的数据比较可知,本文所得光谱数据从整体上与实验数据^[4, 6, 7, 9, 10, 11]符合很好. 计算所得 R_e 值和 ω_e 值与实验值^[11]相比误差分别只有 0.46% 和 0.69%, D_e 值与最新实验离解能最小值^[10]的偏差也只有 0.79%. 计算所得的 $\omega_e x_e$ 值更接近实验值^[7], 误差仅为 0.39%. 至于 B_e 和 α_e , 本文的计算结果与实验值^[11]的偏差为 1.16% 和 1.27%, 由于这两个参数本身很小,所以这个误差是非常小的. 因此本文得到 M-S 函数是准确、可靠的. 从以上的比较也可看出,与以往的计算结果相比,本文的计算结果更精确,也更为完整.

4. 结 论

本文采用MRCI方法计算了AsN自由基基态的势能曲线. 计算过程中对两原子使用了不同的相关一致基, As原子为aug-cc-pV5Z基组, N原子为aug-cc-pV6Z基组. 通过最小二乘法, 势能曲线被拟合成

一个含有五次多项式的解析势能函数, 并得到了该自由基的光谱常数. 利用得到的势能函数, 通过求解双原子分子核运动的径向薛定谔方程, 找到了 $J=0$ 时AsN($X^1\Sigma^+$)自由基存在的全部67个振动态, 求出了每一振动态的振动能级、经典转折点、惯性转动常数和离心畸变常数. 将本文结果与实验值和其他理论结果比较后发现, 本文结果是非常精确和最完整的.

- [1] Spinks J W T 1934 *Z. Phys.* **88** 511
- [2] D'Incan J, Fémelat B 1967 *C. R. Acad. Sci. B* **264** 1261
- [3] D'Incan J, Fémelat B 1968 *C. R. Acad. Sci. B* **267** 796
- [4] Jones W E 1970 *J. Mol. Spectrosc.* **34** 320
- [5] Dixit M N, Krishnamurty G, Narasimham N A 1970 *Proc. Indian Acad. Sci A* **71** 23
- [6] Fémelat B, Jones W E 1974 *J. Mol. Spectrosc.* **49** 388
- [7] Perdigon P, Fémelat B 1982 *J. Phys. B* **15** 2165
- [8] Saraswathy P, Krishnamurty G 1988 *J. Phys.* **31** 493
- [9] Henshaw T L, McElwee D, Stedman D H, Coombe R D 1988 *J. Phys. Chem.* **92** 4606
- [10] Kerr J A, Stocker D W 1999 *Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton; Chemical Rubber Corp.)
- [11] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. 4) (New York; Van Nostrand Reinhold)
- [12] Ohanessian G, Durand G, Volatron F, Halwick P, Malrieu J P 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 545
- [13] Toscano M, Russo N 1992 *Z. Phys. D* **22** 683
- [14] Katsuki S 1995 *Can. J. Phys.* **73** 696
- [15] Martin J M L, Sundermann A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 3408
- [16] Peterson K A 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 11099
- [17] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [18] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [19] Wilson A K, Mourik T V, Dunning T H 1996 *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **388** 339
- [20] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schütz M, Celani P, Korona T, Mitrushenkov A, Rauhut G, Adler T B, Amos R D, Bernhardsson A, Berning A, Cooper D L, Deegan M J O, Dobbyn A J, Eckert F, Goll E, Hampel C, Hetzer G, Hrenar T, Knizia G, Köppl C, Liu Y, Lloyd A W, Mata R A, May A J, McNicholas S J, Meyer W, Mura M E, Nicklass A, Palmieri P, Pflüger K, Pitzer R, Reiher M, Schumann U, Stoll H, Stone A J, Tarroni R, Thorsteinsson T, Wang M, Wolf A 2008 *MOLPRO, Version 2008 MOLPRO* (Birmingham; University of Stuttgart, University of Beirmingham)
- [21] Wang X Q, Yang C L, Su T, Wang M S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6873 (in Chinese) [王新强、杨传路、苏涛、王美山 2009 物理学报 **58** 6873]
- [22] Metropoulos A, Papakondylis A, Mavridis A 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 5981
- [23] de Brouckère G 1999 *J. Phys. B* **32** 5415
- [24] Woon D E, Dunning T H 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 8877
- [25] de Brouckère G, Feller D, Brion J 1994 *J. Phys. B* **27** 1657
- [26] Wang J M, Sun J F, Shi D H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 113404
- [27] Bai F J, Yang C L, Qian Q, Zhang L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 549
- [28] Gao F, Yang C L, Ren T Q 2006 *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **758** 81
- [29] Shi D H, Zhang J P, Sun J F, Liu Y F, Zhu Z L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3856
- [30] Shi D H, Zhang J P, Sun J F, Liu Y F, Zhu Z L, Yu B H 2008 *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **860** 101
- [31] Sun J F, Wang J M, Shi D H, Zhang J C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4490 (in Chinese) [孙金锋、王杰敏、施德恒、张计才 2006 物理学报 **55** 4490]
- [32] Murrell J N, Carter S, Farantos S C, Huxley P, Varandas J C 1986 *Molecular Potential Energy Functions* (Chichester; John Wiley & Sons)
- [33] Aguado A, Paniagua M 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1265
- [34] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和、俞华根 1997 分子结构与分子势能函数(北京:科学出版社)]

Multireference configuration interaction study on spectroscopic parameters and molecular constants of $\text{AsN}(X^1\Sigma^+)$ radical*

Wang Jie-Min[†] Sun Jin-Feng

(College of Physics and Electronic Information, Luoyang Normal College, Luoyang 471022, China)

(College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(Received 30 August 2010; revised manuscript received 11 March 2011)

Abstract

The potential energy curve (PEC) of the $\text{AsN}(X^1\Sigma^+)$ radical is investigated by the highly accurate valence internally contracted multireference configuration interaction method in combination with the correlation-consistent basis sets, aug-cc-pV5Z for As and aug-cc-pV6Z for N atom. The PEC is fitted to the Murrell-Sorbie function, which is used to accurately derive the spectroscopic parameters. The parameters D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, α_e and B_e are obtained to be 4.97 eV, 0.16259 nm, 1061.14, 5.4715, 0.53919, 0.003409 cm^{-1} respectively; which accord well with the available measurements. With the obtained PEC of $\text{AsN}(X^1\Sigma^+)$, a total of 67 vibrational states are predicted when $J=0$ for the first time by numerically solving the radical Schrödinger equation of nuclear motion. For each vibrational state, the vibrational level, the classical turning points, the inertial rotation and the centrifugal distortion constants are completely reported for the first time.

Keywords: AsN, potential energy curve, spectroscopic parameter, molecular constant

PACS: 31.50.-x, 34.20.-b, 31.15.A, 33.15.Mt

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874064) and the Science and Technology Development Program of Henan Province, China (Grant No. 092300410189).

[†] E-mail: wangjiemin_1980@163.com