

# 用 MRCI 方法研究 $CS^+$ 同位素离子 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 态的光谱常数与分子常数\*

刘慧<sup>1)</sup> 邢伟<sup>1)</sup> 施德恒<sup>1)†</sup> 朱遵略<sup>2)</sup> 孙金锋<sup>2)</sup>

1) (信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

2) (河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2010年4月28日收到; 2010年6月1日收到修改稿)

利用内收缩多参考组态相互作用方法和价态范围内的最大相关一致基 aug-cc-pV6Z, 在 0.05—0.60 nm 的核间距范围内计算了  $CS^+$  离子  $X^2\Sigma^+$  和  $A^2\Pi$  态的势能曲线. 利用  $CS^+$  离子的势能曲线并在同位素质量修正的基础上, 拟合出了  $X^2\Sigma^+$  和  $A^2\Pi$  态的同位素离子  $^{12}C^{32}S^+$ ,  $^{12}C^{34}S^+$  和  $^{12}C^{33}S^+$  等的光谱常数. 对于  $X^2\Sigma^+$  态的主要同位素离子  $^{12}C^{32}S^+$ , 其光谱常数  $D_0$ ,  $D_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e X_e$ ,  $\alpha_e$  和  $B_e$  分别为 6.4694, 6.5542 eV, 0.14975 nm, 1371.89, 7.5746, 0.006481 和  $0.8616\text{ cm}^{-1}$ ; 对于  $A^2\Pi$  态的主要同位素离子  $^{12}C^{32}S^+$ , 其  $D_0$ ,  $D_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e X_e$ ,  $\alpha_e$  和  $B_e$  分别为 4.8460 eV, 4.9084 eV, 0.16449 nm, 1009.31 和  $6.4970\text{ cm}^{-1}$ , 0.006110 和  $0.7134\text{ cm}^{-1}$ . 这些数据与已有的实验结果均符合很好. 通过求解核运动的径向薛定谔方程, 找到了  $J=0$  时  $CS^+$  ( $X^2\Sigma^+$ ) 的全部 68 个振动态、 $CS^+$  ( $A^2\Pi$ ) 的全部 80 个振动态. 对于每一振动态, 还分别计算了它的振动能级、经典转折点、转动惯量及离心畸变常数, 并进行了同位素质量修正. 这些结果与已有的实验值也十分一致. 这里,  $^{12}C^{34}S^+$  和  $^{12}C^{33}S^+$  的光谱常数以及  $^{12}C^{32}S^+$  高振动态的分子常数属首次报道.

**关键词:** 同位素识别, 势能曲线, 光谱常数, 分子常数

**PACS:** 31.50. Bc, 31.50. Df, 33.15. Fm, 31.15. Vn

## 1. 引言

在星际分子云中, 已观测到许多含硫化合物, 如  $CS$ ,  $CS^+$ ,  $HCS$ ,  $HCS^+$ ,  $C_2S$  及  $C_3S$  等<sup>[1-4]</sup>. 其中  $CS^+$  在电荷转移反应形成星际介质  $CS$  的过程中起重要作用<sup>[5]</sup>, 其光谱特性已引起人们的广泛关注. 在过去的几十年里, 人们已对这一离子的各种光谱性质进行了大量的研究<sup>[5-25]</sup>.

实验方面, Jonathan 等<sup>[6]</sup>, King 等<sup>[7]</sup> 和 Frost 等<sup>[8]</sup> 于 1972 年报告了该离子的真空远紫外光电子谱, 进行了振动分析并得到了少量的光谱常数. 1975 年, List 等<sup>[9]</sup> 在观测  $CS$  的光谱时指出,  $CS^+$  离子在星际空间肯定存在. 1976 年, Coxon 等<sup>[10]</sup> 在研究  $He(2^3S)$  与  $CS_2$  的碰撞中观测到了  $CS^+$  离子的  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  跃迁, 并获得了该离子  $X^2\Sigma^+$  和  $A^2\Pi$  态

的某些光谱常数和若干低振动态的振动能级、经典转折点等分子常数. 1977 年, Gauyacq 等<sup>[5]</sup> 在 600—800 nm 内记录了  $CS^+$  离子的发射谱并分析了  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  转动跃迁, 得到了该离子  $X^2\Sigma^+$  和  $A^2\Pi$  态的部分光谱常数和某些分子常数. 1980 年 Tsuji 等<sup>[12, 13]</sup> 在 220—340 nm 内观测并标识了该离子的  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  谱带, 对其进行了振动分析并拟合出了部分光谱常数. 1981 年 Obase 等<sup>[15]</sup> 由  $CS^+$  的  $B^2\Sigma^+ - A^2\Pi$  及  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  谱线导出了  $B^2\Sigma^+$  态  $v' = 0-6$  的振动分布. 1993 年 Cossart 等<sup>[17]</sup> 根据  $CS^+$  离子  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  和  $B^2\Sigma^+ - A^2\Pi$  的发射谱, 拟合得到了少量的分子常数. 1995 年 Coppens 等<sup>[18]</sup> 从对  $CS$  的光游离质谱分析中, 得到了  $CS^+$  离子基态的离解能. 2000—2002 年间, Liu 等<sup>[20, 21]</sup> 利用激光吸收谱对  $CS^+$  离子的  $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$  跃迁进行了详尽的研究, 并拟合出了该离子  $X^2\Sigma^+$  和  $A^2\Pi$  电

\* 国家自然科学基金(批准号: 10874064, 60777012), 河南省高校科技创新人才支持计划(批准号: 2008HAST IT008), 河南省教育厅自然科学研究计划(批准号: 2010B140013)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: dehengshi@yahoo.com.cn

子态的若干振动态的转动惯量、离心畸变常数及振动能级. 综合已有的实验数据可以看出, 仅有的实验研究都只涉及该  $\text{CS}^+$  离子的部分光谱常数和较低振动态的分子常数; 对于较高振动态的分子常数及  $^{12}\text{C}^{34}\text{S}^+$  和  $^{12}\text{C}^{33}\text{S}^+$  等同位素离子, 实验暂未涉及.

理论方面, 仅有 Larsson<sup>[22]</sup>, Midda 等<sup>[23]</sup> 和 Honjou<sup>[24, 25]</sup> 先后开展过类似的研究工作. 1985 年 Larsson<sup>[22]</sup> 采用完全活性空间自洽场 (CASSCF) 及组态相互作用方法计算了该离子  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态的势能曲线并拟合出了各态的光谱常数; 2003 年, Midda 等<sup>[23]</sup> 采用密度泛函 (HF/DF B3LYP) 方法对该离子基态的键长、谐振频率等光谱常数等进行了探讨; 2006 年, Honjou<sup>[24]</sup> 利用组态相互作用方法计算了  $\text{CS}^+$  前 5 个  $X^2\Sigma^+$  态及前 3 个  $A^2\Pi$  态的电子结构和能量, 得到了相应的光谱常数. 2008 年 Honjou<sup>[25]</sup> 再次对该离子的  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^+$  及  $C^2\Sigma^+$  态进行研究, 拟合出了各态的光谱常数及某些振动能级. 显见, 已有的理论计算<sup>[22-25]</sup> 对  $X^2\Sigma^+$  和  $A^2\Pi$  态的  $R_e$  与  $\omega_e$  研究较多, 但其它光谱常数却涉及较少, 且这些计算结果均偏离实验值较大, 同时所有的理论计算都未涉及同位素识别. 虽然也有理论<sup>[25]</sup> 计算振动能级, 但得到的结果却偏离实验值较大. 鉴于这些原因, 本文对该离子  $X^2\Sigma^+$  和  $A^2\Pi$  态的光谱常数及振动能级等分子常数进行了详尽的研究.

$^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$  的天然丰度大约是 98.93% 和 1.07%.  $^{14}\text{C}$  是放射性元素, 含量极低. S 有 4 个稳定同位素  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  和  $^{36}\text{S}$ , 天然丰度分别为 95.02%, 0.75%, 4.21% 和 0.02%. 本文仅研究丰度相对较大的 3 个同位素离子:  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+$  (丰度 94.00%),  $^{12}\text{C}^{34}\text{S}^+$  (丰度 4.16%) 和  $^{12}\text{C}^{33}\text{S}^+$  (丰度 0.74%).

本文使用内收缩多参考组态相互作用 (MRCI) 方法<sup>[26, 27]</sup> 和价态范围内的最大相关一致基 aug-cc-pV6Z<sup>[29-31]</sup> 在 Molpro 程序包<sup>[28]</sup> 中计算  $\text{CS}^+$  离子  $X^2\Sigma^+$  和  $A^2\Pi$  态的势能曲线. 利用这些势能曲线并通过同位素质量识别, 拟合出  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+$ ,  $^{12}\text{C}^{34}\text{S}^+$  和  $^{12}\text{C}^{33}\text{S}^+$  等同位素离子的光谱常数. 最后通过求解双原子分子径向核运动的 Schrödinger 方程, 找到  $\text{CS}^+$  ( $X^2\Sigma^+$ ) 及  $\text{CS}^+$  ( $A^2\Pi$ ) 离子的全部振动态. 针对每一振动态, 在同位素识别的基础上还计算了它们的经典转折点、转动惯量及离心畸变常数. 这些计算结果均与已有的实验数据相符很好.

## 2. 计算方法

MRCI 方法是一种可靠的势能曲线计算方法<sup>[32, 33]</sup>. 在势能曲线的计算中 MRCI 方法只使用 Abelian 点群.  $\text{CS}^+$  离子属于线性双原子分子离子, 具有  $C_{\infty v}$  对称性, 因此在计算中只能由其子群  $C_{2v}$  替代.  $C_{2v}$  子群共有 4 种类型的分子轨道, 相对应的不可约表示是  $a_1/b_1/b_2/a_2$ . 具体到含有 21 个电子的  $\text{CS}^+$  离子, 分析指出它默认参与运算的分子轨道有 14 个, 分别是 8 个  $a_1$ , 3 个  $b_1$  和 3 个  $b_2$  轨道. 其中, 8 个属于开壳层轨道 ( $4a_1$ ,  $2b_1$  和  $2b_2$ ), 分别对应于 C 原子的  $2s2p$  和 S 原子的  $3s3p$  轨道; 6 个属于闭壳层轨道, 分别是  $4a_1$ ,  $1b_1$  和  $1b_2$ .

我们发现, 当只采用这 14 个分子轨道 ( $8a_1$ ,  $3b_1$ ,  $3b_2$ ) 进行计算时, 所得这两个态的势能曲线都不光滑. 原因是一个态的势能曲线与另一个态有交叉. 以  $A^2\Pi$  态为例, 当核间距约 0.40 nm 时, 势能曲线出现跳变 (由一个态跳到另一个态). 这提示我们, 为得到光滑的势能曲线, 需要将更多的轨道放入活化空间. 计算发现, 当将 1 个额外的  $a_1$  轨道、1 个额外的  $b_2$  轨道放入活化空间时 (此时参与计算的分子轨道共 16 个, 分别是  $9a_1$ ,  $3b_1$  和  $4b_2$ ), 所得这两个态的势能曲线是光滑的.

MRCI 计算以 CASSCF 波函数<sup>[34, 35]</sup> 为参考波函数. 为得到满意的结果, 这里 C 和 S 均使用价态范围内的最大相关一致基. 即 C 原子是 ( $16s$ ,  $10p$ ,  $5d$ ,  $4f$ ,  $3g$ ,  $2h$ ,  $1i$ )/ [ $7s$ ,  $6p$ ,  $5d$ ,  $4f$ ,  $3g$ ,  $2h$ ,  $1i$ ], S 原子是 ( $21s$ ,  $14p$ ,  $5d$ ,  $4f$ ,  $3g$ ,  $2h$ ,  $1i$ )/ [ $8s$ ,  $7p$ ,  $5d$ ,  $4f$ ,  $3g$ ,  $2h$ ,  $1i$ ], 均记为 aug-cc-pV6Z.

为准确计算该离子  $X^2\Sigma^+$  和  $A^2\Pi$  态的离解能, 本文首先在 MRCl/aug-cc-pV6Z 理论水平下对其进行几何优化, 以便在进行势能曲线计算时, 平衡位置能准确地成为势能曲线的一个计算点. 当核间距达到 0.60 nm 左右时, 这两个态的势能值都保持为一个常数而不随核间距的增大而发生变化, 因此势能曲线的计算范围可取为 0.05—0.60 nm. 计算过程中, 步长一般取 0.05 nm, 只是在平衡位置附近为清晰展现这两个态的细节特性, 计算步长才取为 0.02 nm. 扫描得到的这两个态的势能曲线都是完全收敛的.

计算中, 我们也在一个较小的核间距范围内考虑了相对论效应及核价相关效应对光谱常数计算结果的影响. 我们发现, 这两种修正对光谱常数的

影响都很小. 考虑到在一个较大的核间距范围内进行这两种修正需要耗费大量机时, 而且价态范围内的计算结果已经能很好地反映该离子的光谱特性, 因此本文所述的计算仅在价态范围内进行.

利用 Molcas 程序包<sup>[36]</sup>拟合上述势能曲线并进行同位素识别, 即可得到 CS<sup>+</sup> 各种同位素离子的光谱常数和分子常数. 其中<sup>12</sup>C<sup>32</sup>S<sup>+</sup>, <sup>12</sup>C<sup>34</sup>S<sup>+</sup> 和<sup>12</sup>C<sup>33</sup>S<sup>+</sup> 的光谱常数列于表 1 中, <sup>12</sup>C<sup>32</sup>S<sup>+</sup> 的分子常数则分别

列于表 2—5 中. 由于篇幅限制, 表 2—5 只列出了前 30 个振动态的振动能级  $G(v)$ 、转动惯量  $B_v$  及离心畸变常数  $D_v$ . 需要说明的是, 由于<sup>12</sup>C<sup>32</sup>S<sup>+</sup> 在 CS<sup>+</sup> 的各种同位素离子中所占的份额高达 94%, 因此对于那些未进行同位素识别的理论或实验结果, 本文中都将其归类于<sup>12</sup>C<sup>32</sup>S<sup>+</sup>.

另外, 本文还将这两个电子态的前 30 个振动态的经典转折点列于表 2 和表 4 中, 以便于分析和比较.

表 1 MRCl/aug-cc-pV6Z 理论水平下 CS<sup>+</sup> 各种同位素离子  $X^2\Sigma^+$  和  $A^2\Pi$  态的光谱常数及与实验结果和其他理论结果的比较

数据来源	$D_e/\text{eV}$	$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$D_0/\text{eV}$
<b><sup>12</sup>C<sup>32</sup>S<sup>+</sup> (<math>X^2\Sigma^+</math>)</b>							
本文计算	6.5542	0.14975	1371.89	7.5746	0.8616	0.006481	6.4694
实验结果 <sup>[5]</sup>	—	0.14925	1376.6	7.8	0.8673	0.0065	—
实验结果 <sup>[7]</sup>	—	—	1290 ± 50	—	—	—	—
实验结果 <sup>[8]</sup>	—	—	1384 ± 30	—	—	—	—
实验结果 <sup>[10]</sup>	—	—	—	—	—	—	6.4092 ± 0.04
实验结果 <sup>[11]</sup>	—	0.14954	1384	—	0.8640	—	6.380
实验结果 <sup>[13]</sup>	—	0.14922	1370	9	—	—	—
实验结果 <sup>[18]</sup>	—	—	—	—	—	—	6.396 ± 0.013
实验结果 <sup>[21]</sup>	—	0.14922	1377.49	7.812	0.8677	0.006686	—
理论计算 <sup>[22]</sup>	5.6840	0.1501	1358.45	7.64	0.8575	0.0060	5.60
理论计算 <sup>[23]</sup>	—	0.1491	1409	—	—	—	—
理论计算 <sup>[24]</sup>	—	0.1503	1369	—	—	—	—
理论计算 <sup>[25]</sup>	—	0.1503	1357	7.5	—	—	—
<b><sup>12</sup>C<sup>34</sup>S<sup>+</sup> (<math>X^2\Sigma^+</math>)</b>							
本文计算	6.5542	0.14975	1360.85	7.4508	0.8478	0.006326	6.4701
<b><sup>12</sup>C<sup>33</sup>S<sup>+</sup> (<math>X^2\Sigma^+</math>)</b>							
本文计算	6.5542	0.14975	1366.20	7.5107	0.8544	0.006401	6.4697
<b><sup>12</sup>C<sup>32</sup>S<sup>+</sup> (<math>A^2\Pi</math>)</b>							
本文计算	4.9084	0.16449	1009.31	6.4970	0.7134	0.006110	4.8460
实验结果 <sup>[5]</sup>	4.8941	0.16399	1013.79	6.78	0.7184	0.0065	—
实验结果 <sup>[7]</sup>	—	—	980 ± 50	—	—	—	—
实验结果 <sup>[8]</sup>	—	—	972 ± 30	—	—	—	—
实验结果 <sup>[11]</sup>	4.8934	0.16407	1012.8	6.52	0.7178	0.00622	4.8228
实验结果 <sup>[21]</sup>	4.8938	0.16396	1013.90	6.842	0.7187	0.006495	4.8312
理论计算 <sup>[22]</sup>	4.9076	0.1653	988.34	6.41	0.7074	0.0086	4.8465
理论计算 <sup>[24]</sup>	—	0.1650	1004	—	—	—	—
理论计算 <sup>[25]</sup>	4.8824	0.1650	1001	7.8	—	—	4.8127
<b><sup>12</sup>C<sup>34</sup>S<sup>+</sup> (<math>A^2\Pi</math>)</b>							
本文计算	4.9087	0.16449	1001.12	6.3826	0.7019	0.005962	4.8468
<b><sup>12</sup>C<sup>33</sup>S<sup>+</sup> (<math>A^2\Pi</math>)</b>							
本文计算	4.9087	0.16449	1005.08	6.4345	0.7075	0.006032	4.8466

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 光谱常数

为便于比较,表1还列出了已有的实验结果<sup>[5, 7, 8, 10, 11, 13, 18, 21]</sup>及其他理论结果<sup>[22–25]</sup>.在这些计算结果中,较早的工作是由 Larsson<sup>[22]</sup>于1985年报道的. Larsson<sup>[22]</sup>采用 CASSCF 和组态相互作用方法在一个较小的核间距范围内计算了该离子  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态的势能曲线. 计算中, C 原子使用 [14s, 10p, 4d]/(8s, 6p, 4d) 高斯收缩基; S 原子使用 [10s, 6p]/(5s, 4p) Dunning-Huzinaga 基. 利用得到的势能曲线, Larsson<sup>[22]</sup>拟合出了这些态的部分光谱常数. 与实验结果<sup>[18]</sup>比较后发现,对于  $X^1\Sigma^+$  态, Larsson<sup>[22]</sup>的  $D_0$  值偏离该实验值<sup>[18]</sup>竟高达 12.45%. 谐振频率偏离实验结果<sup>[21]</sup>虽较小,但也有 1.38%. 对  $A^2\Pi$  态来说,其  $\omega_e$  比实验值<sup>[21]</sup>低了近 26  $\text{cm}^{-1}$ , 误差达 2.52%. 由于该态的离解能仅是在计算一小段势能曲线的基础上拟合得到的,因此其可靠性并不高.

2003年, Midda 等<sup>[23]</sup>采用密度泛函 (HF/DF B3LYP) 方法和四个基组 (从 6-311 + + G (2df, 2pd), 6-311 + + G (3df, 3pd), cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ) 对若干双原子分子及其离子的光谱性质进行了研究. 关于  $\text{CS}^+$ , 他们计算了其基态的平衡核间距和谐振频率. 与实验结果<sup>[21]</sup>比较后发现,当使用最大基组 aug-cc-pVTZ 时,他们得到的平衡核间距与这一实验值仅相差 0.0001 nm. 不过我们发现,虽然 Midda 等<sup>[23]</sup>的  $R_e$  很准确,但其  $\omega_e$  却比实验值<sup>[21]</sup>高 2.3%. 更重要地,他们没有计算该离子的其他光谱常数 (如  $D_e$ ,  $\omega_e X_e$ ,  $\alpha_e$  和  $B_e$  等), 因而其结果存在很大的局限性.

2006年, Honjou<sup>[24]</sup>用 MRCI 方法在一个较小的核间距范围内计算了该离子前 5 个  $^2\Sigma^+$  态及前 3 个  $^2\Pi$  态的势能曲线. 通过拟合,他们得到了相应于各态的光谱常数 ( $T_e$ ,  $R_e$  和  $\omega_e$ ). 计算中, C 和 S 均使用高斯型基函数. 与实验结果<sup>[21]</sup>比较后发现, Honjou<sup>[24]</sup>得到的  $R_e$  和  $\omega_e$  较为准确. 例如对于  $X^1\Sigma^+$  态, 其  $R_e$  值只偏离这一实验结果<sup>[21]</sup> 0.72%;  $\omega_e$  偏离这一实验结果<sup>[21]</sup> 也只有 0.62%; 对  $A^2\Pi$  态来说,  $R_e$  值偏离这一实验结果<sup>[21]</sup> 只有 0.63%;  $\omega_e$  偏离这一实验结果<sup>[21]</sup> 也只有 0.98%, 等等. 但遗

憾地是, Honjou<sup>[24]</sup>没有对该离子的其它重要光谱常数 (如  $D_e$ ,  $\omega_e X_e$  等) 进行研究. 最近, Honjou<sup>[25]</sup>用 SOCI 方法在一个较小的核间距范围内再次对该离子  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^+$  及  $C^2\Sigma^+$  态的势能曲线进行了计算, 也获得了各态的光谱常数  $T_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$  及  $\omega_e X_e$ . 通过比较我们发现, 对于  $X^1\Sigma^+$  和  $A^2\Pi$  态, 其  $R_e$  值没有变化; 但其  $\omega_e$  偏离实验结果<sup>[21]</sup> 的却明显加剧, 因而对于光谱常数来说, 文献<sup>[25]</sup>的计算质量未得到改善.

对于  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+$  ( $X^2\Sigma^+$ ), 一方面, 本文得到的平衡核间距  $R_e$  及谐振频率  $\omega_e$  与实验值<sup>[21]</sup> 间的偏差只有 0.00053 nm 和 5.6  $\text{cm}^{-1}$ , 相对误差仅为 0.36% 和 0.41%, 显然优于文献<sup>[22, 24, 25]</sup>的计算结果. 虽然文献<sup>[23]</sup>得到的  $R_e$  与实验结果<sup>[21]</sup> 的偏差小于本文, 但其  $\omega_e$  值却偏离实验值<sup>[21]</sup> 较大, 且没有计算其他光谱常数; 另一方面, 本文的  $B_e$  与实验值<sup>[21]</sup> 间的相对误差也只有 0.70%, 显然优于文献<sup>[22]</sup>的计算结果. 尽管本文的  $\alpha_e$  与实验值<sup>[21]</sup> 相比低了 0.000205  $\text{cm}^{-1}$ , 但与仅有的理论值<sup>[22]</sup> 相比, 本文结果有明显改善. 至于  $D_0$  值, 本文的结果与实验值<sup>[10]</sup> 间的偏差为 0.94%, 也大大优于文献<sup>[22]</sup>的计算结果.

对于  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+$  ( $A^2\Pi$ ), 一方面本文得到的  $R_e$  及  $\omega_e$  偏离实验值<sup>[21]</sup> 分别只有 0.32% 和 0.45%, 这优于文献<sup>[22, 24, 25]</sup>的计算结果; 另一方面, 本文的  $B_e$ ,  $\alpha_e$  及  $\omega_e X_e$  也与实验结果<sup>[21]</sup> 符合很好, 优于文献<sup>[22]</sup>得到的理论值.

据此以上分析可以得出结论: 对于  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+$  ( $X^1\Sigma^+$ ) 及  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+$  ( $A^2\Pi$ ), 本文的光谱计算结果与实验值相当一致, 并在总体上明显优于已有的理论值. 这些都说明本文所采用的计算方法是可靠的, 得到的光谱常数是准确、可信的.

遗憾地是, 由于暂时还没有同位素离子  $^{12}\text{C}^{34}\text{S}^+$  和  $^{12}\text{C}^{33}\text{S}^+$  的实验或理论光谱常数, 这里无法进行直接的数据比较. 但前文的讨论和后文的分析结果都告诉我们, 本文得到的势能曲线是准确、可靠的. 由于本文使用的拟合方法<sup>[37–40]</sup> 十分可靠, 因此我们有理由相信表 1 列出的同位素离子  $^{12}\text{C}^{34}\text{S}^+$  和  $^{12}\text{C}^{33}\text{S}^+$  在这两个态的光谱常数也是可信的.

#### 3.2. 分子常数

利用本文得到的势能曲线, 通过求解核运动的径向薛定谔方程, 找到了  $J = 0$  时  $\text{CS}^+$  ( $X^2\Sigma^+$ ) 的

全部 68 个振动态及  $CS^+ (A^2\Pi)$  的全部 80 个振动态. 在 Molcas 程序包<sup>[36]</sup>中, 通过同位素质量识别还计算了每一振动态的振动能级、转动惯量及离心

畸变常数等, 并将计算结果分别列入表 2—5 中. 为便于比较, 表 2—5 也列出了已有的实验结果<sup>[5, 16, 17, 20, 21]</sup>及其他理论计算结果<sup>[25]</sup>.

表 2 MRCl/aug-cc-pV6Z 理论水平下  $^{12}C^{32}S^+ (X^2\Sigma^+)$  的振动能级和经典转折点 ( $J = 0$  时) 及与实验结果和其他理论结果的比较

$\nu$	$G(\nu) / \text{cm}^{-1}$			$R_{\min} / \text{nm}$		$R_{\max} / \text{nm}$	
	本文计算	实验 <sup>[21]</sup>	理论 <sup>[25]</sup>	本文计算	实验 <sup>[21]</sup>	本文计算	实验 <sup>[21]</sup>
0	683.87	684.841	677	0.144805	0.144193	0.155240	0.154811
1	2040.15	2048.645	2018	0.141492	0.140839	0.159655	0.159318
2	3381.14	3394.842	3344	0.139349	0.138676	0.162914	0.162648
3	4706.76	4725.359	4655	0.137686	0.136999	0.165708	0.165502
4	6016.99	6040.175		0.136303	0.135605	0.168239	0.168085
5	7311.75	7339.266		0.135108	0.134402	0.170597	0.170489
6	8591.01	8622.612		0.134052	0.133338	0.172834	0.172768
7	9854.71	9890.189		0.133101	0.132380	0.174982	0.174953
8	11102.79	11141.976		0.132236	0.131508	0.177062	0.177066
9	12335.21	12377.950		0.131442	0.130706	0.179090	0.179123
10	13551.92	13598.089		0.130706	0.129962	0.181078	0.181135
11	14752.87	14802.371		0.130022	0.129268	0.183035	0.183111
12	15937.99	15990.773		0.129381	0.128617	0.184969	0.185060
13	17107.26	17163.274		0.128779	0.128004	0.186885	0.186985
14	18260.60	18319.852		0.128212	0.127423	0.188788	0.188894
15	19397.97	19460.484		0.127676	0.126872	0.190683	0.190789
16	20519.32	20585.147		0.127167	0.126348	0.192574	0.192674
17	21624.59	21693.820		0.126684	0.125847	0.194464	0.194552
18	22713.75	22786.481		0.126224	0.125367	0.196357	0.196426
19	23786.72	23863.107		0.125785	0.124906	0.198256	0.198299
20	24843.48			0.125366		0.200162	
21	25883.95			0.124965		0.202080	
22	26908.09			0.124582		0.204011	
23	27915.86			0.124214		0.205958	
24	28907.19			0.123861		0.207923	
25	29882.04			0.123522		0.209910	
26	30840.35			0.123196		0.211921	
27	31782.08			0.122882		0.213958	
28	32707.17			0.122581		0.216025	
29	33615.57			0.122290		0.218124	

只有一组实验<sup>[21]</sup>报道了该离子  $X^2\Sigma^+$  态的振动能级与经典转折点 ( $R_{\min}$  和  $R_{\max}$ ), 也只有一组理论<sup>[25]</sup>涉及该态振动能级的计算. 一方面, 从表 2 不难发现, 本文得到的振动能级与实验值<sup>[21]</sup>的最大偏离不超过 0.40%, 而 Honjou<sup>[25]</sup>的理论值与实验

值<sup>[21]</sup>的最小偏离也有 1.15%, 因此本文的振动能级比仅有的理论计算结果<sup>[25]</sup>更加接近实验值<sup>[21]</sup>; 另一方面, 经典转折点也与仅有的一组实验结果<sup>[21]</sup>相当一致 ( $R_{\min}$  和  $R_{\max}$  与该组实验数据的最大偏离也分别只有 0.70% 和 0.28%), 都是十分准确的.

表3 MRCL/aug-cc-pV6Z 理论水平下 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+$  ( $X^2\Sigma^+$ ) 的转动惯量和离心畸变常数( $J = 0$ ) 及与实验结果的比较

$\nu$	$B_\nu/\text{cm}^{-1}$				$D_\nu/10^6\text{cm}^{-1}$			
	本文计算	实验 <sup>[5]</sup>	实验 <sup>[20]</sup>	实验 <sup>[21]</sup>	本文计算	实验 <sup>[5]</sup>	实验 <sup>[20]</sup>	实验 <sup>[21]</sup>
0	0.858326	0.864231 <sup>[16]</sup>	0.864212	0.8642169	1.36142	1.37 <sup>[16]</sup>	1.360	1.3655
1	0.851840				1.36692			
2	0.845348				1.37316			
3	0.838832				1.37813			
4	0.832272				1.38232			
5	0.825673				1.38696			
6	0.819038				1.39205			
7	0.812384				1.39960			
8	0.805716				1.40727			
9	0.799033				1.41589			
10	0.792330	0.7988	0.797421	0.7981 <sup>[17]</sup>	1.42443	1.0		1.2 <sup>[17]</sup>
11	0.785608	0.7923			1.43355	1.0		
12	0.778857	0.7858			1.44279	1.0		
13	0.772079	0.7793			1.45182	1.0		
14	0.765266	0.7728			1.46117	1.0		
15	0.758414				1.47049			
16	0.751524				1.48039			
17	0.744590				1.49082			
18	0.737613				1.50153			
19	0.730589				1.51312			
20	0.723515				1.52553			
21	0.716393				1.53876			
22	0.709218				1.55318			
23	0.701987				1.56834			
24	0.694699				1.58443			
25	0.687346				1.60161			
26	0.679927				1.61975			
27	0.672438				1.63932			
28	0.664874				1.66021			
29	0.657231				1.68241			

表3列出了本文得到的 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+$  ( $X^2\Sigma^+$ ) 离子的转动惯量  $B_\nu$ 、离心畸变常数  $D_\nu$  及相应的实验结果<sup>[5, 16, 17, 20, 21]</sup>. 与这些实验结果相比,  $B_\nu$  的最大偏差分别只有 0.97%<sup>[5]</sup>, 0.68%<sup>[16]</sup>, 0.72%<sup>[17]</sup>,

0.68%<sup>[20]</sup> 和 0.68%<sup>[21]</sup>, 是非常准确的. 这里需要说明的是, 实验<sup>[5]</sup> 给出的  $B_\nu$  值是在固定  $D_\nu$  值的基础上拟合得到的. 因此实验<sup>[5]</sup> 中的  $D_\nu$  值不具有可比性.

表4 MRCL/aug-cc-pV6Z 理论水平下 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+$  ( $A^2\Pi$ ) 的振动能级和经典转折点( $J = 0$ ) 及与实验结果和其它理论结果的比较

$\nu$	$G(\nu) / \text{cm}^{-1}$				$R_{\min} / \text{nm}$			$R_{\max} / \text{nm}$		
	本文计算	实验 <sup>[10]</sup>	实验 <sup>[21]</sup>	理论 <sup>[25]</sup>	本文计算	实验 <sup>[10]</sup>	实验 <sup>[21]</sup>	本文计算	实验 <sup>[10]</sup>	实验 <sup>[21]</sup>
0	500.90	499.26	502.489	498	0.158857	0.1582	0.158128	0.170789	0.1706	0.170511
1	1492.40	1498.37	1502.705	1482	0.155093	0.1543	0.154270	0.175905	0.1759	0.175839
2	2470.12	2484.87	2489.237	2453	0.152660	0.1518	0.151795	0.179719	0.1798	0.179801
3	3434.03	3458.52	3462.085	3410	0.150770	0.1499	0.149885	0.183019	0.1832	0.183215
4	4384.10	4419.06	4421.249	4352	0.149197	0.1483	0.148304	0.186033	0.1863	0.186320
5	5320.29	5366.26	5366.729	5280	0.147837	0.1470	0.146943	0.188866	0.1892	0.189224
6	6242.55	6299.86	6298.525	6196	0.146632	0.1458	0.145742	0.191575	0.1920	0.191986
7	7150.87	7219.64	7216.637	7098	0.145548	0.1447	0.144665	0.194197	0.1946	0.194644
8	8045.19	8125.33	8121.065	7988	0.144560	0.1437	0.143687	0.196757	0.1972	0.197225
9	8925.50	9016.70	9011.809		0.143652	0.1428	0.142789	0.199273	0.1997	0.199745
10	9791.74		9888.869		0.142810		0.141958	0.201758		0.202221
11	10643.89		10752.245		0.142025		0.141184	0.204222		0.204661
12	11481.90				0.141291			0.206674		
13	12305.75				0.140600			0.209121		
14	13115.39				0.139949			0.211568		
15	13910.80				0.139332			0.214020		
16	14691.93				0.138748			0.216481		
17	15458.76				0.138192			0.218953		
18	16211.24				0.137663			0.221441		
19	16949.33				0.137159			0.223946		
20	17673.01				0.136677			0.226471		
21	18382.24				0.136216			0.229016		
22	19076.98				0.135775			0.231583		
23	19757.20				0.135353			0.234173		
24	20422.85				0.134948			0.236787		
25	21073.91				0.134559			0.239424		
26	21710.35				0.134186			0.242086		
27	22332.11				0.133828			0.244770		
28	22939.17				0.133484			0.247477		
29	23531.50				0.133154			0.250206		

关于 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+$  ( $A^2\Pi$ ), 表4列出了本文得到的振动能级 $G(\nu)$ 、经典转折点( $R_{\min}$ 和 $R_{\max}$ )及已有的实验结果<sup>[10, 21]</sup>和理论计算结果<sup>[25]</sup>. 一方面, 与Honjou<sup>[25]</sup>的计算结果相比, 除个别数据点外, 本文的振动能级均更加接近实验值<sup>[10, 21]</sup>. 例如当 $\nu = 0$ 时, 虽然与实验<sup>[10]</sup>相比本文结果与理论结果<sup>[25]</sup>有相当的精度, 但与文献[21]的实验相比本文的计算结果只略低0.32%, 而文献[25]则偏低0.9%. 当

$\nu = 8$ 时与文献[21]的实验相比较, 本文结果只偏离0.93%, 而文献[25]则达到1.64%; 与文献[10]的实验相比较, 本文结果偏离0.99%, 而文献[25]则达到1.69%. 另一方面, 本文计算所得的经典转折点也与实验值<sup>[10, 21]</sup>相当一致. 详细的分析结果还表明, 本文的 $R_{\min}$ 和 $R_{\max}$ 偏离实验结果<sup>[21]</sup>的最大值分别只有0.61%和0.24%, 这些都是相当令人满意的.

表5 MRCl/aug-cc-pV6Z 理论水平下 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+$  ( $A^2\Pi$ ) 的转动惯量及离心畸变常数( $J = 0$ ) 及与实验结果的比较

$\nu$	$B_\nu/\text{cm}^{-1}$				$D_\nu/10^6\text{cm}^{-1}$			
	本文计算	实验 <sup>[5]</sup>	实验 <sup>[20]</sup>	实验 <sup>[17]</sup>	本文计算	实验 <sup>[5]</sup>	实验 <sup>[20]</sup>	实验 <sup>[17]</sup>
0	0.712994			0.71546	1.43068			1.446
1	0.706550	0.7086	0.708988	0.70903	1.43956		1.423	1.5
2	0.700087	0.70214		0.70284	1.44580	1.18		1.506
3	0.693091	0.69564			1.58053	1.31		
4	0.683365	0.68918			1.75114	1.31		
5	0.674263	0.68264			1.42632	1.5		
6	0.670287				1.21466			
7	0.665848				1.48011			
8	0.658606				1.57153			
9	0.651594				1.48580			
10	0.645261				1.48870			
11	0.638715				1.53193			
12	0.631886				1.55167			
13	0.625033				1.55837			
14	0.618147				1.57719			
15	0.611184				1.59722			
16	0.604109				1.61850			
17	0.596970				1.64276			
18	0.589726				1.66053			
19	0.582403				1.69222			
20	0.575010				1.71455			
21	0.567477				1.73546			
22	0.559927				1.77428			
23	0.552271				1.78740			
24	0.544522				1.81426			
25	0.536788				1.84872			
26	0.528969				1.85673			
27	0.521117				1.87895			
28	0.513314				1.90527			
29	0.505493				1.90879			

表5列出了 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+$ 离子 $A^2\Pi$ 态的转动惯量、离心畸变常数及其相关实验结果<sup>[5, 17, 20]</sup>。先分析 $B_\nu$ 偏离实验结果的情况。与实验结果<sup>[17]</sup>相比,本文结果与其偏差最大不到0.40%,是非常好的;与实验结果<sup>[5]</sup>相比,本文值与其偏差最大也只有1.23% (这对应于 $\nu = 5$ 的情况。除该点外,其余各点的最大偏差都不超过0.85%)。另外,本文的计算结果与实验报道的仅有的实验值<sup>[20]</sup>也仅偏差0.34%。据此可以得出结论:本文得到的 $A^2\Pi$ 态的

转动惯量是准确、可靠的。至于高阶小量 $D_\nu$ ,从表5也不难看出,本文的计算结果与实验值也很符合。

对于较高的振动态,文献中没有相关的实验数据及理论计算结果报道。但根据前面关于较低振动态的计算结果与实验结果及其他理论计算结果的比较与分析,我们足以相信,本文关于较高振动态的分子常数计算结果是准确、可靠的。本文关于较高振动态的计算结果可为进一步的实验研究提供可靠的数据参考。

## 4. 结 论

本文利用精度较高的 MRCI 方法和价态范围内的最大相关一致基 aug-cc-pV6Z, 在 0.05—0.60 nm 的核间距范围内计算了  $\text{CS}^+(X^2\Sigma^+)$  和  $\text{CS}^+(A^2\Pi)$  的势能曲线. 利用得到的势能曲线并通过同位素质量标识, 拟合得到了这两个态 3 种主要同位素分子离子的光谱常数  $D_0$ ,  $D_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e X_e$ ,  $\alpha_e$  和  $B_e$ .

本文的计算结果与已有的实验值均符合很好. 利用本文得到的势能曲线, 通过求解核运动的径向薛定谔方程, 找到了  $J = 0$  时  $\text{CS}^+(X^2\Sigma^+)$  和  $\text{CS}^+(A^2\Pi)$  的全部振动态, 在同位素质量识别的基础上分别计算了每一振动态的振动能级、经典转折点、转动惯量及离心畸变常数等分子常数, 所得结果也与实验数据一致. 本文中,  $\text{CS}^+$  离子两个电子态的同位素光谱常数和高振动态的分子常数系首次报道.

- [1] Penzias A A, Solomon P M, Wilson R W, Jefferts K H 1971 *Astrophys. J., Lett.* Ed. **168** L53
- [2] Thaddeus P, Guelin M, Linke R A 1981 *Astrophys. J. Lett.*, Ed. **246** L41
- [3] Saito S, Kawaguchi K, Yamamoto S, Ohishi M, Suzuki H, Kaifu N 1987 *Astrophys. J., Lett.* Ed. **317** L115
- [4] Bell M B, Avery L W, Feldman P A 1993 *Astrophys. J. Lett.* **417** L37
- [5] Gauyacq D, Horani M 1978 *Can. J. Phys.* **56** 587
- [6] Jonathan N, Morris A, Okuda M, Smith D J, Ross K J 1972 *Chem. Phys. Lett.* **13** 334
- [7] King G H, Kroto H W, Suffolk R J 1972 *Chem. Phys. Lett.* **13** 457
- [8] Frost D C, Lee S T, McDowell C A 1972 *Chem. Phys. Lett.* **17** 153
- [9] List H S, Linke R A 1975 *Astrophys. J.* **196** 709
- [10] Coxon J A, Marcoux P J, Setser D W 1976 *Chem. Phys.* **17** 403
- [11] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure. (Vol. 4) Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company) p184
- [12] Tsuji M, Obase H, Nishimura Y 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 2575
- [13] Tsuji M, Obase H, Matsuo M, Endoh M, Nishimura Y 1980 *Chem. Phys.* **50** 195
- [14] Erman P, Larsson M 1981 *Physica Scripta* **23** 1052
- [15] Obase H, Tsuji M, Nishimura Y 1981 *Chem. Phys.* **57** 89
- [16] Horani M, Vervloet M 1992 *Astron. Astrophys.* **256** 683
- [17] Cossart D, Horani M, Vervloet M 1993 *Am. Inst. Phys. Conf. Proc.* **312** 367
- [18] Coppens P, Drowart J 1995 *Chem. Phys. Lett.* **243** 108
- [19] Turner B E 1996 *Astrophys. J.* **468** 694
- [20] Liu Y, Liu H, Gao H, Duan C, Hamilton P A, Davies P B 2000 *Chem. Phys. Lett.* **317** 181
- [21] Liu Y, Duan C, Liu J, Wu L, Xu C, Chen Y, Hamilton P A, Davies P B 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 9768
- [22] Larsson M 1985 *Chem. Phys. Lett.* **117** 331
- [23] Midda S, Das A K 2003 *Eur. Phys. J. D* **27** 109
- [24] Honjou N 2006 *Chem. Phys.* **324** 413
- [25] Honjou N 2008 *Chem. Phys.* **344** 128
- [26] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [27] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [28] 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, K? ppl 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 2008.1, a package of *ab initio* programs
- [29] Peterson K A, Kendall R A, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 1930
- [30] Woon D E, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 1914
- [31] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [32] 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** 6837]
- [33] Bai F J, Yang C L, Qian Q, Zhang L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 549
- [34] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [35] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [36] Krogh J W, Lindh R, Malmqvist P Å, Roos B O, Vervloet M, Widmark P O 2009 *User Manual, Molcas Version 7.4* (Lund: Lund University)
- [37] Shi D H, Zhang X N, Sun J F, Zhu Z L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 013501
- [38] Shi D H, Zhang J P, Sun J F, Liu Y F, Zhu Z L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5329 (in Chinese)[施德恒、张金平、孙金峰、刘玉芳、朱遵略 2009 物理学报 **58** 5329]
- [39] Zhang X N, Shi D H, Zhang J P, Zhu Z L, Sun J F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 053401
- [40] Shi D H, Zhang J P, Sun J F, Liu Y F, Zhu Z L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7646 (in Chinese)[施德恒、张金平、孙金峰、刘玉芳、朱遵略 2009 物理学报 **58** 7646]

# Study on spectroscopic parameters and molecular constants of $\text{CS}^+ (X^2\Sigma^+)$ and $\text{CS}^+ (A^2\Pi)$ by MRCI\*

Liu Hui<sup>1)</sup> Xing Wei<sup>1)</sup> Shi De-Heng<sup>1)†</sup> Zhu Zun-Lue<sup>2)</sup> Sun Jin-Feng<sup>2)</sup>

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

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

(Received 28 April 2010; revised manuscript received 1 June 2010)

## Abstract

The potential energy curves (PECs) of  $\text{CS}^+ (X^2\Sigma^+)$  and  $\text{CS}^+ (A^2\Pi)$  have been investigated using the full valence complete active space self-consistent field (CASSCF) method through the highly accurate valence internally contracted multireference configuration interaction (MRCI) approach over the internuclear separation range from 0.05 to 0.60 nm. In the present calculations, the basis sets for S and C are both aug-cc-pV6Z. The spectroscopic parameters of three main isotopes ( $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+$ ,  $^{12}\text{C}^{33}\text{S}^+$ ,  $^{12}\text{C}^{34}\text{S}^+$ ) have been determined. The present  $D_0$ ,  $D_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_{X_e}$ ,  $\alpha_e$  and  $B_e$  for  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+ (X^2\Sigma^+)$  are 6.4694 eV, 6.5542 eV, 0.14975 nm, 1371.89  $\text{cm}^{-1}$ , 7.5746  $\text{cm}^{-1}$ , 0.006481  $\text{cm}^{-1}$  and 0.8616  $\text{cm}^{-1}$ , respectively; and those for  $\text{CS}^+ (A^2\Pi)$  are 4.8460 eV, 4.9084 eV, 0.16449 nm, 1009.31  $\text{cm}^{-1}$ , 6.4970  $\text{cm}^{-1}$ , 0.006110  $\text{cm}^{-1}$  and 0.7134  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, which have been compared with those of previous results reported in the literature. And the comparison shows that the present results and the experimental results are in excellent agreement with each other. With the PECs of  $\text{CS}^+ (X^2\Sigma^+)$  and  $\text{CS}^+ (A^2\Pi)$  determined here, the vibrational states for each electronic state are determined when the rotational quantum number  $J$  equals zero ( $J = 0$ ). For the first 30 vibrational states, the vibrational level  $G(v)$ , inertial rotation constant  $B_v$  and centrifugal distortion constant  $D_v$  for  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+ (X^2\Sigma^+)$  and  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+ (A^2\Pi)$  are evaluated when  $J = 0$ , which are in good accordance with the available RKR data.

**Keywords:** isotope identification, potential energy curve, spectroscopic parameter, molecular constant

**PACS:** 31.50. Bc, 31.50. Df, 33.15. Fm, 31.15. Vn

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10874064, 60777012), the Program for Science and Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province in China (Grant No. 2008HASTIT008), the Natural Science Foundation of Educational Bureau of Henan Province in China (Grant No. 2010B140013).

† Corresponding author. E-mail: dehengshi@yahoo.com.cn