

AsO⁺ 同位素离子 X²Σ⁺ 和 A²Π 电子态的多参考组态相互作用方法研究*

王杰敏^{1)†} 张蕾¹⁾ 施德恒²⁾ 朱遵略²⁾ 孙金锋¹⁾²⁾

1) (洛阳师范学院物理与电子信息学院, 洛阳 471022)

2) (河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2011年9月21日收到; 2011年12月7日收到修改稿)

采用包含 Davidson 修正多参考组态相互作用 (MRCI) 方法结合价态范围内的最大相关一致基 As/aug-cc-pV5Z 和 O/aug-cc-pV6Z, 计算了 AsO⁺ (X²Σ⁺) 和 AsO⁺ (A²Π) 的势能曲线. 利用 AsO⁺ 离子的势能曲线在同位素质量修正的基础上, 拟合出了同位素离子 ⁷⁵As¹⁶O⁺ 和 ⁷⁵As¹⁸O⁺ 的两个电子态光谱常数. 对于 X²Σ⁺ 态的主要同位素离子 ⁷⁵As¹⁶O⁺, 其光谱常数 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e 和 α_e 分别为 0.15770 nm, 1091.07 cm⁻¹, 5.02017 cm⁻¹, 0.514826 cm⁻¹ 和 0.003123 cm⁻¹; 对于 A²Π 态的主要同位素离子 ⁷⁵As¹⁶O⁺, 其 T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e 和 α_e 分别为 5.248 eV, 0.16982 nm, 776.848 cm⁻¹, 6.71941 cm⁻¹, 0.443385 cm⁻¹ 和 0.003948 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 AsO⁺ (X²Σ⁺) 和 AsO⁺ (A²Π) 的前 20 个振动态. 对于每一振动态, 还分别计算了它的振动能级、转动惯量及离心畸变常数, 并进行了同位素质量修正, 得到各同位素离子的分子常数. 这些结果与已有的实验值非常一致. 本文对于同位素离子 ⁷⁵As¹⁶O⁺ (X¹Σ⁺), ⁷⁵As¹⁸O⁺ (X¹Σ⁺), ⁷⁵As¹⁶O⁺ (A¹Π) 和 ⁷⁵As¹⁸O⁺ (A¹Π) 的光谱常数和分子常数属首次报导.

关键词: AsO⁺, 同位素, 势能曲线, 光谱常数

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

1 引言

所有的第 V 族氧化物双原子离子都有相同的基态形式 X¹Σ⁺. NO⁺ 离子非常稳定 (基态离解能 $D_e = 11.0$ eV)^[1], 是大气反应循环中最活跃的离子, 因此在实验和理论上都得到了广泛的关注^[2-6]. 对其余离子研究相对较少. AsO⁺ 作为第 V 族重要的氧化物离子, 由于 As 原子较大, 准确的从头算较为困难, 在理论上尚未被研究.

实验方面, 对 AsO⁺ 离子光谱性质的研究主要集中在十九世纪六七十年代^[7-14]. 1960 年, Lakshman 和 Rao^[7] 报道了在远紫外区域波长 2250—2200 Å 范围内 AsO⁺ 离子的带状光谱. 两年后, Santaram 和 Rao^[8] 对这一体系进行了详细地振转分

析, 指出该体系来源于 $\alpha^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$ 带跃迁, 并给出了基态 X²Σ⁺ 和低激发态 A²Π 的转动常数. 然而 1970 年 Rao 等^[9] 对该区域光谱在高分辨率条件下进行了研究, 通过对 4-0, 3-0, 2-0, 1-0 和 1-1 谱带的分析, 证实此跃迁属于 $^1\Pi - ^1\Sigma$, 而不是 $^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$. 1966 年, Lakshman^[10] 研究了波长 2100 Å 附近的光谱, 得到源于 $A^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$ 体系的新谱带. 1969 年, Shanker 等^[11] 记录了 A-X 体系的 (1, 0) 和 (2, 0) 光谱带. 同年, Rao 等^[12] 重新研究了 A-a 体系的 (1, 0) 和 (2, 0) 光谱带, 并给出了两态的光谱常数和分子常数. 早期获得的 AsO⁺ 离子的光谱常数和分子常数收录于 Huber 等^[14] 于 1979 年出版的专著中. 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 AsO⁺ 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

* 国家自然科学基金 (批准号: 41074124), 河南省科技厅基础研究项目 (批准号: 122300410331) 和河南省教育厅自然科学研究计划 (批准号: 12A140009) 资助的课题.

† E-mail: wangjiemin.1980@163.com

常数及 $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+$ 同位素离子, 实验暂未涉及.

As 原子在自然界只有一种稳定的存在形式 ^{75}As . 而 O 原子有 3 种同位素 ^{16}O , ^{17}O 和 ^{18}O , 其中 ^{16}O 和 ^{18}O 的天然丰度分别是 99.762% 和 0.20%, ^{17}O 的含量非常低, 仅为 0.038%. 限于篇幅, 本文仅研究丰度较大的两个同位素离子: $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ (丰度 99.762%) 和 $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+$ (丰度 0.20%).

本文采用包含 Davidson 修正 (+Q) 的内收缩多参考组态相互作用 (MRCI) 方法^[15,16] 计算了 AsO^+ 基态 $X^1\Sigma^+$ 及其低能电子激发态 $A^2\Pi$ 的势能曲线, 利用得到的势能曲线并通过同位素质量识别, 拟合出了同位素离子 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+$ 各电子态的光谱常数和 $J=0$ 时存在的前 20 个振动态. 对于每一振动态, 还计算了相对应的振动能级和惯性转动常数等分子常数. 文中的光谱常数和分子常数均属首次报道. 本文得到的光谱数据可为进一步的实验或理论研究提供参考.

2 计算方法

单参考态方法有着广泛的应用背景, 但在处理开壳层体系时常难以得到分子合理的理解极限, 对激发态的研究则更加困难^[17]. 对于较大的双原子分子离子 (如本文的 AsO^+ 离子), 要得到准确的势能曲线就必须进行准确的相关能计算, 这是单参考态方法难以做到的, 而多参考组态相互作用理论方法 (如 MRCI 方法) 就能够实现这一点. 基于完全活性空间自洽场方法 (CASSCF)^[18,19] 计算的 MRCI 方法充分考虑了电子的动力学相关, 系统地处理对相关能有重要贡献的组态函数 (CSF)^[20], 能够弥补单参考方法的缺陷, 因此可以精确地处理小的聚合物^[21-27]. 在 MRCI 计算中由于由于大小一致性产生的误差可通过 Davidson 修正来处理.

采用 MRCI 方法对 AsO^+ 离子进行优化和能量扫描计算. 计算过程中先对其进行 CASSCF 计算, 结果作为 MRCI 计算的参考波函数. 对 AsO^+ 采用的基组为价态范围内的最大相关一致基^[28], 对 As 原子使用了相关一致基 aug-cc-pV5Z, 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 O 原子使用了相关一致基 aug-cc-pV6Z, 是用原始高斯基 (21s, 14p, 5d, 4f, 3g, 2h, 1i) 收缩成 [8s, 7p, 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较大时的相互作用.

计算过程中 MOLPRO 使用 Abelian 点群. 对于具有简并对称性的分子, 则必须使用 Abelian 子群. 也就是说, 对于对称性为 $C_{\infty v}$ 的线性分子离子 (如本文的 AsO^+), 计算中必须由 C_{2v} 群替代, 其对应的不可约表示是 $a_1/b_1/b_2/a_2$. 具体地说, 在计算 AsO^+ 离子的势能曲线时, 分析指出它默认参与运算的分子轨道有 23 个, 分别是 12 个 a_1 , 5 个 b_1 , 5 个 b_2 和 1 个 a_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 As 原子的 $4s4p$ 和 O 原子的 $2s2p$ 轨道; 15 个属于闭壳层轨道, 分别是 $8a_1$, $3b_1$, $3b_2$ 和 $1a_2$. 我们发现, 当只采用这些分子轨道 ($12a_1$, $5b_1$, $5b_2$ 和 $1a_2$) 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 $X^1\Sigma^+$ 态为例, 当核间距 0.3568 nm 时, 势能曲线出现跳变, 这可能是由于轨道太密集所致. 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 轨道放入活化空间时 (此时参与计算的分子轨道共 24 个, 分别是 $13a_1$, $5b_1$, $5b_2$ 和 $1a_2$), 所得这两个态的势能曲线是光滑的. 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为 0.005 nm.

利用 MOLCAS 7.4^[29] 程序包中的 VIBROT 模块对 AsO^+ 离子进行拟合, 在同位素质量识别基础上, 计算了 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+(X^1\Sigma^+)$, $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+(X^1\Sigma^+)$, $^{175}\text{As}^{16}\text{O}^+(A^1\Pi)$ 和 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+(A^1\Pi)$ 的光谱常数和分子常数.

这里对 VIBROT 软件计算分子常数和光谱常数的方法进行简单说明: VIBROT 首先将势能曲线拟合成解析形式. 然后利用 Numerov 方法^[30] 对振转 Schrödinger 方程进行求解, 以得到每一同位素分子每一振动态若干转动量子数的振转光谱. 通过对振动能级的拟合, 即可得到相应同位素分子的光谱常数.

3 结果与讨论

3.1 光谱常数

表 1 列出了两种同位素离子 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+$ 的 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 电子态的光谱常数. 为便于比较, 表 1 还列入了已有的实验结果^[8-14]. 由于 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 同位素离子的含

量最高,天然丰度达 99.762%,而其余两种同位素 $^{75}\text{As}^{17}\text{O}^+$ 和 $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+$ 的丰度和仅有 0.238%,因此我们使用 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 的光谱常数与文献报导实验结果相比较.

由表 1 可以看出,本文所得光谱常数从整体上与实验数据 [8-14] 符合得很好.对于主要同位素离子 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$,其基态 $X^1\Sigma^+$ 光谱常数 (R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e 和 α_e) 与实验值 [14] 的偏差分别只有 0.57%, 0.02%, 0.40%, 0.97% 和 0.74%. 低能激发态 $A^1\Pi$ 光谱常数 (T_e , R_e , ω_e 和 B_e) 与实验值 [14] 的偏差分别只有 0.62%, 0.60%, 0.50% 和 1.27%, α_e 结果更接近实验值 0.0040 cm^{-1} [11], 偏差仅为 0.000052 cm^{-1} . 至于 $\omega_e x_e$ 值, 文本结果低于

实验值 [13] 0.64059 cm^{-1} . 但是由于 As 原子较大, 这样的误差不算大.

至于同位素离子 $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+$ 的光谱常数, 据作者所知, 迄今为止文献中暂无任何实验结果可供比较. 根据前文分析已经得出, $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ ($X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$) 的光谱常数是准确的. 由于同位素离子的同一电子态光谱常数拟合自同一势能曲线、且拟合方法都相同, 因此作者断定, 表 1 中列出的 $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+$ ($X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$) 光谱常数都应是准确的. 关于这些同位素分子的光谱常数, 由于目前暂无其他计算结果存在, 因此目前的计算是首次理论研究; 上面的比较也说明, 本文的计算结果相当准确.

表 1 AsO^+ 同位素离子 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 态的光谱常数及与实验结果结果的比较

数据来源	T_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}
$^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+(X^1\Sigma^+)$						
本文结果	0	0.15770	1091.07	5.02017	0.514826	0.003123
实验 [8]	0	0.1611	—	—	0.4928	0.0055
实验 [9]	0	0.1568	—	—	0.5199	0.0031
实验 [10]	0	—	1100.7	4.83	—	—
实验 [12]	0	—	—	—	0.5199	0.0031
实验 [13]	0	0.1568	1100.7	4.83	0.5199	0.0031
实验 [14]	0	0.1568	1091.32	5.0	0.5199	0.0031
$^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+(X^1\Sigma^+)$						
本文结果	0	0.15770	1040.86	4.58230	0.466753	0.002719
$^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+(A^1\Pi)$						
本文结果	5.248	0.16982	776.848	6.71941	0.443385	0.003948
实验 [8]	5.2818	0.1741	—	—	0.4218	0.0050
实验 [9]	—	0.1687	780.77	7.36	0.4491	0.0047
实验 [10]	5.2816	—	785.3	8.3	—	—
实验 [11]	—	—	—	—	0.45025	0.0040
实验 [12]	—	—	—	—	0.4491	0.0047
实验 [13]	5.2816	0.1687	780.77	7.36	0.4491	0.0047
实验 [14]	5.2810	0.1688	780.8	7.4	0.4491	0.0047
$^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+(A^1\Pi)$						
本文结果	5.248	0.16982	739.616	5.75336	0.402705	0.003424

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, $\text{AsO}^+ (X^1\Sigma^+)$ 和 $\text{AsO}^+ (A^1\Pi)$ 的前 20 个振动态. 在 Molcas 程序包中,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. 表 2—5 中列出了各电子态当 $J = 0$ 时前 20 个振动态的振动能级、转动惯量及离心畸变常数. 同样,我们把文献报道的实验结果 [8,11–13] 列入表中与主要同位素离子 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 的分子常数进行比较.

表 2 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+(X^2\Sigma^+)$ 的振动能级,转动惯量和离心畸变常数 ($J = 0$) 及与实验结果的比较

v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$		$B(v)/\text{cm}^{-1}$			$10^6 D(v)/\text{cm}^{-1}$		
	本文	实验 [13]	本文	实验 [8]	实验 [11]	实验 [12]	本文	实验 [12]
0	545.20	549.1	0.513646	0.4900	0.52050	0.5184	0.451721	0.40
1	1627.81	1642.1	0.510401	0.4845	0.51531	0.438604	0.42	
2	2710.81	2737.6	0.506854				0.458635	
3	3762.11	3795.6	0.502934				0.460004	
4	4813.81		0.499649				0.461256	
5	5855.22		0.496392				0.462959	
6	6886.30		0.493132				0.464193	
7	7907.08		0.489864				0.465793	
8	8917.55		0.486592				0.467367	
9	9917.70		0.483317				0.469194	
10	10907.52		0.480035				0.471024	
11	11886.99		0.476748				0.472773	
12	12856.11		0.473454				0.474718	
13	13814.87		0.470151				0.476732	
14	14763.25		0.466841				0.478833	
15	15701.24		0.463522				0.481177	
16	16628.81		0.460194				0.483621	
17	17545.95		0.456856				0.486126	
18	18452.64		0.453508				0.488781	
19	19348.84		0.450148				0.491511	

表 2 列出了 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+ (X^1\Sigma^+)$ 的振动能级 $G(v)$ 、转动惯量 B_v 和离心畸变常数 D_v 及相应的实验结果. 从表 2 中可以看出,本文的理论计算结果与这些实验值符合得很好. 当 $v = 0, 1, 2$ 和 3 时, $G(v)$ 与实验值 [13] 的偏差仅为 0.71%, 0.87%, 0.97% 和 0.88%. 尽管对较高的振动态而言,目前暂无任何实验数据可供比较,以上分析仍可说明本

文 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 离子基态的振动能级的计算结果是准确的. 而 B_v 与实验值 [13] 的偏差平均只有 0.93%. 至于 D_v , 由于实验数据太少,变化没有规律,这里不做比较.

表 3 列出 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+ (A^1\Pi)$ 的振动能级 $G(v)$ 、转动惯量 B_v 和离心畸变常数 D_v 及相应的实验结果. 从表 3 不难发现,本文得到的振动能级与实

验值^[13]符合得非常好. 例如, 当 $v = 2, 4, 6$ 和 7 时, $G(v)$ 与实验值^[13]的偏差仅为 0.33% , 0.19% , 0.24% 和 0.35% . 所有振动能级与实验值之间的最大偏差也不过 30.01 cm^{-1} (对应于 $v = 8$), 仅相当于 0.49% . 当 $v = 1, 2, 3$ 和 4 时, B_v 与实验值^[11]的偏差仅为 1.06% , 1.03% , 0.92% 和 0.85% , 是非常准确的. 至于高阶小量 D_v , 从表 3 也不难看出, 本文的计算结果与实验值也很符合.

由于没有找到 $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+ (X^2\Sigma^+)$ 和 $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+ (A^1\Pi)$ 的振动能级、转动惯量和离心畸变常数等的实验结果, 因此无法直接进行比较. 但是, 根据前文中对 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+ (X^2\Sigma^+)$ 和 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+ (A^1\Pi)$ 的计算结果与实验数据的分析比较可以断定, 本文计算得到的 $\text{AsO}^+ (X^2\Sigma^+)$ 和 $\text{AsO}^+ (A^1\Pi)$ 的势能曲线是准确、可靠的, 拟合得到的同位素的光谱常数及分子常数都是可信的.

表 3 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+(A^1\Pi)$ 的振动能级, 转动惯量和离心畸变常数 ($J = 0$) 及与实验结果的比较

v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$		$B(v)/\text{cm}^{-1}$				$10^6 D(v)/\text{cm}^{-1}$	
	本文	实验 ^[13]	本文	实验 ^[8]	实验 ^[11]	实验 ^[12]	本文	实验 ^[12]
0	386.43	388.5	0.441397				0.503259	
1	1149.53	1154.4	0.437295	0.4148	0.44025	0.4420	0.593759	0.52
2	1899.11	1905.5	0.433088	0.4090	0.44250	0.4376	0.605527	0.53
3	2634.60	2641.6	0.428707	0.4048		0.4327	0.625619	0.54
4	3356.19	3362.9	0.424146			0.4278	0.636755	0.55
5	4061.22	4069.2	0.419393				0.662131	
6	4748.95	4760.7	0.414408				0.695721	
7	5418.26	5437.4	0.409123				0.736640	
8	6067.99	6099.0	0.403464				0.757148	
9	6697.02		0.397315				0.848932	
10	7299.37		0.390521				0.944457	
11	7878.08		0.383297				0.952498	
12	8430.49		0.376160				0.987870	
13	8955.17		0.367682				0.132181	
14	9450.66		0.354400				0.195954	
15	9887.14		0.338402				0.207656	
16	10284.73		0.322495				0.270665	
17	10602.82		0.302539				0.313348	
18	10903.17		0.284155				0.347816	
19	11121.70		0.267278				0.327455	

表 4 $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+(X^2\Sigma^+)$ 和 $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+(A^1\Pi)$ 的振动能级、转动惯量和离心畸变常数 ($J = 0$)

v	$X^2\Sigma^+$			$A^1\Pi$		
	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	$B(v)/\text{cm}^{-1}$	$10^6 D(v)/\text{cm}^{-1}$	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	$B(v)/\text{cm}^{-1}$	$10^6 D(v)/\text{cm}^{-1}$
0	519.29	0.465674	0.382859	367.24	0.400982	0.500279
1	1550.97	0.462866	0.377183	1094.29	0.397434	0.489172
2	2573.46	0.460055	0.378224	1810.42	0.393805	0.498603
3	3586.73	0.457242	0.379276	2514.45	0.390033	0.508114
4	4590.76	0.454426	0.380228	3205.18	0.386114	0.521540
5	5585.53	0.451607	0.381591	3881.44	0.382042	0.540148
6	6571.00	0.448787	0.382540	4542.03	0.377790	0.557993
7	7547.17	0.445961	0.383768	5185.75	0.373312	0.595360
8	8514.01	0.443130	0.384993	5811.43	0.368545	0.630431
9	9471.50	0.440297	0.386361	6417.87	0.363424	0.674118
10	10419.61	0.437460	0.387824	7003.89	0.357809	0.731190
11	11358.32	0.434618	0.389181	7568.29	0.351674	0.777748
12	12287.61	0.431771	0.390631	8109.88	0.345468	0.879705
13	13207.46	0.428917	0.392198	8627.48	0.339203	0.871336
14	14117.85	0.426057	0.393782	9119.90	0.330653	0.126838
15	15018.75	0.423191	0.395505	9552.47	0.317793	0.169147
16	15910.15	0.420318	0.397386	9965.84	0.304442	0.172237
17	16792.01	0.417438	0.399306	10363.91	0.289695	0.240945
18	17664.32	0.414549	0.401281	10684.37	0.272677	0.255590
19	18527.06	0.411652	0.403383	10972.06	0.256556	0.286821

无论是光谱跃迁还是分子精细结构方面的研究, 都需要准确的振转能级数据作为支撑, 而实验上获得这些数据往往较为困难. 从这种意义上讲, 从理论上获得分子的准确振转能级、以便为实验研究提供参考就显得格外重要. 为此, 作者通过求

解振转 Schrödinger 方程, 得到了 AsO^+ 离子各电子态的振转能级. 限于篇幅, 这里只列出 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+(X^2\Sigma^+)$ 的部分计算结果, 如表 5 所示. 利用这些数据和跃迁规则, 即可计算该态的振转跃迁谱线.

表 5 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+(X^2\Sigma)$ 的振动能级

J	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$	$v = 4$	$v = 5$	$v = 6$	$v = 7$	$v = 8$	$v = 9$
0	545.20	1627.81	2700.11	3762.12	4813.81	5855.22	6886.30	7907.08	8917.55	9917.71
1	546.16	1628.73	2701.03	3763.04	4814.77	5856.20	6887.32	7908.12	8918.60	9918.7
2	548.21	1630.77	2703.05	3765.06	4816.77	5858.18	6889.29	7910.08	8920.54	9920.67
3	551.29	1633.83	2706.09	3768.07	4819.77	5861.16	6892.25	7913.02	8923.46	9923.57
4	555.39	1637.90	2710.14	3772.10	4823.76	5865.13	6896.19	7916.94	8927.36	9927.44
5	560.52	1642.99	2715.20	3777.12	4828.76	5870.10	6901.12	7921.84	8932.22	9932.27
6	566.67	1649.11	2721.27	3783.16	4834.76	5876.05	6907.04	7927.71	8938.06	9938.07
7	573.84	1656.24	2728.36	3790.20	4841.75	5883.00	6913.94	7934.57	8944.87	9944.84
8	582.04	1664.39	2736.46	3798.25	4849.74	5890.94	6921.83	7942.41	8952.66	9952.57
9	591.27	1673.55	2745.57	3807.30	4858.74	5899.88	6930.71	7951.22	8961.41	9961.27
10	601.52	1683.74	2755.69	3817.35	4868.73	5909.80	6940.57	7961.02	8971.14	9970.93
11	612.80	1694.94	2766.82	3828.41	4879.72	5920.72	6951.42	7971.79	8981.85	9981.56
12	625.10	1707.17	2778.96	3840.48	4891.71	5932.63	6963.25	7983.55	8993.52	9993.16
13	638.42	1720.41	2792.12	3853.55	4904.69	5945.53	6976.07	7996.28	9006.17	10005.72
14	652.77	1734.66	2806.29	3867.63	4918.68	5959.43	6989.87	8009.99	9019.79	10019.25
15	668.14	1749.94	2821.47	3882.71	4933.66	5974.31	7004.66	8024.68	9034.38	10033.74
16	684.54	1766.23	2837.66	3898.80	4949.64	5990.19	7020.43	8040.35	9049.94	10049.20
17	701.96	1783.54	2854.86	3915.89	4966.62	6007.06	7037.19	8057.00	9066.48	10065.63
18	720.40	1801.87	2873.07	3933.98	4984.60	6024.92	7054.93	8074.62	9083.99	10083.01
19	739.87	1821.22	2892.29	3953.08	5003.58	6043.77	7073.66	8093.22	9102.46	10101.37

4 结论

本文利用包含 Davidson 修正的 MRCI 方法计算了 $\text{AsO}^+(X^2\Sigma^+)$ 和 $\text{AsO}^+(A^2\Pi)$ 的势能曲线. 计算过程中采用价态范围内最大的一致基, As/aug-cc-pV5Z 和 O/aug-cc-pV6Z. 通过同位素质量标识, 拟合得到了这两个态种主要同位素分子离子的光谱常数 T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e 和 α_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, 同时找到了 $J = 0$ 时 $\text{AsO}^+(X^2\Sigma^+)$ 和 $\text{AsO}^+(A^2\Pi)$ 的前 20 个振动态, 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 AsO^+ 离子两个电子态的同位素光谱常数和分子常数均属首次报道.

- [1] Albritton D L, Schmeltekopf A L, Zare R N 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 3271
- [2] Cosby P C, Helm H 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 3882
- [3] Reddy R R, Ahammed Y N, Basha D B, Narasimhulu K, Reddy L S S and Gopal K R 2006 *J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer* **97** 344
- [4] Werner H J, Rosmus P 1982 *J. Mol. Spectrosc.* **96** 362
- [5] Partridge H, Langhoff S R, Bauschlicher C W Jr. 1990 *Chem. Phys. Lett.* **170** 13
- [6] Ehresmann A, Kielich W, Werner L, Demekhin Ph V, Omel'yanenko D V, Sukhorukov V L, Schartner K H, Schmoranzler H 2007 *Eur. Phys. J. D* **45** 235
- [7] Lakshman S V J, Rao P T 1960 *Indian. J. Phys.* **34** 278
- [8] Santaram C V V S N K, Rao P T 1962 *Proc. Phys. Soc.* **79** 1093
- [9] Rao D V K, Rao P T 1970 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **3** 430
- [10] Lakshman S V J 1966 *Proc. Phys. Soc.* **89** 774
- [11] Shanker R, Singh I S, Singh O N 1969 *Can. J. Phys.* **47** 1601
- [12] Rao D V K, Rao P T 1969 *Curr. Sci.* **38** 384
- [13] Lakshman S V J, Rao T V R 1971 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **4** 269
- [14] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular spectra and molecular structure. (Vol.4) Constants of diatomic molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold) p46
- [15] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [16] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [17] Chen H J, Cheng X L, Tang H Y, Wang Q W, Su X F 2010 *J. Acta Phys. Sin.* **59** 4556 (in Chinese) [陈恒杰, 程新路, 唐海燕, 王全武, 苏欣纺 2010 物理学报 **59** 4556]
- [18] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [19] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [20] 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]
- [21] Metropoulos A, Papakondylis A, Mavridis A 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 5981
- [22] de Brouckère G 1999 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** 5415
- [23] Woon D E, Dunning T H 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 8877
- [24] de Brouckère G, Feller D, Brion J 1994 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 1657
- [25] Wang J M, Sun J F, Shi D H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 113404
- [26] Zhang X N, Shi D H, Zhang J P, Zhu Z L, Sun J F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 053401
- [27] Bai F J, Yang C L, Qian Q, Zhang L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 549
- [28] Wilson A K, Woon D E, Peterson K A, Dunning T H 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 7667
- [29] Krogh J W, Lindh R, Malmqvist P Å, Roos B O, Veryazov V, Widmark P O 2009 *User Manual, Molcas Version 7.4*, Lund University
- [30] González J L M Q Thompson D 1997 *Comput. Phys.* **11** 514

A multi-reference configuration interaction investigation of the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ low-lying electronic states of AsO^+ isotope ion*

Wang Jie-Min^{1)†} Zhang Lei¹⁾ Shi De-Heng²⁾ Zhu Zun-Lue²⁾ Sun Jin-Feng¹⁾²⁾

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

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

(Received 21 September 2011; revised manuscript received 7 December 2011)

Abstract

The potential energy curves (PECs) of $\text{AsO}^+(X^2\Sigma^+)$ and $\text{AsO}^+(A^2\Pi)$ are investigated using the full valence complete active space self-consistent field (CASSCF) method through the highly accurate valence internally contracted multireference configuration interaction approach including Davidson correction (MRCI+Q). In the present calculations, the basis sets for As and O are aug-cc-pV5Z and aug-cc-pV6Z respectively. The spectroscopic parameters of the isotopes $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ and $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+$ are determined. The present values of R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, α_e and B_e for $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+(X^2\Sigma^+)$ are 0.15770 nm, 1091.07 cm^{-1} , 5.02017 cm^{-1} , 0.514826 cm^{-1} and 0.003123 cm^{-1} , respectively; the present values of T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, α_e and B_e for $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+(A^2\Pi)$ are 5.248 eV, 0.16982 nm, 776.848 cm^{-1} , 6.71941 cm^{-1} , 0.443385 cm^{-1} and 0.003948 cm^{-1} , respectively, which are compared with those reported by previous investigations in the literature. And the comparison shows that excellent agreement exists between the present results and the experimental ones. With the PECs of $\text{AsO}^+(X^2\Sigma^+)$ and $\text{AsO}^+(A^2\Pi)$ determined here, the first 20 vibrational states for each electronic state are determined when the rotational quantum number J equals zero ($J = 0$). For each vibrational state, the vibrational level $G(v)$, inertial rotation constant B_v and centrifugal distortion constant D_v are evaluated when $J = 0$, which are in good accordance with the available experimental data.

Keywords: AsO^+ , isotope, potential energy curve, spectroscopic parameter

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. 41074124), and the Program for Science & Technology of Henan (Grant Nos. 122300410331 and 12A140009).

† E-mail: wangjiemin_1980@163.com