

PH, PD 和 PT 分子常数理论研究*

王杰敏^{1)†} 孙金锋¹⁾²⁾ 施德恒²⁾ 朱遵略²⁾ 李文涛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4月18日收到; 2011年6月24日收到修改稿)

采用内收缩多参考组态相互作用 (MRCI) 方法和包含 Davidson 修正 (+Q) 的 MRCI 方法结合相关一致基 aug-cc-pV5Z 研究了 PH ($X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$) 分子的势能曲线. 在同位素质量识别的基础上对势能曲线进行拟合, 得到 PH, PD 和 PT 分子各个电子态的光谱常数 (T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, α_e 和 B_e). 通过与已有实验数据的比较发现, 本文的结果与实验结果非常一致. 对于 PH, PD 和 PT 分子的 $X^3\Sigma^-$ 电子态, 计算得到了 $J = 0$ 时的前 12 个振动态. 对于每一个振动态, 还分别计算了它的振动能级、惯性转动常数和离心畸变常数. 与其他理论结果和实验数据进行比较可知, 本文的结果更精确、更完整. 文中 PD 和 PT 分子的光谱常数和分子常数均属首次报导.

关键词: 势能曲线, Davidson 修正, 光谱常数, 分子常数

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

1 引言

PH 分子是磷元素氢化成 PH_3 的过程中一个重要的中间产物, 而 PH_3 是分解成同核双原子分子 P_2 的重要原料. 目前, PH 分子在多种领域, 如光谱学、星际化学、量子化学和光化学领域得到广泛的关注^[1-4].

作为最简单的磷化物, 许多实验^[5-14]和理论^[15-23]工作者对 PH 分子的光谱性质进行了研究. 1960 年, Legay^[5] 较早地观测到了 $^3\Pi_i \rightarrow ^3\Sigma^-$ 体系的 (1,0) 谱带, 并获得了 $^3\Pi_i$ 电子态的转动常数、自旋耦合常数和振动间隔. 自此之后, PH 分子的光谱便得到了广泛研究. 其中, 多组实验还研究了 PH 的同位素分子 PD. 如 1974 年, Rostas 等^[6] 通过电离 PH_3 和 PD_3 获得了 PH 和 PD 分子, 观测了 PH 分子的 (0, 0) 和 (0, 1) 谱带, PD 分子的 (0,0), (1,0) 和 (1,1) 谱带, 并进一步对包括 PH 的 (1,0) 谱带在内的 6 个谱带进行了分析. 1993 年, Goto 和 Saito^[9] 在亚毫米微波波段研究了 PH 和 PD 分子 $X^3\Sigma^-$ 基态的最低转动光谱线. 1996 年, Beutel 等^[13] 利用磷蒸气与氢原子和氖原子

反应生成并激发了 PH 和 PD 分子, 进一步在大约 $1.33 \mu\text{m}$ 的近红外光谱区域观测到了 PH 和 PD 分子的 $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ 跃迁. 1979 年前的部分实验数据收集在 Huber 和 Herzberg^[8] 于 1979 年发表的专著中.

各种理论研究^[15-23]对 PH 分子的光谱常数和分子常数也进行了大量的计算. 然而, 一方面, 这些理论计算主要集中在 PH 分子基态的研究上, 对于激发态的研究相对较少; 另一方面, 据我们所知, 没有关于其同位素分子 PD 和 PT 的理论研究. 同时, 对于在研究光谱跃迁时有重要价值的振动能级、惯性转动常数及离心畸变常数等分子常数, 也较少有文献涉及. 因此, 对 PH 分子的激发态及其同位素分子 PD 和 PT 进行研究可以补充该方面研究的不足.

本文详细研究了 PH 分子的性质, 具体内容如下: 首先, 采用内收缩多参考组态相互作用 (MRCI) 方法^[24,25]结合 Dunning 等^[26,27]的相关一致基对 PH 分子的 $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$ 电子态进行能量扫描计算, 得到相应的势能曲线. 然后, 在同位素质量识别的基础上, 对势能曲线进行拟合, 获得同

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

† E-mail: wangjiemin_1980@163.com

位素分子 PH, PD 和 PT 各电子态的光谱常数和分子常数.

2 理论方法

MRCI 方法在计算过程中能够系统地处理那些对相关能有重要贡献的组态作用函数 (CSF), 因此可以精确地处理较小的分子 [28–32]. 但是 MRCI 本身存在大小不一致的缺陷. 有多种方法可以克服这种缺陷, 其中最普遍的一种方法是 Davidson (+ Q) 修正. 采用 MRCI 和 MRCI+ Q 方法分别结合相关一致基 aug-cc-pV5Z 对 PH 分子进行能量扫描计算. 计算过程中先对其进行完全活性空间自洽场方法 (CASSCF) 计算, 计算结果作为 MRCI 计算的参考波函数.

所有的能量扫描计算都是在 MOLPRO 程序包中进行的. MOLPRO 计算只能使用阿贝尔点群. 对于具有 $C_{\infty v}$ 对称性的 PH 分子, 只能转化为 C_{2v} 对称性, 用不可约表示 $a_1/b_1/b_2/a_2$ 表示. 详细地讲, 对于 $X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$ 电子态, 它默认参与运算的分子轨道有 10 个, 分别是 6 个 a_1 , 2 个 b_1 , 2 个 b_2 . 其中, 5 个分子轨道被放入活性空间 ($3a_1, 1b_1, 1b_2$), 对应于 P 原子的开壳层 3s3p 和 H 原子的 1s, 5 个剩下的轨道被放入闭壳层空间 ($3a_1, 1b_1, 1b_2$). 使用这 10 个分子轨道 ($6a_1, 2b_1, 2b_2$) 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为 0.005 nm. 能量扫描范围为 0.08—1.60 nm.

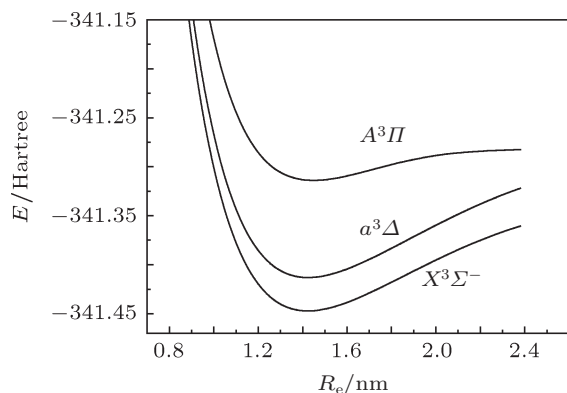


图 1 PH 分子 $X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$ 电子态的势能曲线

图 1 给出了 PH 分子 $X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$ 电子态的势能曲线. 为了更清晰地呈现各态曲线, 图中只显示了平衡位置附近的势能曲线.

利用 MOLCAS 7.4^[29] 程序包的 Vibrot 软件, 在质量修正的基础上, 对 PH 分子各电子态的势能曲线进行拟合, 得到同位素分子 PH ($X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$), PD ($X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$) 和 PT ($X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$) 的光谱常数和 $J = 0$ 时 $X^3\Sigma^-$ 电子态的前 12 个振动态. 对于每一振动态, 还计算了振动能级、惯性转动常数和离心畸变常数. 这里对 Vibrot 软件计算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 方法对振转 Schrödinger 方程进行求解, 以得到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, 即可得到相应自由基的光谱常数.

3 结果分析

表 1—3 分别列出了 PH ($X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$), PD ($X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$) 和 PT ($X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$) 在 MRCI 和 MRCI+ Q 方法下得到的光谱常数. 为了便于比较, 表 1 中还列出了 PH 同位素分子 $X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$ 电子态的其他理论计算结果和实验结果. 同理, 表 2 中也列出了已有的实验结果与本文结果进行比较.

对 MRCI 和 MRCI+ Q 方法计算得到的能量值进行比较, 通过简单的计算可知, Davidson 修正使研究体系的总能量发生了变化. 具体地, $X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$ 电子态在平衡位置附近的总能量分别降低了 $0.008E_h$ (Hartree 能量), $0.01E_h$ 和 $0.01E_h$.

下面讨论 Davidson 修正对 PH 同位素分子 $X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$ 电子态光谱常数的影响. 通过比较 MRCI 和 MRCI+ Q 结果, 我们得到以下四点结论: 1) Davidson 修正使所有电子态的 T_e , $\omega_e x_e$ 和 α_e 值一致减小. 对于 T_e 值, $a^1\Delta$ 态减小了 0.0481 eV , $A^3\Pi$ 态减小了 0.0726 eV ; 对于 $\omega_e x_e$ 值, $X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$ 态分别减少了 $0.0057, 0.187$ 和 2.1941 cm^{-1} ; 对于 α_e 值, $X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$ 态分别减少了 $0.0011, 0.0009$ 和 0.0079 cm^{-1} . 2) 与 $T_e, \omega_e x_e$ 和 α_e 的情况相反, Davidson 修正使所有态的 ω_e 值变大. 其中, $X^3\Sigma^-$ 态增大了 0.8 cm^{-1} , $a^1\Delta$ 态增大了 3.59 cm^{-1} , $A^3\Pi$ 态增大了 13.82 cm^{-1} . 如表 1 所示, 这种变化使 ω_e 与实验值 [6,8] 更接近. 3) 至于 R_e 和 B_e , 由于它们倒数相关, Davidson 修正对各电子态的影响是相反的.

对于 R_e 值, 该修正使 $X^3\Sigma^-$ 态增大了 0.0001 nm, 而使 $a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$ 态分别减少了 0.00001 和 0.00013 nm. 对于 B_e 值, 该修正使 $X^3\Sigma^-$ 态减少了 0.0153 cm^{-1} , 而使 $a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$ 态增大了 0.0011 和 0.015 cm^{-1} .

对于光谱性质中最重要的常数 T_e , R_e 和 ω_e , Davidson 修正都明显改善了其计算精度 ($X^3\Sigma^-$ 态的 ω_e 除外). 总的说来, Davidson 修正改善了 PH 分子 $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$ 电子态的光谱常数.

由于同位素分子 PH, PT 和 PD 相应电子态的光谱常数拟合至同一势能曲线, 光谱常数的差别仅与约化质量有关. 也就是说, Davidson 修正对同位素分子 PH, PD 和 PT 光谱常数的影响是一致的. 因此, 我们选择 MRCI+Q 的计算结果与其他理论计算和实验数据进行进一步的比较.

前面已经提到, 许多理论工作者对 PH 分子的光谱常数进行了研究. 在这些研究中, 较早的光谱数据是由 Cade 和 Huo^[15] 得到的. 他们运用 Hartree-Fock 自洽场方法和对两原子核优化得到的 Slater 型函数基组对 PH 的基态进行了计算. 如表 1 所示, 他们的 ω_e , α_e 和 $\omega_e x_e$ 与实验值的偏差很大. Meyer 和 Rosmus^[16] 利用耦合电子对方法 (CEPA) 计算了 PH 的光谱常数. 在他们的计算中, 使用了高斯轨道基组, 对 P 原子为 4s4p2d1f 函

数, 对 H 原子为 4s2p1d 函数. 他们计算的部分常数优于本文结果, 但是其中最重要的常数 R_e 结果劣于本文. 1993 年, Balasubramanian 等^[18] 对 PH 基态的 R_e 执行了以 CASSCF 计算为基础的二阶组态相互作用 (SOC) 计算. 其中, 对 P 原子使用了 13s10p3d2f1g/7s6p3d2f1g 函数, 对 H 原子使用了 10s5p1d/8s4p1d 函数. 由表 1 可知, 他们的 R_e 与实验值相比较较大.

1993 年, Woon 和 Dunning^[19] 使用了与本文相同的 MRCI 方法结合系列相关一致基 cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4, 5$) 和 aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4$) 对包括 PH 在内的第二行氢化物分子的基态光谱进行了计算. 他们最好的计算结果是在 cc-pV5Z 基组下得到的, 这些结果一并列入表 1 中. 他们的 R_e 与本文结果计算精度相当, 但是另一个重要的光谱常数 ω_e , 本文所获得的 MRCI+Q 结果精度更好. 2002 年, Fitzpatrick 等^[22] 再次使用 MRCI 方法结合相关一致基 cc-pVnZ ($n = 3, 4, 5$) 和 aug-cc-pVnZ ($n = 4, 5$) 计算了 PH 分子 $X^3\Sigma^-$ 和 $A^3\Pi$ 态的光谱常数. 在他们的计算中, 考虑了旋轨耦合效应. 他们所用最大基组 aug-cc-pV5Z 的结果列入表 1 中. 虽然与实验结果相比他们的结果略优本文结果, 但是他们只计算了三个光谱常数 (T_e , R_e 和 B_e), 且没有考虑相对论效应对光谱常数的影响.

表 1 PH ($X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$) 的光谱常数及与实验结果和其他理论计算结果的比较

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}	$10^4 D_e/\text{cm}^{-1}$	α_e/cm^{-1}	
$X^3\Sigma^-$	MRCI	0	0.14196	2365.59	41.1360	8.5067	4.0551	0.2254
	MRCI+Q	0	0.14206	2366.39	41.1303	8.4914	4.0601	0.2243
	实验结果 ^[6]	0	0.14221	2365.2	44.5	8.537	4.36	0.251
	实验结果 ^[8]	0	0.14223	2365.2	44.5	8.5371	—	0.2514
	实验结果 ^[10]	0	0.142140(22)	2366.79(16)	—	8.5327(14)	—	—
	实验结果 ^[11]	0	—	2363.779(36)	43.911(27)	8.53899(19)	—	0.25343(27)
	实验结果 ^[12]	0	0.1422179(16)	2363.7735(362)	43.9074(270)	8.539040(186)	—	0.253387(284)
	理论计算 ^[15]	0	0.1412	2515	36.37	8.664	—	0.2145
	理论计算 ^[16]	0	0.1426	2365.9	44.8	8.49	—	0.251
	理论计算 ^[18]	0	0.1425	—	—	—	—	—
	理论计算 ^[19]	0	0.14206	2356.0	44.0	8.50	—	0.2520
	理论计算 ^[22]	0	0.14253	—	—	8.50002	—	—
理论计算 ^[23]	0	0.1425	2367	45	8.511	—	0.251	
$a^1\Delta$	MRCI	0.9857	0.14237	2381.40	45.2533	8.5199	4.3670	0.2463
	MRCI+Q	0.9376	0.14236	2384.99	45.0663	8.5210	4.3547	0.2454
	实验结果 ^[8]	0.9497	0.14302	—	—	8.443	4.18	0.12
$A^3\Pi$	MRCI	3.6996	0.14495	2013.04	87.6360	8.2394	5.3299	0.4594
	MRCI+Q	3.6270	0.14482	2026.86	85.4419	8.2544	5.2984	0.4514
	实验结果 ^[6]	3.6556	0.14458	2030.6	98.5	8.259	5.25	0.473
	理论计算 ^[22]	3.6427	0.14528	—	—	8.1816	—	—

表 2 PD ($X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$) 的光谱常数及与实验结果的比较

	数据来源	T_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^4D_e/\text{cm}^{-1}$	α_e/cm^{-1}
$X^3\Sigma^-$	MRCI	0	0.14196	1702.25	22.0101	4.3988	1.1118	0.0875
	MRCI+Q	0	0.14206	1702.99	21.9834	4.3903	1.1161	0.0869
	实验结果 [6]	0	0.14218	1699.2	23.0	4.408	1.16	0.093
	实验结果 [10]	0	0.142140(22)	1700.35(12)	—	4.40802(58)	—	—
$a^1\Delta$	MRCI	0.9957	0.14237	1710.29	23.3795	4.3977	1.1654	0.0915
	MRCI+Q	0.9376	0.14236	1712.86	23.2793	4.3982	1.1612	0.0911
$A^3\Pi$	MRCI	3.6996	0.14495	1446.30	43.7053	4.2473	1.4447	0.1634
	MRCI+Q	3.6270	0.14482	1456.09	42.6556	4.2547	1.6020	0.1602
	实验结果 [6]	3.6556	0.14469	1458.9	50.8	4.256	1.44	0.167

表 3 本文得到的 PT ($X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$) 的光谱常数

	数据来源	T_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^4D_e/\text{cm}^{-1}$	α_e/cm^{-1}
$X^3\Sigma^-$	MRCI	0	0.14196	1417.19	16.4709	3.0337	0.5524	0.0536
	MRCI+Q	0	0.14206	1417.41	16.4145	3.0274	0.5495	0.05296
$a^1\Delta$	MRCI	0.9957	0.14237	1418.44	16.0956	3.0258	0.5517	0.05223
	MRCI+Q	0.9376	0.14236	1420.56	16.0247	3.0262	0.5501	0.05204
$A^3\Pi$	MRCI	3.6996	0.14495	1199.81	29.6939	2.9213	0.6844	0.09170
	MRCI+Q	3.6270	0.14482	1207.91	29.0037	2.9264	0.6817	0.08993

最近, Hirata 等 [23] 使用耦合团簇方法 (CC) 结合相关一致基 cc-PVnZ ($n = 3, 4, 5$) 计算了 PH 分子的基态, 他们的计算考虑了相对论效应, 但同样未计算 PD 和 PT 的光谱常数.

通过上面的讨论和表 1, 2 中的数据可以看出, 本文 MRCI+Q 方法所得的光谱数据整体上与实验值符合得比较好. 例如, 对于 PH, 其 R_e 与实验值 [6,8] 的偏差分别为 0.10% ($X^3\Sigma^-$), 0.44% ($a^1\Delta$) 和 0.16% ($A^3\Pi$); 其 ω_e 与实验值 [6,8] 的偏差分别为 0.05% ($X^3\Sigma^-$) 和 0.18% ($A^3\Pi$); 其 T_e 与实验值 [6,8] 的偏差分别为 0.09% ($a^1\Delta$) 和 0.78% ($A^3\Pi$); 其 B_e 与实验值的偏差分别为 0.53% ($X^3\Sigma^-$), 0.96% ($a^1\Delta$) 和 0.05% ($A^3\Pi$). 对于 PD, 其 R_e 与实验值 [6] 的偏差分别为 0.08% ($X^3\Sigma^-$) 和 0.08% ($A^3\Pi$); 其 ω_e 与实验值 [6] 的偏差分别为 0.22% ($X^3\Sigma^-$) 和 0.19% ($A^3\Pi$); 其 T_e 与实验值 [6] 的偏差为 0.78% ($A^3\Pi$); 其 B_e 与实验值的偏差分别为 0.40% ($X^3\Sigma^-$) 和 0.03% ($A^3\Pi$).

由于没有文献提供 PT 的实验数据, 无法对 PT 的计算结果进行直接的比较. 但是由于 PT 与 PH 和 PD 对应电子态的光谱拟合至同一势能函数, 根据 PH 和 PD 光谱常数的准确性, 可以推断本文

对 PT 光谱常数的计算也是准确的.

表 4—6 分别列出了在 MRCI+Q/aug-cc-pV5Z 理论水平下, PH ($X^3\Sigma^-$), PD ($X^3\Sigma^-$) 和 PT ($X^3\Sigma^-$) 前 12 个振动态的振动能级、惯性转动常数和离心畸变常数.

只有较少的实验 [6,11,12] 涉及了 PH ($X^3\Sigma^-$) 的分子常数, 为了方便比较, 文献 [12] 中的数据一并列入表 4 中. 由表 4 可以看出, 本文结果与这些实验值符合得比较好. 对于 $G(v)$, 当 $v = 0, 2, 4, 5$ 时, 本文结果与实验值 [12] 的偏差为 0.07%, 0.28%, 0.31% 和 0.28%. 需要注意的是, 振动量子数越大, 计算得到振动能级与实验值的绝对偏差越大, 这是因为本文使用了 Numerov 方法来求解振转 Schrödinger 方程. 而对于 Numerov 方法, 振动量子数越大, 该算法造成的误差越大. 对于 B_v , 当 $v = 0, 2, 4, 5$ 时, 本文结果与实验值 [12] 的偏差为 0.11%, 0.20%, 0.22% 和 0.21%; 对于 D_v , 当 $v = 1, 2, 4, 5$ 时, 本文结果与实验值 [12] 的偏差为 0.84%, 0.002%, 0.78% 和 0.32%.

只有三组实验 [6,10,14] 研究了 PD 分子 $X^3\Sigma^-$ 电子态的分子常数, 且仅给出了 $v = 0$ 和 1 时的 B_v 和 D_v . 表 5 中列出了本文计算结果与文献 [6] 的

实验数据, 显然二者比较一致. 当 $v = 0$ 和 1, 本文的 B_v 与实验值的偏差分别为 0.12% 和 0.26%, D_v 与实验值的偏差分别为 0.55% 和 0.90%. 尽管对较高的振动态而言, 目前暂无任何实验结果可供比较, 以上分析仍可说明本文关于 PD 分子基态分子常数的计算结果是准确的.

表 6 列出了 PT ($X^3\Sigma^-$) 分子前 12 个振动态的

振动能级、惯性转动常数和离心畸变常数. 由于没有找到任何关于 PT ($X^3\Sigma^-$) 的实验数据, 因此无法进行直接比较. 表 6 中的分子常数与表 4 和 5 中的分子常数是由同一势能曲线拟合得到的, 根据前面的比较可以推断, 表 6 中列出的分子常数是较为准确的.

表 4 PH ($X^3\Sigma^-$) 的振动能级、惯性转动常数和离心畸变常数与实验结果的比较

v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$		$B(v)/\text{cm}^{-1}$		$10^4 D(v)/\text{cm}^{-1}$	
	本文计算	实验结果 [12]	本文计算	实验结果 [12]	本文计算	实验结果 [12]
0	1172.86	1171.929	8.40296	8.412518(27)	4.38342	4.4311(19)
1	3455.76	3448.141	8.14170	8.160347(25)	4.35439	4.3917(17)
2	5652.97	5636.952	7.89215	7.908062(26)	4.35769	4.3578(20)
3	7762.23	7738.106	7.63924	7.654863(27)	4.30634	4.3423(19)
4	9781.26	9750.899	7.38277	7.399660(40)	4.31682	4.3509(41)
5	11707.78	11674.177	7.12522	7.140857(51)	4.35393	4.3682(60)
6	13539.50		6.86206		4.38172	
7	15274.16		6.58986		4.45037	
8	16909.47		6.30687		4.59226	
9	18443.16		6.00894		4.80349	
10	19872.95		5.68888		5.10771	
11	21196.55		5.33710		5.57587	

注: 括号内为实验结果的拟合误差, 误差的单位为实验结果的最后一位.

表 5 PD ($X^3\Sigma^-$) 的振动能级、惯性转动常数和离心畸变常数与实验结果的比较

v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	$B(v)/\text{cm}^{-1}$		$10^4 D(v)/\text{cm}^{-1}$	
	本文结果	本文结果	实验结果 [6]	本文结果	实验结果 [6]
0	845.99	4.35638	4.3617(3)	1.16743	1.161(5)
1	2504.69	4.25758	4.2689(8)	1.16441	1.154(8)
2	4118.55	4.16548		1.16586	
3	5686.96	4.07162		1.15002	
4	7209.34	3.97725		1.15424	
5	8685.11	3.88377		1.15508	
6	10113.66	3.78883		1.14857	
7	11494.41	3.69259		1.15397	
8	12826.78	3.59562		1.16509	
9	14110.17	3.49685		1.17301	
10	15343.99	3.39537		1.18683	
11	16527.66	3.29093		1.21318	

注: 括号内为实验结果的拟合误差, 误差的单位为实验结果的最后一位.

表 6 本文得到的 PT ($X^3\Sigma^-$) 振动能级、惯性转动常数和离心畸变常数

v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	$B(v)/\text{cm}^{-1}$	$10^4 D(v)/\text{cm}^{-1}$	v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	$B(v)/\text{cm}^{-1}$	$10^4 D(v)/\text{cm}^{-1}$
0	704.60	3.00322	0.552526	6	8525.22	2.67913	0.543816
1	2089.25	2.94600	0.551800	7	9715.82	2.62491	0.546252
2	3441.25	2.89358	0.553071	8	10874.50	2.57068	0.547975
3	4760.72	2.83985	0.546167	9	12001.39	2.51567	0.546895
4	6047.80	2.78609	0.548838	10	13096.60	2.45976	0.550256
5	7302.59	2.73305	0.546688	11	14160.27	2.40317	0.556751

4 结论

本文采用 MRCI 和 MRCI+ Q 方法结合价态范围内较大的相关一致基 aug-cc-pV5Z, 计算了 PH ($X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$) 分子的势能曲线. 利用得到的势能曲线在同位素质量修正的基础上, 拟合得到了其同位素分子 PH ($X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$), PD ($X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$) 和 PT ($X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ 和 $A^3\Pi$) 的光谱常数. 通过对 MRCI 和 MRCI+ Q 结果进行比较, 发现 Davidson 修正使光谱常数结果得

到了明显的改善. 进一步与实验数据比较可知, 文本的 MRCI+ Q 结果与实验值比较符合. 利用在 MRCI+ Q 理论水平下得到的势能曲线, 拟合得到了 $J = 0$ 时 PH ($X^3\Sigma^-$), PD ($X^3\Sigma^-$) 和 PT ($X^3\Sigma^-$) 的前 12 个振动态. 对于每一振动态, 还计算了振动能级、经典转折点、惯性转动常数和离心畸变常数. 比较本文结果与实验和其他理论计算发现, 本文结果是较为精确和完整的. 本文的计算结果可为 PD 和 PT 分子进一步的实验及理论研究提供参考.

- [1] Theme L R, Anicich V G, Prasad S S, Huntress W T 1984 *Astro-phys. J.* **280** 139
- [2] Bruna P J, Hirsch G, Peyerimhoff S D 1981 *Mol. Phys.* **42** 875
- [3] Park J K, Sun H 1992 *Chem. Phys. Lett.* **195** 469
- [4] Nguyen C, Stefano G D, Lenzi M, Margani A, Mele A 1978 *Chem. Phys. Lett.* **57** 207
- [5] Legay F 1960 *Can. J. Phys.* **38** 797
- [6] Rostas J, Cossart D, Bastien J R 1974 *Can. J. Phys.* **52** 1274
- [7] Davies P B, Russell D K, Thrush B A 1975 *Chem. Phys. Lett.* **36** 280
- [8] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol.4) (New York: Van Nostrand Reinhold)
- [9] Goto M, Saito S 1993 *Chem. Phys. Lett.* **211** 443
- [10] Ohashi N 1984 *J. Mol. Spectrosc.* **103** 337
- [11] Ram R S, Bernath P F 1987 *J. Mol. Spectrosc.* **122** 275
- [12] Ram R S, Bernath P F 1996 *J. Mol. Spectrosc.* **176** 329
- [13] Beutel M, Setzer K D, Shestakov O, Fink E H 1996 *Chem. Phys. Lett.* **249** 183
- [14] Hiromichi U, Hakuta K 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 4326
- [15] Cade P E, Huo W M 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 649
- [16] Meyer W, Rosmus P 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 2356
- [17] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [18] Balasubramanian K, Chung Y S, Glaunsinger W S 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 8859
- [19] Woon D E, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 1914
- [20] Peterson K A, Kendall R A, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 1930
- [21] Peterson K A, Woon D E, Dunning T H 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 7410
- [22] Fitzpatrick J A J, Chekhlov O V, Morgan D R, Burrows R W, Western C M 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 1114
- [23] Hirata S, Yanai T, de Jong W A, Nakajima T, Hirao K 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 329
- [24] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [25] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [26] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [27] Woon D E, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [28] Wang J M, Sun J F, Shi D H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 113404
- [29] 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]
- [30] Zhang X N, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 013501
- [31] Liu H, Xing W, Shi D H, Zhu Z L, Sun J F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 043102 (in Chinese) [刘慧, 邢伟, 施德恒, 朱遵略, 孙金锋 2009 物理学报 **60** 043102]
- [32] Liu H, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 063101 (in Chinese) [刘慧, 施德恒, 孙金锋, 朱遵略 2011 物理学报 **60** 063101]

Theoretical investigation on molecular constants of PH, PD and PT molecules*

Wang Jie-Min^{1)†} Sun Jin-Feng¹⁾²⁾ Shi De-Heng²⁾ Zhu Zun-Lue²⁾
Li Wen-Tao²⁾

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

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

(Received 18 April 2011; revised manuscript received 24 June 2011)

Abstract

The potential energy curves (PECs) of the PH ($X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ and $A^3\Pi$) are investigated by the highly accurate valence internally contracted multireference configuration interaction (MRCI) method and the MRCI method including the Davidson modification (+ Q) in combination with the correlation-consistent basis sets, aug-cc-pV5Z. With these PECs obtained here, the spectroscopic parameters of three isotopologues, PH ($X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ and $A^3\Pi$), PD ($X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ and $A^3\Pi$) and PT ($X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ and $A^3\Pi$), are determined. These parameters are compared in detail with those previously reported in the literature, and agreement is found between the present results and the experimental data. The values of vibrational level $G(v)$, inertial rotation constant B_v and centrifugal distortion constant D_v for the first 12 vibrational levels of PH ($X^3\Sigma^-$), PD ($X^3\Sigma^-$) and PT ($X^3\Sigma^-$), are calculated when the rotational quantum number J equals zero, which are in agreement with the available measurements. Comparison with the available experimental data shows that the present molecular constants are accurate.

Keywords: potential energy curve, Davidson modification, spectroscopic parameter, molecular constant

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

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

† E-mail: wangjiemin_1980@163.com