

PS 自由基 $X^2\Pi$ 态的势能曲线和光谱性质*刘慧¹⁾ 邢伟¹⁾ 施德恒^{2)†} 孙金锋²⁾ 朱遵略²⁾

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)

(2013年6月4日收到; 2013年7月7日收到修改稿)

采用 Davidson 修正的内收缩多参考组态相互作用方法 (icMRCI+ Q) 结合 Dunning 等的相关一致基计算了 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态势能曲线. 利用三阶 Douglas-Kroll Hamilton 近似结合 cc-pV5Z 相对论收缩基进行了相对论修正计算. 利用 aug-cc-pCV5Z 基组对势能曲线进行了核价相关修正计算, 并将总能量外推至完全基组极限. 拟合得到了 $X^2\Pi$ 态的主要光谱常数 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , α_e 和 D_e , 与实验结果符合较好. 利用 Breit-Pauli 算符, 研究了旋轨耦合效应对势能曲线的影响, 得到了两条 Ω 态的势能曲线. 详细分析了在旋轨耦合计算中, 核电子相关与冻结核近似对电子结构和光谱性质的影响. 在 icMRCI+ $Q/56+DK+CV+SO$ 理论水平上得到了两个 Ω 态的主要光谱常数 T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e 和 α_e , 结果与实验结果一致. 在平衡位置处, 本文的 $X^2\Pi$ 态旋轨耦合能量分裂值为 323.73 cm^{-1} , 与实验结果 321.93 cm^{-1} 较为一致. 通过求解双原子分子核运动的径向 Schrödinger 方程, 找到了无转动 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态及其两个 Ω 态的全部振动态, 还分别计算了它们相应的振动能级和惯性转动常数等分子常数, 这些结果与已有的实验值一致.

关键词: 势能曲线, 光谱常数, 分子常数, 旋轨耦合

PACS: 31.50.Df, 31.15.ae, 31.15.aj, 31.15.vn

DOI: 10.7498/aps.62.203104

1 引言

含硫小分子在大气化学、星际化学和燃烧化学中一直备受关注^[1]. 就星际空间可能存在的 PS 自由基, 其基态的光谱性质得到了广泛的实验^[2-7]及理论^[8-12]研究.

早在 1955 年, Dressler 等^[2,3]首次在实验室中观测到了 PS 自由基 $C^2\Sigma-X^2\Pi$ 和 $B^2\Pi-X^2\Pi$ 的跃迁谱线, 确定了 PS 自由基 X , B 和 C 态的若干光谱常数; 1971 年, Narasimham 和 Balasubramanian^[4]根据 PS 自由基的紫外谱, 获得了 X 和 C 态的振转常数; 1978 年, Jenouvrier 和 Pascat^[5]在 $345.0-570.0\text{ nm}$ 范围内的观测了 $B^2\Pi-X^2\Pi$ 的跃迁谱, 确定了这两个电子态的耦合常数及分子常数; 1987 年, Lin 等^[6]报道了由 Al 蒸汽和 PSCl_3 反应生成的 PS 自由基的 $B^2\Pi-X^2\Pi$ 跃迁, 但未给出光谱数据; 1988 年, Kawaguchi 等^[7]在 PSCl_3 和 He 混合放电

产物中发现了 PS 自由基的存在, 并使用红外半导体激光光谱仪探测了 PS 自由基的谱线, 得到了基态的基频 ν_0 、平衡核间距 R_e 及若干分子常数.

理论方面, 1988 年, Karna 等^[8]采用 MRSD-CI 方法及加 $4s4p3d$ 弥散函数的 DZ 基组计算了 PS 自由基多个电子态的势能曲线, 并拟合了各态光谱常数, 如平衡核间距 R_e , 谐振频率 ω_e , 非谐振频率 $\omega_e x_e$, 转动常数 B_e 和离解能 D_e 等; 1994 年, Woon 和 Dunning^[9]应用内收缩多参考组态相互作用方法 (icMRCI) 和相关一致基对第一、二行的元素构成的双原子分子进行了基准计算. 对于 PS, 他们获得了基态的 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 B_e 等光谱常数; 1998 年, Moussaoui 等^[10]利用 UHF, GVB 和 MP2 等方法结合 STO 基组计算了 PS 自由基基态的 R_e , ω_e 和 D_e 等光谱常数; 2002 年, Kalcher^[11]在 CAS-ACPF/cc-pVQZ 理论水平计算了 PS 自由基基态的光谱常数 T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e 和旋轨耦合常数 A_e ; 2012 年,

* 国家自然科学基金 (批准号: 61077073) 和河南省科技计划 (批准号: 122300410303) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: scattering@sina.com.cn

Yaghlane 等^[12]采用 CCSD 及 MRCI^[13,14]方法和 aug-cc-pV5Z (AV5Z) 基组, 在价态范围内计算了 PS 自由基基态的 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e 和 A_e 等光谱常数.

分析已有的理论研究^[8-12]发现, 一方面, 虽然一些计算涉及 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态的若干光谱常数, 但大多数计算结果偏离实验值较大; 另一方面, 对 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态的旋轨耦合常数的计算结果欠准确, 且未见关于其耦合分裂态的光谱信息方面的理论结果. 获得分子耦合分裂态准确的势能曲线及合理的旋轨耦合常数有极为重要的意义, 这些促使我们开展了本文的研究工作.

考虑到 MRCI 理论方法能够准确预测分子的相关能^[15,16], 因此, 本文首先选用 Davidson 修正^[17,18]的 icMRCI 方法 (icMRCI+Q) 及文献^[19-21]的相关一致基, 于 0.12—1.95 nm 的核间距范围内计算了 PS($X^2\Pi$) 的势能曲线; 接着, 对势能曲线进行相对论修正及核价相关修正, 并利用总能量外推进行基组截断误差修正. 利用包含核价相关修正和相对论修正的外推势能曲线拟合得到 PS($X^2\Pi$) 自由基的光谱常数. 接着, 采用 Breit-Pauli 算符计算旋轨耦合作用下 $X^2\Pi$ 态的耦合分裂态的势能曲线, 并拟合出这些态的光谱常数; 通过求解核运动的径向 Schrödinger 方程, 获得了无转动 PS 自由基的 $X^2\Pi$ 态及其两个 Ω 态的全部振动态, 还进一步计算了与每一振动态相对应的振动能级和惯性转动常数等分子常数.

2 理论方法

本文中势能曲线的计算是在 MOLPRO 2010.1 版程序包^[22]中进行的. 由于 MOLPRO 的局限性, 计算中只能使用 Abelian 点群. 对于 PS 自由基, 其简并对称性为 $C_{\infty v}$, 计算时必须用 C_{2v} 群来替代. C_{2v} 群对应的不可约表示是 $a_1/b_1/b_2/a_2$, 因此只有这 4 种类型的轨道参与计算. 具体地, 在计算中我们将 8 个分子轨道放入活化空间, 这包括 4 个 a_1 , 两个 b_1 及两个 b_2 轨道. 把 P 原子和 S 原子的 3s3p 壳层的电子放入活性轨道, 构成价态空间. 也就是说, 将 PS 自由基最外层的 7 个电子分布于 8 个活化轨道中. 因此, 本文所使用的活性空间可表示为 (7, 8). 其余电子则放入 10 个闭壳层轨道中, 分别是 6 个 a_1 , 两个 b_1 和两个 b_2 轨道. 这样, 实际参与计算的分子轨道共 18 个, 分别为 10 个 a_1 轨道, 4 个 b_1 轨道和 4 个 b_2 轨道.

在势能曲线的计算中, 首先用自旋限制的 HF 方法得到基态的分子轨道; 接着, 以 HF 轨道作为初始轨道, 利用态平均的完全活性空间自洽场 (CASSCF) 方法进行轨道优化; 再以 CASSCF 优化的波函数作为参考态, 进行 icMRCI+Q 计算, 得到价态范围内 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态的势能曲线. 计算使用的基组是 aug-cc-pV6Z (AV6Z), 势能曲线的计算范围是 0.12—1.95 nm, 步长一般取为 0.05 nm, 只是在平衡位置附近, 计算步长才取为 0.02 nm.

对高精度的计算而言, 相对论效应及核价相关效应对分子能量及光谱性质的影响不能忽略. 为了获得 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态准确的势能曲线, 本文对势能曲线进行了相对论及核价相关修正计算. 具体地, 利用三阶 Douglas-Kroll Hamilton 近似^[23,24]结合 cc-pV5Z 相对论收缩基进行相对论修正计算 (修正值记为 +DK), 用 aug-cc-pCV5Z 基组进行核价相关修正计算 (修正值记为 +CV). 需要说明的是, 核价相关计算中 P 原子和 S 原子的 1s 层电子被冻结, 其 2s2p3s 壳层的 20 个电子全部参与运算.

本文使用两点总能量外推方法^[15]来弥补基组截断所引起的误差, 利用 AV5Z 和 AV6Z 基组计算的势能曲线来获得外推的势能曲线 (表示为 +56). 将外推得到的分子总能量加上相对论修正及核价相关修正, 即得到同时考虑两种修正的外推势能曲线 (记为 56+DK+CV). 已有的研究结果证明, icMRCI+Q/56+DK+CV 方法能够准确、有效预测分子的势能曲线及光谱性质^[25].

旋轨耦合作用使 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态分裂成两个 Ω 态: $X^2\Pi_{1/2}$ 和 $X^2\Pi_{3/2}$. 我们应用 Breit-Pauli 旋轨耦合算符, 计算了这两个 Ω 态的势能曲线. 为了比较核电子相关对 Ω 态旋轨耦合常数的影响, 在核电子和价电子相关下分别使用 cc-pCVTZ 和 cc-pVTZ 基组计算了 Ω 态的势能曲线. 基于旋轨耦合修正后的 icMRCI+Q/56+DK+CV 势能曲线, 拟合得到两个 Ω 态的光谱常数 (T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e 和 α_e). 将计算结果与实验结果比较后发现, 核电子相关计算可以更准确地预测旋轨耦合常数. 这里为表述上的方便, 将核电子相关的贡献记为 +SO.

3 结果与讨论

3.1 光谱常数

3.1.1 Λ -S 态光谱常数

利用 icMRCI+Q/56+DK+CV 理论水平得到的 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态势能曲线, 拟合得到了该态的光谱常数. 为便于比较, 我们将这些光谱常数连同已有的实验结果 [2-5,7] 及其他理论结果 [8-12] 一并列入表 1 中.

迄今为止只有 5 个研究组 [8-12] 对 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态的光谱性质进行了计算. 其中, Woon 和 Dunning^[9] 的 R_e 和 $\omega_e x_e$ 及 Karna 等^[8] 的 ω_e 与最近的实验结果 [7] 最为接近, 它们偏离实验值 [7] 分别为 0.38%, 0.33% 和 0.48%. 而根据表 1 可知, 本文在 icMRCI+Q/56+DK+CV 理论水平得到的 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 B_e 值偏离实验值 [7] 分别只有 0.03%, 0.25%, 0.05% 和 0.13%, 因而本文结果极为准确. 另外, D_e 比实验值也仅小 0.06 eV, 只有高阶小量 α_e 偏离实验值 [7] 稍大.

表 1 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态光谱常数及其与实验结果和其他理论结果的比较

数据来源	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$10^3 \omega_e y_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^3 \alpha_e/\text{cm}^{-1}$	D_e/eV
本文计算	0.18972	741.00	2.9615	1.3606	0.2979	1.4815	4.5272
实验结果 [7]	0.18977	739.13	2.96	—	0.2975	1.5799	4.5879
实验结果 [5]	0.1898	739.1	2.96	—	—	—	—
实验结果 [4]	0.19007	—	—	—	0.2965	—	—
实验结果 [3]	0.192	740	—	—	0.29	—	—
实验结果 [2]	—	740	3	—	—	—	—
理论计算 [8]	0.1944	735.6	3.6	—	0.2836	—	3.23
理论计算 [9]	0.1905 ^a	735 ^b	2.97	—	0.294	1.6	4.3494
理论计算 [10]	0.19174	751	—	—	—	—	4.79
理论计算 [11]	0.19148	728.0	2.98	—	0.292	—	—
理论计算 [12]	0.1879	732.0	2.98	5.2	0.2936	1.5	—

注: ^a v_0 值, ^b 估计的基组极限值

通过上面的分析与讨论可知, 在 icMRCI+Q/56+DK+CV 理论水平获得的光谱数据整体上与实验结果符合较好, 且优于已有的理论结果 [8-12]. 可以断定, icMRCI+Q/56+DK+CV 理论水平得到的势能曲线是准确、可靠的.

分计算结果及已有的实验结果 [5] 一并列入表 2 中.

3.1.2 Ω 态光谱常数

为讨论核电子相关对耦合分裂常数的影响, 我们利用 Breit-Pauli 算符分别计算了核电子相关和价电子相关时 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态产生的两个 Ω 态的势能曲线, 并在 icMRCI+Q/56+DK+CV 理论水平得到了两个 Ω 态的光谱常数. 为便于比较, 我们将部

分计算结果及已有的实验结果 [5] 一并列入表 2 中. 从表 2 可以看出, 无论是采用价电子相关还是核电子相关, 旋轨耦合作用对 $X^2\Pi_{1/2}$ 及 $X^2\Pi_{3/2}$ 态的 R_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 的影响都很小. 但是, 核电子相关对能量的影响却相当大. 平衡位置处, 价电子相关时两个 Ω 态的能量分裂只有 288.61 cm^{-1} , 而核电子相关时的能量分裂值则达 323.73 cm^{-1} . 前者与实验结果 [5] 相差 10.4%, 而后者偏离实验结果 [5] 仅 0.56%. 可见, 要准确计算分裂态的势能曲线, 必须考虑核电子的相关贡献.

表 2 核电子相关对 PS($X^2\Pi$) 的耦合分裂态光谱常数的影响

	cc-pCVTZ				cc-pVTZ			
	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$
$X^2\Pi_{1/2}$	0	0.18973	741.14	2.9575	0	0.18973	741.11	2.9584
实验结果 [5]	0	0.1899	739.54	2.96	—	—	—	—
$X^2\Pi_{3/2}$	323.73	0.18972	740.83	2.9654	288.61	0.18972	740.86	2.9643
实验结果 [5]	321.93	0.1897	739.45	2.98	—	—	—	—

表 3 icMRCI+Q/56+DK+CV+SO 理论水平下 $X^2\Pi$ -S 态旋轨耦合常数与实验结果及其他理论结果比较 (单位: cm^{-1})

本文工作	实验结果 [7]	实验结果 [5]	实验结果 [4]	实验结果 [3]	实验结果 [2]	理论计算 [11]	理论计算 [12]
323.73	321.93 ^a	321.93 ^a	320.8	321.4	321.93 ^a	315.4	291.4

注: ^a A_0 值

为便于比较, 表 3 列出了 icMRCI+Q/56+DK+CV+SO 理论水平下 $X^2\Pi$ 态的旋轨耦合常数与实验结果 [2-5,7] 及其他理论结果 [11,12]. 由表 3 可知, 在 icMRCI+Q/56+DK+CV+SO 理论水平获得的旋轨耦合常数与实验结果 [2-5,7] 接近, 最大误差只有 0.72% [3]. Kalcher [11] 的旋轨耦合常数与实验值间的最小误差为 1.87% [3]. Yaghlane 等 [12] 的旋轨耦合常数偏离实验值较大, 最小为 9.33% [3]. 显然, 在 icMRCI+Q/56+DK+CV+SO 理论水平得到的旋轨耦合常数最准确. 据此可以断定, 在该理论水平, 两个 Ω 态的势能曲线应该是准确可靠的.

图 1 给出了在 icMRCI+Q/56+DK+CV 理论水平 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态势能曲线及在此基础上考虑

核电子贡献时平衡位置附近两个 Ω 态的势能曲线.

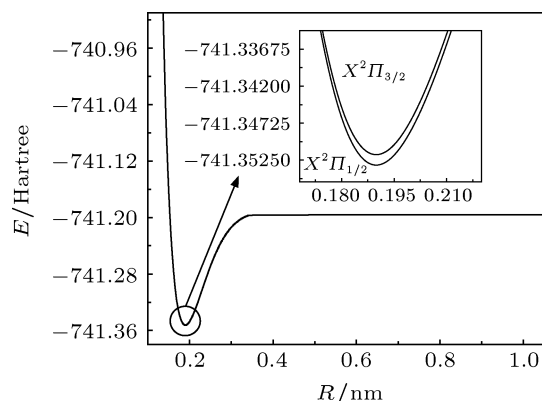


图 1 icMRCI+Q/56+DK+CV 理论水平下 PS 自由基 $X^2\Pi$ 及 $X^2\Pi_{1/2}$ 和 $X^2\Pi_{3/2}$ 态的势能曲线

表 4 PS($X^2\Pi_{1/2}$ 和 $X^2\Pi_{3/2}$) 的光谱常数与实验结果的比较

数据来源	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$10^3 \omega_e y_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^3 \alpha_e/\text{cm}^{-1}$
$X^2\Pi_{1/2}$							
本文计算	0	0.18973	741.14	2.9575	1.1398	0.2979	1.4832
实验结果 [5]	0	0.1899	739.54	2.96	—	0.2972	1.59
$X^2\Pi_{3/2}$							
本文计算	323.73	0.18972	740.83	2.9654	1.5167	0.2979	1.4843
实验结果 [5]	321.93	0.1897	739.45	2.98	—	0.2977	1.52

我们将在 icMRCI+Q/56+DK+CV+SO 理论水平得到的两个 Ω 态的光谱常数列列表 4 中. 为便于比较, 还将仅有的实验结果 [5] 同时列列表 4 中. 从表 4 可以看出, $X^2\Pi_{1/2}$ 及 $X^2\Pi_{3/2}$ 态的光谱常数与实验结果 [5] 十分一致. 例如, $X^2\Pi_{1/2}$ 态的 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 B_e 与实验结果 [5] 分别偏离 0.09%, 0.22%, 0.08% 和 0.24%; $X^2\Pi_{3/2}$ 态的 T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 B_e 与实验结果 [5] 分别偏离 0.56%, 0.01%, 0.19%, 0.49% 和 0.07%. 这些结果都是相当准确的. 上述分析再次证明, icMRCI+Q/56+DK+CV+SO 理论水平下两个 Ω 态的势能曲线是可靠的. 因此, 在该理论水平下获得的势能曲线可以用于准确预测分子常数.

为与实验结果 [5] 和理论结果 [11,12] 比较, 图 2 给出了在 icMRCI+Q/56+DK+CV+SO 理论水平得到的旋轨耦合常数随核间距变化的曲线. 从图 2 可

以看出, 最大耦合常数出现在平衡区域内. 在平衡区域外, 耦合常数变小. 例如, 在 0.15 和 0.24 nm 核间距处的耦合常数分别只有 297.15 cm^{-1} 和 285.78 cm^{-1} .

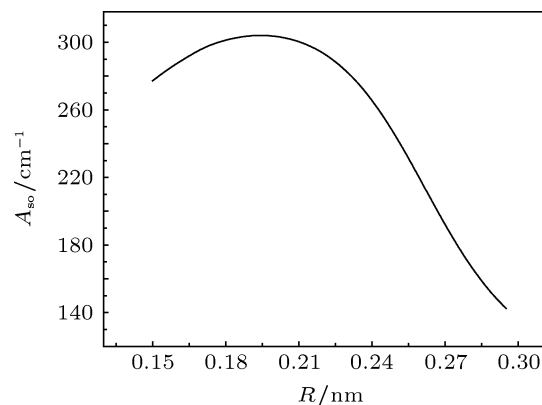


图 2 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态的耦合常数随 R 的变化

3.2 分子常数

利用 icMRCI+ $Q/56+DK+CV$ 理论水平得到的势能曲线, 通过求解核运动的径向 Schrödinger 方程, 找到了无转动 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态及其两个 Ω 态的全部振动态及与每一振动态相对应的振动能级和惯性转动等分子常数. 限于篇幅, 表 5 仅列出了前 10 个振动态的振动能级和惯性转动常数, 并将

已有的实验结果^[5,7] 列入表中以便于比较.

只有文献[7]报道了 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态的 B_v . 从表 5 可以看出, 本文的 B_v 与文献 [7] 符合得很好. 当 $v = 0, 1$ 时, B_v 与实验值^[7] 的相对误差分别只有 0.10% 和 0.13%; 仅文献 [5] 报道了两个 Ω 态的 B_v , 本文结果与文献 [5] 一致, 它们之间的误差最大不超过 0.45%.

表 5 $X^2\Pi$, $X^2\Pi_{1/2}$ 和 $X^2\Pi_{3/2}$ 态的分子常数及其与已有实验结果的比较

v	$X^2\Pi$			$X^2\Pi_{1/2}$			$X^2\Pi_{3/2}$		
	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}		$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}		$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}	
	本文计算	本文计算	实验结果 ^[7]	本文计算	本文计算	实验结果 ^[5]	本文计算	本文计算	实验结果 ^[5]
0	369.76	0.297010	0.296732	369.83	0.297003	0.29649	369.67	0.297016	0.29695
1	1104.82	0.295530	0.295152	1105.05	0.295524	0.29469	1104.56	0.295534	0.29543
2	1833.96	0.293911	—	1834.35	0.293908	0.29333	1833.51	0.293914	0.29385
3	2557.15	0.292327	—	2557.71	0.292326	0.29161	2556.50	0.292329	0.29223
4	3274.38	0.290914	—	3275.13	0.290914	0.29015	3273.53	0.290913	0.29065
5	3985.66	0.289634	—	3986.61	0.289634	0.28855	3984.58	0.289630	0.28933
6	4690.97	0.288365	—	4692.14	0.288366	0.28710	4689.66	0.288358	0.28740
7	5390.30	0.286989	—	5391.71	0.286993	—	5388.75	0.286979	0.28653
8	6083.65	0.285453	—	6085.31	0.285461	—	6081.83	0.285442	0.28416
9	6771.01	0.283778	—	6772.94	0.283793	—	6768.91	0.283767	—

由表 5 可以看到, 无转动的 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态在耦合分裂作用下发生了能级分裂, $X^2\Pi_{1/2}$ 态的 $G(v)$ 降低, 而 $X^2\Pi_{3/2}$ 态的 $G(v)$ 则升高了. 由于尚未找到 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态及其两个 Ω 态的振动能级和较高振动态的惯性转动常数的实验或理论结果, 因而无法将本文得到的数据直接与其进行比较. 但根据前文中关于 $\Lambda-S$ 态及 Ω 态的光谱常数及分子常数与实验结果及其他理论结果的比较可以断定, 在 icMRCI+ $Q/56+DK+CV+SO$ 理论水平得到的两个 Ω 态势能曲线是准确的. 由此计算得到的两个 Ω 态的振动能级和较高振动态的惯性转动常数等也应是可靠的.

4 结论

本文采用 Davidson 修正的 icMRCI 方法及

Dunning 等的相关一致基于 0.12—1.95 nm 的核间距内计算了 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态势能曲线, 进行了相对论修正及核价相关效应修正, 获得了同时考虑两种修正的外推势能曲线. 拟合势能曲线得到了相应的光谱常数. 在 icMRCI+ $Q/56+DK+CV$ 理论水平, 通过旋轨耦合作用计算, 得到了 $X^2\Pi_{1/2}$ 和 $X^2\Pi_{3/2}$ 的势能曲线. 拟合势能曲线, 得到两个 Ω 态的光谱常数, 它们与已有的实验结果符合较好. 通过求解核运动的径向 Schrödinger 方程, 找到了基态及两个 Ω 态的全部振动态. 针对每一振动态, 还分别计算了与其对应的振动能级和惯性转动常数等分子常数. 这些结果均与已有的实验结果一致. 文中 PS 自由基 $X^2\Pi$ 态及其两个 Ω 态的振动能级和部分较高振动态的惯性转动常数属首次报道. 本文的研究结果可为同类研究提供有益的借鉴.

- [1] Ohishi M, Yamamoto S, Saito S, Kawaguchi K, Suzuki H, Kaifu N, Ishikawa S I, Takano S, Tsuji T, Uno W 1988 *Astrophys. J.* **77** 135
- [2] Dressler K, Miescher E 1955 *Proc. Phys. Soc. A* **68** 542
- [3] Dressler K 1955 *Helv. Phys. Acta* **28** 563
- [4] Narasimham N A, Balasubramanian T K 1971 *J. Mol. Spectrosc.* **37** 371
- [5] Jenouvrier A, Pascal B 1978 *Can. J. Phys.* **56** 1088
- [6] Lin K K, Balling L C, Wright J J 1987 *Chem. Phys. Lett.* **138** 168
- [7] Kawaguchi K, Hirota E, Ohishi M, Suzuki H, Takano S, Yamamoto S, Saito S 1988 *J. Mol. Spectrosc.* **130** 81
- [8] Kama S P, Bruna P J, Grein F 1988 *J. Phys. B* **21** 1303
- [9] Woon D E, Dunning T H 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 8877
- [10] Moussaoui Y, Ouamerli O, De Maré G R 1998 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **425** 237
- [11] Kalcher J 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 3311
- [12] Yaghlane S B, Francisco J S, Hochlaf M 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 244309
- [13] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [14] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [15] Wang J M, Feng H Q, Sun J F, Shi D H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 023102
- [16] Zhang X N, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 043105
- [17] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [18] Richartz A, Buenker R J, Peyerimhoff S D 1978 *Chem. Phys.* **28** 305
- [19] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [20] van Mourik T, Dunning T H 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **76** 205
- [21] De Jong W A, Harrison R J, Dixon D A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 48
- [22] 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 *MOLPRO* (a package of *ab initio* programs) (version 2010.1) <http://www.molpro.net>
- [23] Reiher M, Wolf A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2037
- [24] Wolf A, Reiher M, Hess B A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9215
- [25] Liu H, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2013 *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer.* **121** 9

Potential energy curve and spectroscopic properties of PS ($X^2\Pi$) radical*

Liu Hui¹⁾ Xing Wei¹⁾ Shi De-Heng^{2)†} Sun Jin-Feng²⁾ Zhu Zun Lüe²⁾

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 4 June 2013; revised manuscript received 7 July 2013)

Abstract

The potential energy curve (PEC) of ground $X^2\Pi$ state of PS radical is studied using highly accurate internally contracted multi-reference configuration interaction approach with the Davidson modification. The Dunning's correlation-consistent basis sets are used for the present study. To improve the quality of PECs, scalar relativistic and core-valence correlation corrections are considered. Scalar relativistic correction calculations are performed using the third-order Douglas-Kroll Hamiltonian approximation at the level of a cc-pV5Z basis set. Core-valence correlation corrections are calculated with an aug-cc-pCV5Z basis set. All the PECs are extrapolated to the complete basis set limit. Using the PEC, the spectroscopic parameters (R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , α_e and D_e) of the $X^2\Pi$ state of PS are determined and compared with those reported in the literature. With the Breit-Pauli operator, the PECs of two Ω states of the ground Λ -S state are calculated. Based on these PECs, the spectroscopic parameters (T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e and α_e) of two Ω states of PS are obtained. Compared with those reported in the literature, the present results are accurate. The vibration manifolds are evaluated for each Ω and Λ -S state of non-rotation PS radical by numerically solving the radical Schrödinger equation of nuclear motion. For each vibrational state, the vibrational level and inertial rotation constants are obtained, which are in excellent accordance with the experimental findings.

Keywords: spectroscopic parameter, molecular constant, potential energy curve, spin-orbital coupling

PACS: 31.50.Df, 31.15.ae, 31.15.aj, 31.15.vn

DOI: 10.7498/aps.62.203104

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61077073) and the Science and Technology Program of Henan Province, China (Grant No. 122300410303).

† Corresponding author. E-mail: scattering@sina.com.cn