

SiS低激发态势能曲线和光谱性质的全电子组态相互作用方法研究*

李瑞^{1)2)†} 张晓美²⁾ 李奇楠¹⁾ 罗旺¹⁾ 金明星²⁾ 徐海峰²⁾ 闫冰^{2)‡}

1) (齐齐哈尔大学理学院, 齐齐哈尔 161006)

2) (吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

(2014年1月9日收到; 2014年4月2日收到修改稿)

基于全电子的相关一致极化4- ζ (aug-cc-pwCVQZ-DK) 基组, 采用高精度的多参考组态相互作用方法计算了SiS自由基与最低的解离极限 $\text{Si}(^3\text{P}_g)+\text{S}(^3\text{P}_g)$ 对应的18个 Λ -S电子态的势能曲线. 计算中考虑了标量相对论效应以及 $\text{Si}(2s^22p^6)$ 和 $\text{S}(2s^22p^6)$ 内壳层电子产生的关联效应. 基于计算的势能曲线, 拟合出了束缚态的光谱参数, 包括平衡核间距 R_e , 绝热激发能 T_e , 振动常数 ω_e 和 $\omega_e\chi_e$, 平衡转动常数 B_e ; 并分析了束缚态在不同键长位置处的电子组态. 计算了18个 Λ -S态的电偶极矩函数, 阐明了电子态的组态变化对电偶极矩的影响. 给出了包含 $b^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的自旋-轨道矩阵元随核间距变化的曲线, 分析了邻近的电子激发态对 $b^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的扰动. 计算了 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $E^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 跃迁的跃迁偶极矩和Franck-Condon因子, 讨论了 $A^1\Pi$ 和 $E^1\Sigma^+$ 的最低五个振动能级的辐射寿命.

关键词: SiS, 组态相互作用方法, 势能曲线, 光谱参数

PACS: 31.50.Df, 31.15.aj, 31.15.ag

DOI: 10.7498/aps.63.113102

1 引言

由于含硫分子^[1-4]在燃烧化学和天体物理中扮演着重要的角色, 该类分子已经引起了研究者的广泛关注. 作为其中一员, SiS自由基在环绕富碳恒星的包层中已经被探测到^[5-7], 其光谱性质在实验和理论方面都得到了广泛的研究.

早在1938年, Barrow等人^[8]通过Ar和SiS蒸气放电的方法观测到了SiS自由基的发射谱带. 他们的研究表明在350-620nm范围的谱带是由两个激发态到基态的跃迁产生的, 但未对这两个激发态进行指认. 随后, Robinson等人^[9], Nilheden等人^[10]和Bredohl等人^[11]观测到了 $D^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $E^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 跃迁谱带, 确定了SiS自由基

的 $D^1\Pi$ 和 $E^1\Sigma^+$ 激发态的光谱参数. Katti等人^[12]计算了 $E^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 跃迁的Franck-Condon因子. Liton等人^[13]记录到了在350-400 nm和385-600 nm波长范围内的两个谱带, 并将其标定为 $b^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 跃迁谱带. 他们的实验研究结果表明 $b^3\Pi$ 态受到了邻近激发态的明显扰动. 之后, Harris等人^[14]系统的给出了 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $b^3\Pi$, $C^1\Sigma^-$, $e^3\Sigma^-$, $D^1\Delta$, $A^1\Pi$ 和 $E^1\Sigma^+$ 态的光谱参数. 他们的研究表明 $A^1\Pi$ 同样受到邻近电子态的显著扰动. 最近, Sanz等人^[15]和Müller等人^[16]观测到了SiS自由基的转动跃迁谱, 给出了基态 $X^1\Sigma^+$ 的精确的光谱参数.

在理论方面, Li等人^[17]采用多参考组态相互作用方法(MRCI)计算了SiS自由基基态的势能曲线, 给出了基态 $X^1\Sigma^+$ 的光谱参数和电偶极

* 国家自然科学基金(批准号: 11074095, 11274140)、齐齐哈尔市科学技术计划项目(批准号: GYGG-201209-1)和黑龙江省自然科学基金(批准号: F201335)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wxrl01@163.com

‡ 通讯作者. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn

矩. 随后, Chattopadhyaya 等人^[18]利用多参考单双激发组态相互作用方法(MRDCI)结合相对论的有效芯势(RECP)计算了SiS的最低两个解离极限对应的势能曲线,得到了 $E^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的辐射寿命. 最近, Coriani 等人^[19]使用高精度的耦合簇方法(CCS(T))计算了SiS自由基基态的平衡键长. 然而, 现有的关于SiS自由基激发态的光谱性质的计算结果与实验观测值存在不小的偏差, 例如, 理论计算的 $A^1\Pi$ 态^[18]的简谐振动频率 ω_e 和平衡键长 R_e 与实验值^[14]的偏差分别为 28.17 cm^{-1} 和 0.0525 \AA . 这可能由理论计算中未考虑到Si的 $2s^22p^6$ 和S的 $2s^22p^6$ 内壳层电子的核-价(core-valence, CV)电子关联效应所引起的. 另一方面, 对与SiS具有相同价电子的CS分子的光谱实验研究^[20]和我们之前的CS分子理论计算结果^[21]表明, 此类分子体系电子态之间存在着扰动和较强的相互作用.

本文采用了多参考组态相互作用方法(MR-CI(SD))计算了SiS自由基的第一解离极限的18个 Λ -S态的势能曲线. 为了提高计算的精度, 计算中考虑了标量相对论效应和核价电子关联效应. 基于计算的势能曲线, 拟合出了束缚态的光谱常数. 通过分析包含 $b^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 的自旋-轨道矩阵元随核间距的变化规律, 阐明了邻近的电子激发态对 $b^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 的扰动作用. 最后, 给出了 $A^1\Pi$ 和 $E^1\Sigma^+$ 的跃迁偶极矩, 计算了 $A^1\Pi$ 和 $E^1\Sigma^+$ 态的最低的五个振动能级的辐射寿命.

2 计算方法

本文中, SiS分子电子结构计算均使用MOL-PRO 2010.1程序^[22]完成. 我们测试了不同的基组, 最终选取考虑核价电子关联效应的全电子4- ζ 基[aug-cc-pwCVQZ-DK]^[23]作为Si和S原子在计算中所用基组.

SiS分子属于 $C_{\infty v}$ 点群. 由于MOLPRO程序自身的限制, 在实际计算中我们使用了 $C_{\infty v}$ 点群的阿贝尔子群 C_{2v} . C_{2v} 群的四个不可约表示(A_1, B_1, B_2, A_2)和 $C_{\infty v}$ 群的不可约表示有以下对应关系: $\Sigma^+ = A_1, \Pi = B_1 + B_2, \Delta = A_1 + A_2$ 和 $\Sigma^- = A_2$. 在 C_{2v} 对称性下, 计算了SiS分子第一解离极限的18个 Λ -S态在核间距 $R = 1.6\text{--}4.0\text{ \AA}$ 之间的37个点的单点能. 在每个单点能计算中, 依次使用如下三步计算方法: 首先应用Hartree-Fock(HF)方法

计算了SiS分子基态($X^1\Sigma^+$)的波函数; 然后以HF波函数作为初始波函数, 利用全活性空间自洽场方法(CASSCF)^[24,25]对波函数进行优化; 最后使用多参考组态相互作用方法(MRCI(SD))^[26,27]计算了 Λ -S态的能量. 为了进一步提高计算精度, 计算中还考虑了Davidson修正(+ Q)^[28]和标量相对论修正^[29,30]. 在CASSCF计算中, 活性空间包括4个 a_1 , 2个 b_1 和2个 b_2 分子轨道, 它们对应Si的 $3s3p$ 价壳层轨道和S的 $3s3p$ 价壳层轨道. 在MRCI(SD)计算中, 将Si的 $2s2p$ 壳层的电子和S的 $2s2p$ 壳层的电子放入非活性轨道中, 余下的 $1s$ 轨道的电子被冻结. 因此在MRCI(SD)计算中, 共有26个SiS的电子进行了相关能的计算. 最后, 我们还使用全电子Breit-Pauli算符^[31], 通过态相互作用方法计算 Λ -S态之间的自旋-轨道耦合矩阵元.

基于计算得到的 Λ -S态的曲线, 应用LEVEL程序^[32]求解原子核运动的Schrödinger方程, 得到了束缚态的光谱常数, 包括平衡核间距 R_e , 绝热激发能 T_e , 振动常数 ω_e 和 $\omega_e\chi_e$, 以及平衡转动常数 B_e .

3 结果与讨论

3.1 Λ -S态的势能曲线与光谱性质

根据Wigner-Witmer规则, 我们可以通过分离原子极限的电子状态来确定所生成双原子分子的电子状态, 即

$$\begin{aligned} & \text{Si}(^3P_g) + \text{S}(^3P_g) \\ & \rightarrow (2^1\Sigma^+ + 1^1\Sigma^- + 2^1\Pi + 1^1\Delta) \\ & \quad + (2^3\Sigma^+ + 3^3\Sigma^- + 2^3\Pi + 3^3\Delta) \\ & \quad + (2^5\Sigma^+ + 5^5\Sigma^- + 2^5\Pi + 5^5\Delta). \end{aligned}$$

这18个 Λ -S电子态均对应于同一个解离极限 $\text{Si}(^3P_g) + \text{S}(^3P_g)$. 采用MRCI(SD)+ Q 方法计算了SiS分子的最低解离限($\text{Si}(^3P_g) + \text{S}(^3P_g)$)的18个 Λ -S态的势能曲线. 计算得到的势能曲线在图1给出, 该图中的各个电子态以基态平衡位置能量作为零点.

从图1我们看到, 计算的18个 Λ -S态中有10个为束缚态, 即5个单重态($X^1\Sigma^+, C^1\Sigma^-, D^1\Delta, A^1\Pi, E^1\Sigma^+$), 4个三重态($a^3\Sigma^+, d^3\Delta, e^3\Sigma^-, b^3\Pi$)和1个五重态($1^5\Pi$). 基于计算的势能曲线, 拟合出了10个束缚态的光谱常数. 表1列出了我们拟

topadhyaya 等人的理论结果^[18]大 2159 和 114.32 cm^{-1} , 而 R_e 则小 0.1115 Å. 这些偏差可能是由 Si 的 $2s^2 2p^6$ 和 S 的 $2s^2 2p^6$ 电子的核价电子关联效应引起的, Chattopadhyaya 等人在计算 SiS 分子只是

部分的考虑了 Si 的 $2s^2 2p^6$ 和 S 的 $2s^2 2p^6$ 电子的核价电子关联效应, 而我们的计算则是采用了全电子基组且考虑了 Si 的 $2s^2 2p^6$ 和 S 的 $2s^2 2p^6$ 电子的核价电子关联效应.

表 1 SiS 分子的实验和理论的光谱参数

Λ -S 态		T_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$R_e/\text{Å}$	D_e/cm^{-1}
$X^1\Sigma^+$	本文	0	746.99	2.4044	0.3027	1.9318	50441
	实验 ^{a)}	0	749.64	2.577	0.303528	1.9293	51619
	实验 ^{b)}	0	749.645	2.58623	0.303528	1.9293	
	理论 ^{c)}	0	733			1.957	
	理论 ^{e)}					1.9319	
$a^3\Sigma^+$	本文	24568	506.83	2.0173	0.2422	2.1597	25915
	实验 ^{f)}	24572±10	506±4	2.3±2			
	理论 ^{c)}	23518	504			2.195	
$d^3\Delta$	本文	27295	489.59	1.8281	0.2384	2.1770	23323
	实验 ^{g)}	27268.0	484.51	1.89	0.2401	2.169	
	理论 ^{c)}	26 502	480			2.220	
$b^3\Pi$	本文	28119	609.20	3.4271	0.2823	2.0006	22598
	实验 ^{g)}	27407.9/27314.5	624.3/619.4	3.97/5.75			
	理论 ^{c)}	27378	604			2.026	
$C^1\Sigma^-$	本文	29295	467.94	1.7514	0.2335	2.1995	21300
	实验 ^{g)}	28972.8	472.33	2.11	0.2341	2.197	
	理论 ^{c)}	28235	467			2.254	
$e^3\Sigma^-$	本文	29270	471.76	1.7156	0.2343	2.1957	21396
	实验 ^{g)}	29112.1	469.51	1.94	0.2351	2.192	
	理论 ^{c)}	28420	462			2.242	
$D^1\Delta$	本文	29529	462.19	1.7290	0.2325	2.2045	21055
	实验 ^{g)}	29349.2	465.84	2.02	0.2340	2.197	
	理论 ^{c)}	28 532	445			2.262	
$A^1\Pi$	本文	35459	516.87	2.5947	0.2645	2.0669	15258
	实验 ^{g)}	35026.84	513.17	2.94	0.26637	2.0595	
	理论 ^{c)}	35 385	485			2.112	
$E^1\Sigma^+$	本文	42725	415.32	1.2384	0.2215	2.2584	7945
	实验 ^{g)}	41 915.8	405.6	1.60	0.22137	2.2591	
	理论 ^{c)}	41 383	418			2.286	
$1^5\Pi$	本文	47029	397.32	10.8337	0.2270	2.2305	3675
	理论 ^{c)}	44870	283			2.342	
$1^5\Sigma^+$	本文	48573	151.30	2.7456	0.1398	2.8433	1953
	理论 ^{c)}	45225	168			2.904	

a) 文献 [33], b) 文献 [15], c) 文献 [18], e) 文献 [19], f) 文献 [34], g) 文献 [14].

表2 SiS分子在 $R = 1.95 \text{ \AA}$ 和 $R = 2.50 \text{ \AA}$ 处的电子组态

Λ -S 态	$R = 1.95 \text{ \AA}$	$R = 2.50 \text{ \AA}$
$X^1\Sigma^+$	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^0$ (85%)	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^0$ (58%) $7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$ (30%)
$b^3\Pi$	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1$ (84%)	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1$ (78%)
$a^3\Sigma^+$	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$ (96%)	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$ (91%)
$A^1\Pi$	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1$ (79%)	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1$ (77%)
$d^3\Delta$	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$ (96%)	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$ (93%)
$e^3\Sigma^-$	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$ (95%)	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$ (92%)
$C^1\Sigma^-$	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$ (95%)	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$ (91%)
$D^1\Delta$	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$ (95%)	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$ (91%)
$E^1\Sigma^+$	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$ (58%) $7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^1 10\sigma^1$ (21%)	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$ (30%) $7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^1 10\sigma^1$ (23%) $7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2$ (16%)
$1^5\Pi$	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2$ (95%)	$7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2$ (90%)

3.2 Λ -S 态的电偶极矩

图3给出了18个 Λ -S态的电偶极矩沿核间距的变化曲线。从图3中,可以得到SiS分子基态 $X^1\Sigma^+$ 的电偶极矩为1.30 D,与实验估算值1.74 D^[35]比较接近。本文的计算结果和之前的实验测量均表明该分子的极性是 Si^+S^- 。电子态的电偶极矩变化能很好的反映出电子态的电子结构的变化。如图3所示, $A^1\Pi$ 和 $b^3\Pi$ 态的电偶极矩的

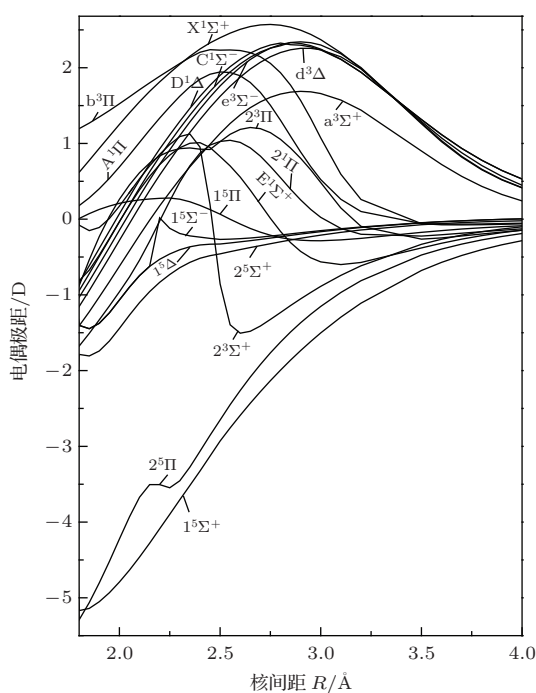


图3 SiS分子的18个 Λ -S态的电偶极矩曲线

曲线具有相同的变化规律,它们都在 $R = 2.5 \text{ \AA}$ 处存在一个峰值; $D^1\Delta$, $C^1\Sigma^-$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$ 和 $a^3\Sigma^+$ 态的电偶极矩的情况与 $A^1\Pi$ 和 $b^3\Pi$ 态相似,曲线同样具有相同的变化趋势,电偶极矩的峰值位于 $R = 2.88 \text{ \AA}$ 处。出现这种现象的原因可以从表2中得到, $A^1\Pi$ 和 $b^3\Pi$ 态在 $R = 1.95 \text{ \AA}$ 和 $R = 2.5 \text{ \AA}$ 处的主要的电子组态均为 $7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1$, $D^1\Delta$, $C^1\Sigma^-$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$ 和 $a^3\Sigma^+$ 态在这两点处主要的电子组态都为 $7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$, 这表明主要电子结构相同的电子态的电偶极矩具有相同的变化趋势。另外,从图3中还可以看出,当核间距增大的时候,这18个 Λ -S态的电偶极矩均趋向于零,表明该分子的第一解离限对应的解离产物为中性原子。

3.3 自旋-轨道计算的结果

图4中给出了对应于两个激发态 $A^1\Pi$ 和 $b^3\Pi$ (具有相同的主要电子组态 $7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1$)的自旋-轨道矩阵元的数值随键长的变化规律。在这个图中,采用如下的符号: $d^3\Delta$ - $b^3\Pi$ 表示 $\langle d^3\Delta | H^{SO} | b^3\Pi \rangle$ 自旋-轨道矩阵元。从图4(a)中可以看到, $b^3\Pi$ 态与 $D^1\Delta$, $C^1\Sigma^-$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$ 和 $a^3\Sigma^+$ 态的自旋-轨道矩阵元先增大再减小,这是由 $D^1\Delta$, $C^1\Sigma^-$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$ 和 $a^3\Sigma^+$ 在 $R = 1.95 \text{ \AA}$ 和 $R = 2.5 \text{ \AA}$ 点都具有相同的电子组态 ($7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1$) 所致。从图4(b)中可以看到, $A^1\Pi$ 与 $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$ 和 $a^3\Sigma^+$ 的自旋-轨道矩阵元同样是先增大再减小。而 $b^3\Pi$ 态与其他电子态的自旋-轨道矩阵元的变化却没有呈现出这种规律。表1和图1表明 $A^1\Pi$ 和 $b^3\Pi$ 都与密集分布的五个电子态($D^1\Delta$, $C^1\Sigma^-$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$ 和 $a^3\Sigma^+$)有交叉。通过分析图4中包含 $A^1\Pi$ 和 $b^3\Pi$ 态的自旋-轨道矩阵元的曲线,我们可以得到其他电子态对 $A^1\Pi$ 和 $b^3\Pi$ 态的影响。 $b^3\Pi$ 与 $a^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $C^1\Sigma^-$, $e^3\Sigma^-$ 和 $D^1\Delta$ 交叉点的位置分别为 $R = 1.94, 2.06, 2.15, 2.15$ 和 2.17 \AA , 其中 $b^3\Pi$ 与 $a^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$ 交叉点位于 $b^3\Pi$ 的 $\nu' = 0$ 振动能级附近, $b^3\Pi$ 与 $C^1\Sigma^-$, $e^3\Sigma^-$ 和 $D^1\Delta$ 交叉点位于 $b^3\Pi$ 的 $\nu' = 2$ 振动能级附近(见图1); $A^1\Pi$ 与这五个电子态的交叉点的位置分别为1.67, 1.75, 1.86, 1.86, 1.86 \AA , 其中 $A^1\Pi$ 与 $a^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$ 交叉点位于 $A^1\Pi$ 态的较高振动,未在图1中标出,而 $A^1\Pi$ 与 $C^1\Sigma^-$, $e^3\Sigma^-$ 和 $D^1\Delta$ 交叉点位于 $A^1\Pi$ 的 $\nu' = 5$ 振动能级附近(见图1)。 $b^3\Pi$ 与 $a^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $C^1\Sigma^-$, $e^3\Sigma^-$ 和 $D^1\Delta$ 态在交叉点的自旋-轨道矩阵元的数值分别为73, 71, 73, 67和65 cm^{-1} , 可见,

$b^3\Pi$ 态的 $\nu' \geq 0$ 振动能级受到这些邻近的电子态的明显扰动. 而 $A^1\Pi$ 与 $a^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$ 和 $e^3\Sigma^-$ 这三个电子态在相应的交叉点的自旋-轨道矩阵元数值分别为 76, 79 和 81 cm^{-1} , 因此, $A^1\Pi$ 态的 $\nu' \geq 5$ 的振动能级受到 $e^3\Sigma^-$ 态扰动. 本文的理论计算表明,

在交叉点位置处, 包含 $b^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 的自旋-轨道矩阵元数值范围为 65—81 cm^{-1} , 可以使 $b^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 受到邻近的电子态的明显扰动, 我们的计算结果支持和解释了 Green 等人 [34] 和 HARRIS 等人 [14] 的光谱实验结果.

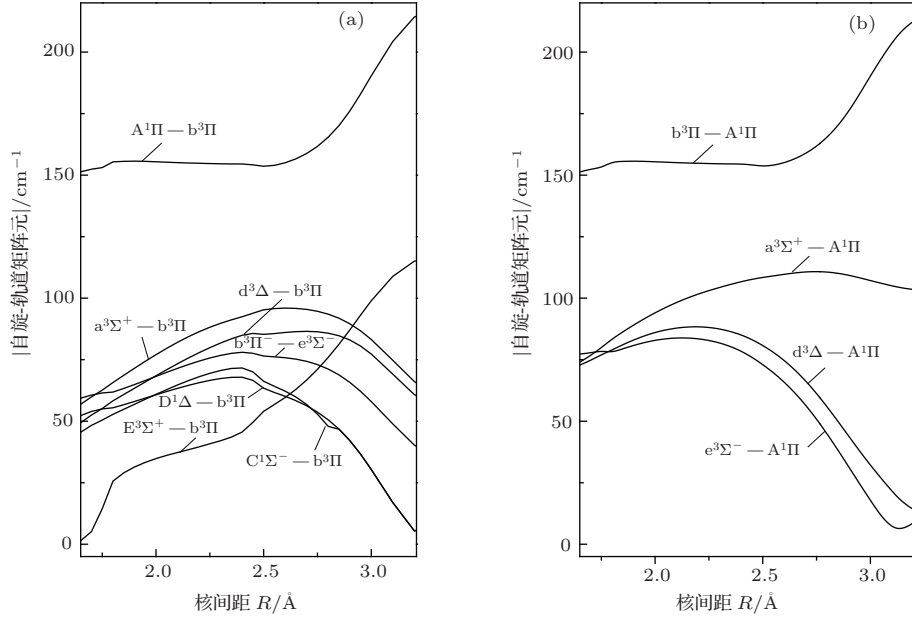


图4 包含 $A^1\Pi$ 和 $b^3\Pi$ 态的自旋-轨道矩阵元随键长的变化曲线

3.4 辐射寿命

给定激发电子态的振动能级 ν' 的辐射寿命可以由下面的公式给出:

$$\tau = \left(\sum_{\nu''} A_{\nu'\nu''} \right)^{-1}. \quad (1)$$

激发电子态的振动能级 ν' 和基态的振动能级 ν'' 之间的爱因斯坦系数 $A_{\nu'\nu''}$ 为

$$A_{\nu'\nu''} = 2.026 \times 10^{-6} \tilde{\nu}^3 (\text{TDM})^2 q_{\nu'\nu''}. \quad (2)$$

电子态的振动波函数 $\phi_{\nu'}$ 和振动能级可通过求解一维径向 Schrödinger 方程获得, 其中 Schrödinger 方程的径向势能项为 Λ -S 电子态的势能加上离心畸变项. 在 (2) 式中, Franck-Condon 因子

$$q_{\nu'\nu''} = \int \phi_{\nu'} \phi_{\nu''} dr$$

($\phi_{\nu'}$ 和 $\phi_{\nu''}$ 分别指的是激发电子态的 ν' 振动能级的振动波函数和基态 ν'' 振动能级的振动波函数); $\tilde{\nu}$ 是激发电子态的 ν' 振动能级和基态 ν'' 振动能级的能量差值, 以 cm^{-1} 为单位; 振动平均跃迁偶极矩 TDM 是跃迁偶极矩在激发电子态的振动能级对应的经典回转点区域内的平均值, 以 a.u. 为单位.

在图 5 中, 对于电偶极跃迁 $E^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$, 给出了它们的电偶极跃迁矩随核间距变化的曲线. 从图 5 可见, $E^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ 的跃迁矩远大于 $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ 的跃迁矩. 在表 3 中, 我们给出了 $E^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 相对于基态 $X^1\Sigma^+$ 的 Franck-Condon 因子, 其中实验上已经给出 $E^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ 跃迁的 Franck-Condon 因子 [12,36]. $E^1\Sigma^+$ 和 $X^1\Sigma^+$ 态的平衡核间距差别比较大, $E^1\Sigma^+$ 态的平衡核间距为 2.2584 Å, 而 $X^1\Sigma^+$ 的平衡核间距为 1.9318 Å. 因此可以推测, 当上态 ($E^1\Sigma^+$) 处于较高的振动态时候, 才会有较大的 Franck-Condon 因子. 从表 3 可以看出, $E^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ 跃迁的较大的 Franck-Condon 因子分别为 $q_{09}(0.1035)$, $q_{18}(0.0940)$, $q_{26}(0.0851)$, $q_{35}(0.0762)$, $q_{44}(0.0735)$ 和 $q_{53}(0.0735)$, 该结果与实验 [36] 给出的较大值 $q_{18}(0.0938)$, $q_{26}(0.0838)$, $q_{35}(0.0761)$, $q_{44}(0.0729)$ 和 $q_{53}(0.0712)$ 符合很好. $A^1\Pi$ 和 $X^1\Sigma^+$ 的平衡核间距差距较小, 仅为 0.1351 Å. 因此, 当 $A^1\Pi$ 处于低的振动态的时候, 相应的跃迁就会有较大的 Franck-Condon 因子. 由表 3 可见, 对于 $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ 跃迁, 较大的 Franck-Condon 因子

分别为 q_{02} (0.2564), q_{10} (0.1857), q_{20} (0.2333), q_{30} (0.2050), q_{40} (0.1419)和 q_{51} (0.1333). 基于 $E^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ 跃迁的振动平均跃迁偶极矩, 振动能级间的能量差值, Franck-Condon因子, 我们应用(1)式计算了 $E^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态较低的五个振动能级的辐射寿命. 本文的计算结果与之前的理论结果都列在表4中. 对比两个结果可以发现, 我们计算的 $E^1\Sigma^+$ 的最低的三个振动能级的辐射寿命与之前的理论结果最大偏差为3.23 ns, $A^1\Pi$ 的与之前的理论结果最大偏差为13.28 ns. 由于本文在计算使用了全电子基组且考虑了Si的 $2s^2 2p^6$ 和S的 $2s^2 2p^6$ 内壳层电子的核价电子关联效应, 我们得到了精度更高的 $E^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的辐射寿命. 我们还给出了 $E^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的较高振动

能级($\nu' = 3-5$)的辐射寿命, 可以为实验上进一步研究SiS分子跃迁性质提供可靠的理论数据.

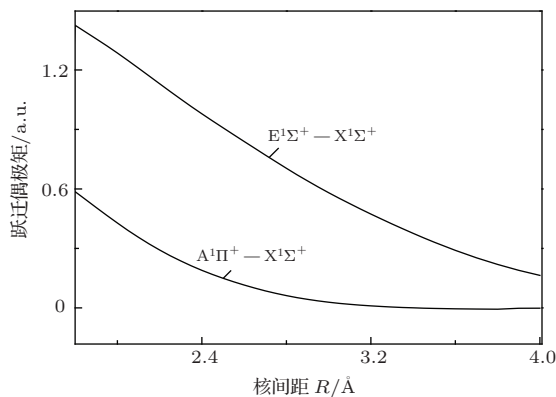


图5 $E^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ 跃迁的电偶极跃迁矩

表3 $E^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ 跃迁的Franck-Condon因子

		$\nu'' = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$E^1\Sigma^+$											
$\nu' = 0$	本文	—	—	0.0002	0.0011	0.0040	0.0110	0.0248	0.0466	0.0746	0.1035
	实验 ^{a)}	—	—	0.0002	0.0008	0.0028	0.0079	—	—	—	—
1	本文	—	0.0003	0.0018	0.0072	0.0204	0.0436	0.0723	0.0938	0.0940	0.0691
	实验 ^{b)}			0.0016	0.0063	0.0181	0.0392	0.0665	0.0892	0.0938	0.0743
2	本文	0.0001	0.0014	0.0071	0.0226	0.0496	0.0774	0.0851	0.0612	0.0215	0.0002
	实验 ^{b)}	—	0.0012	0.0062	0.0201	0.0450	0.0725	0.0838	0.0656	0.0282	0.0017
3	本文	0.0004	0.0044	0.0184	0.0461	0.0744	0.0762	0.0425	0.0056	0.0060	0.0386
	实验 ^{b)}	—	0.0038	0.0162	0.0417	0.0700	0.0761	0.0481	0.0101	0.0022	0.0300
4	本文	0.0014	0.0106	0.0357	0.0675	0.0735	0.0385	0.0025	0.0121	0.0454	0.0446
	实验 ^{b)}	0.0012	0.0091	0.0317	0.0626	0.0729	0.0440	0.0060	0.0064	0.0383	0.0480
5	本文	0.0033	0.0208	0.0547	0.0735	0.0453	0.0043	0.0112	0.0443	0.0366	0.0038
	实验 ^{b)}	0.0027	0.0179	0.0494	0.0712	0.0500	0.0084	0.0056	0.0379	0.0416	0.0010
$A^1\Pi$											
$\nu' = 0$	本文	0.0777	0.2001	0.2564	0.2181	0.1377	0.0686	0.0280	0.0096	0.0028	0.0007
	1	本文	0.1857	0.1834	0.0319	0.0160	0.1158	0.1728	0.1459	0.0869	0.0401
2	本文	0.2333	0.0377	0.0432	0.1271	0.0456	0.0031	0.0780	0.1443	0.1356	0.0866
	3	本文	0.2050	0.0061	0.1211	0.0202	0.0372	0.1035	0.0362	0.0035	0.0716
4	本文	0.1419	0.0754	0.0591	0.0269	0.0899	0.0045	0.0485	0.0881	0.0215	0.0083
	5	本文	0.0825	0.1333	0.0008	0.0922	0.0093	0.0542	0.0591	0.0004	0.0634

a) 文献[12], b) 文献[36].

表4 $E^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 的低振动态的辐射寿命

$\Lambda-S$ 态		辐射寿命/ns					
		$\nu' = 0$	1	2	3	4	5
$A^1\Pi$	本文	90.72	92.36	94.05	95.80	95.57	99.36
	理论 ^{a)}	104	104	105			
$E^1\Sigma^+$	本文	9.37	9.93	9.97	10.01	10.05	10.10
	理论 ^{a)}	10.1	12.5	13.2			

a) 文献[18].

4 结 论

本文利用考虑了标量相对论效应的多参考组态相互作用方法(MRCI(SD)+Q)计算了SiS自由基最低的解离限的18个 Λ -S态的势能曲线. 计算中还考虑了Si和S原子 $n=2$ 内壳层的核价电子关联效应. 通过数值求解一维核运动Schrödinger方程, 获得了束缚态的光谱参数. 计算了18个 Λ -S态的电偶极矩随核间距变化的曲线, 并阐明了各个态的电子组态结构的变化对电偶极矩的影响. 我们计算的势能曲线表明 $A^1\Pi$ 和 $b^3\Pi$ 都与密集分布的五个电子态($D^1\Delta$, $C^1\Sigma^-$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$ 和 $a^3\Sigma^+$)有交叉, 通过对包含 $A^1\Pi$ 和 $b^3\Pi$ 态的自旋-轨道矩阵元的数值沿核间距的变化规律进行分析, 可以发现其他电子态与 $A^1\Pi$ 和 $b^3\Pi$ 态在交叉位置处具有很强的耦合作用, 表现为对 $A^1\Pi$ 和 $b^3\Pi$ 态的强烈扰动. 此外, 我们还给出了 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $E^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 跃迁的跃迁偶极矩和Franck-Condon因子, 计算了 $A^1\Pi$ 和 $E^1\Sigma^+$ 最低五个振动能级的辐射寿命. 本文的计算结果为实验上进一步研究SiS自由基以及相关体系的光谱性质提供了精确的电子结构信息.

参考文献

- [1] Yan B, Pan S F, Wang Z G, Yu J H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1736 (in Chinese)[闫冰, 潘守甫, 王志刚, 于俊华 2006 物理学报 **55** 1736]
- [2] Yan B, Pan S F 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1501
- [3] Yan B, Zhang Y J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 023103
- [4] Gao X Y, You K, Zhang X M, Liu Y L, Liu Y F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 233302 (in Chinese)[高雪艳, 尤凯, 张晓美, 刘彦磊, 刘玉芳 2013 物理学报 **62** 233302]
- [5] Glassgold A E 1996 *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **34** 241
- [6] Ziurys L M 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103** 12274
- [7] Woodall J, Agúndez M, Markwick-Kemper A J, Millar T J 2007 *Astron. Astrophys.* **466** 1197
- [8] Barrow R F, Jevons W 1938 *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **169** 45
- [9] Robinson S J Q, Barrow R F 1954 *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **67** 95
- [10] Nilheden G 1956 *Ark. Fys.* **10** 19
- [11] Bredohl H, Cornet R, Dubois I, Wilderia D 1975 *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **8** 259
- [12] Katti P H, Korwar V M 1975 *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **39** 145
- [13] Linton C 1980 *J. Mol. Spectrosc.* **80** 279
- [14] Harris S M, Gottscho R A, Field R W, Barrow R F 1982 *J. Mol. Spectrosc.* **91** 35
- [15] Sanz M E, McCarthy M C, Thaddeus P 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 11715
- [16] Müller H S P, McCarthy M C, Bizzocchi L, Gupta H, Esser S, Lichau H, Caris M, Lewen F, Hahn J, Degli Esposti C, Schlemmer S, Thaddeus P 2007 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 1579
- [17] Li S, Moncrieff D, Zhao J, Brown F B 1988 *Chem. Phys. Lett.* **151** 403
- [18] Chattopadhyaya S, Chattopadhyay A, Das K K 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 833
- [19] Coriani S, Marchesan D, Gauss J, Hättig C, Helgaker T, Jørgensen P 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 184107
- [20] Li C, Deng L, Zhang Y, Wu L, Yang X, Chen Y 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 2978
- [21] Li R, Wei C L, Sun Q X, Sun E P, Xu H F, Yan B 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 2373
- [22] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schütz M, Celani P, Korona T, Lindh R, Mitrushenkov A, Rauhut G, Shamasundar K R, 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, Hesselmann A, Hetzer G, Hrenar T, Jansen G, Köppl C, Liu Y, Lloyd A W, Mata R A, May A J, McNicholas S J, Meyer W, Mura M E, Nicklass A, Neill D P, Palmieri P, Peng D, Pflüger K, Pitzer R, Reiher M, Shiozaki T, Stoll H, Stone A J, Tarroni R, Thorsteinsson T, Wang M 2010 *MOLPRO: a package of ab initio programs*
- [23] Woon D E, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [24] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [25] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [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] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [29] Douglas M, Kroll N M 1974 *Ann. Phys.* **82** 89
- [30] Hess B A 1986 *Phys. Rev. A* **33** 3742
- [31] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823
- [32] Le Roy R J 2002 *LEVEL 7.5: a Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels* (University of Waterloo, Chemical Physics Research Report CP-655)
- [33] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold) pp608-609
- [34] Green G J, Gole J L 1980 *Chem. Phys.* **46** 67
- [35] Murty A N, Curl Jr. R F 1969 *J. Mol. Spectrosc.* **30** 102
- [36] Sunanda K, Gopal S, Shetty B J, Lakshminarayana G 1989 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **42** 631

All-electron configuration interaction study on potential energy curves of low-lying excited states and spectroscopic properties of SiS*

Li Rui^{1)2)†} Zhang Xiao-Mei²⁾ Li Qi-Nan¹⁾ Luo Wang¹⁾ Jin Ming-Xing²⁾
Xu Hai-Feng²⁾ Yan Bing^{2)‡}

1) (Department of Physics, College of Science, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

2) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 9 January 2014; revised manuscript received 2 April 2014)

Abstract

The 18 Λ -S states correlated to the lowest dissociation ($\text{Si}(^3\text{P}_g)+\text{S}(^3\text{P}_g)$) limit are computed with high-level multireference configuration interaction (MRCI(SD)) approach through utilizing all-electron aug-cc-pwCVQZ-DK basis set. The scalar relativistic effect and the core-valence correlation effect of Si ($2s^22p^6$) and S ($2s^22p^6$) are taken into account. On the basis of calculated potential energy curves, the spectroscopic constants of the bound states are fitted, including equilibrium distance R_e , adiabatic transition energies T_e , harmonic vibrational frequencies ω_e , anharmonic terms $\omega_e x_e$, and rotational constant B_e . The electronic configurations at different bond lengths are given. The electronic dipole moments of 18 Λ -S states are calculated, illuminating the influence of electronic configuration variation on electronic dipole moment. With the help of nonvanishing spin-orbit matrix elements including $b^3\Pi$ and $A^1\Pi$ as a function of the internuclear distance, the nearby state perturbations to $b^3\Pi$ and $A^1\Pi$ are discussed in detail. Finally, the transition dipole moments and Franck-Condon factors of $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ and $E^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ transitions are obtained, and radiative lifetimes of five lowest vibrational levels of the two singlet excited states are evaluated.

Keywords: SiS, configuration interaction method, potential energy curve, spectroscopic parameter

PACS: 31.50.Df, 31.15.aj, 31.15.ag

DOI: 10.7498/aps.63.113102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074095, 11274140), the Scientific and Technological Research Foundation of Qiqihar (Grant Nos. GYGG-201209-1), and the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (Grant No. F201335).

† Corresponding author. E-mail: wxrl01@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn