

$^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$  和  $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$  离子的光谱常数与分子常数

王杰敏 王希娟 陶亚萍

Spectroscopic parameters and molecular constants of  $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$  and  $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$

Wang Jie-Min Wang Xi-Juan Tao Ya-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 243101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.243101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I24>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于路径积分分子动力学与热力学积分方法的高压氢自由能计算

[A fully quantum description of the free-energy in high pressure hydrogen](#)

物理学报.2015, 64(18): 183101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.183101>

改善  $\text{Si}_3\text{N}_4$  俘获层过擦现象的第一性原理研究

[First-principles study on the minimization of over-erase phenomenon in  \$\text{Si}\_3\text{N}\_4\$  trapping layer](#)

物理学报.2015, 64(13): 133102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.133102>

ZnSe 在外电场下的基态性质和激发特性研究

[Ground state properties and excitation properties of ZnSe under different external electric fields](#)

物理学报.2015, 64(4): 043101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.043101>

密度泛函理论研究氧空位对  $\text{HfO}_2$  晶格结构和电学特性影响

[Effect of oxygen vacancy on lattice and electronic properties of  \$\text{HfO}\_2\$  by means of density function theory study](#)

物理学报.2015, 64(3): 033101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.033101>

氢化铁的自旋极化效应及势能函数

[Spin polarization and potential energy function of  \$\text{FeH}\_2\$](#)

物理学报.2014, 63(21): 213101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.213101>

# $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ 和 $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ 离子的光谱常数与分子常数\*

王杰敏<sup>†</sup> 王希娟 陶亚萍

(洛阳师范学院物理与电子信息学院, 洛阳 471022)

(2015年6月23日收到; 2015年9月7日收到修改稿)

采用内收缩多参考组态相互作用(MRCI)方法, 结合Dunning系列相关一致基, 分别对 $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ 和 $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ 离子的 $X^3\Sigma^-$ 和 $A^1\Pi$ 电子态的势能曲线进行了计算, 进一步拟合势能曲线, 得到各电子态的光谱常数与分子常数. 首先, 采用MRCI方法结合相关一致基, aug-cc-pV5Z, 对 $\text{AsS}^+$ 离子的 $X^3\Sigma^-$ 和 $A^1\Pi$ 电子态进行了计算, 获得相应的势能曲线; 然后, 为进一步提高势能曲线的精度, 对其进行了三种修正计算. 采用Davidson(+Q)方法修正MRCI方法计算过程中存在的基组大小不一致缺陷; 利用二阶Douglas-Kroll哈密顿近似, 在cc-pVQZ基组水平, 修正了相对论效应对势能曲线的影响; 利用两点能量外推法, 在aug-cc-pVQZ和aug-cc-pV5Z基组水平对各能量点的势能值进行了外推, 得到完全基组极限处的势能曲线. 最后, 利用修正(包括Davidson修正、相对论修正和基组外推)后的势能曲线, 通过Vibrot程序, 求解双原子分子核运动的径向Schrödinger方程, 并进行同位素质量识别, 得到 $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ 和 $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ 离子两个电子态的光谱常数( $T_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\alpha_e$ 和 $B_e$ )和分子常数( $G(v)$ ,  $B_v$ ,  $D_v$ ).

**关键词:**  $\text{AsS}^+$ , 相对论修正, 基组外推, 光谱常数

**PACS:** 31.15.A-, 31.50.Bc, 31.50.Df

**DOI:** 10.7498/aps.64.243101

## 1 引言

砷是一种非金属元素, 却具有很强的金属特性, 其化合物一直是我们的团队研究的重点<sup>[1-3]</sup>. 硫系玻璃的某些物理化学特性要远远优于广泛使用的石英玻璃, 这些突出的特性包括在近红外区和远红外区的高透射率、高折射率和极好的光敏性等, 已经报道的相关应用包括红外传感器、波导材料、高比特率的超快速光开关等. 硫系玻璃中的砷硫化合物对玻璃的稳定性有很大的作用, 另外由于其可用于薄膜制备, 砷硫化物已被用于纳米光栅的制作. 然而 $\text{AsS}^+$ 作为重要的砷硫化合物, 人们还未对其进行全面的研究.

1969年, Shimauchi<sup>[4]</sup>首次观测到 $\text{AsS}^+$ 自由基离子. 通过装有 $\text{As}_2\text{S}_2$ 晶体碎片的空心阴极

管, 获得了2500—3000 Å范围内的35个谱带. 随后, Shimauchi和Karasawa<sup>[5]</sup>进一步研究了 $^1\Pi-^3\Sigma^-$ 电子态的发射光谱, 并报道了同位素离子 $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ 和 $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ 的 $X^3\Sigma^-$ ,  $A^1\Pi$ 电子态的光谱常数. 1979年, Huber和Herzberg<sup>[6]</sup>对已报道的 $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ 和 $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ 离子的实验数据进行了整理. 1981年, Ramanaiiah和Lakshman<sup>[7]</sup>根据已报道的光谱常数获得了 $\text{AsS}^+$ 的基态离解能和Franck-Condon因子. Lau等<sup>[8]</sup>采用高温质谱仪研究了 $\text{As}_2\text{S}_3$ 蒸汽, 分析得到包括 $\text{AsS}^+$ 在内的多个砷硫化合物的离解能.

据我们所知, 至今为止尚未见对 $\text{AsS}^+$ 同位素离子的光谱常数与分子常数的研究报道. 文献<sup>[9, 10]</sup>对 $\text{AsS}^+$ 离子进行了理论研究, 仅给出了一个与本文相关的参数: 平衡核间距, 但是他们都没有考虑同位素效应, 未给出同位素离子的光谱常数与分

\* 国家自然科学基金(批准号: 41274180)和河南省科技创新团队(批准号: 13IRTSTHN020)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: wangjiemin\_1980@163.com

子常数. 鉴于同位素离子  $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$  和  $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$  现有理论值的缺乏, 且有一些光谱常数暂时还没有实验结果, 本文对同位素离子  $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$  和  $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$  的光谱常数与分子常数进行了详尽的研究.

本文采用内收缩多参考组态相互作用 (MRCI) 方法 [11,12] 结合相关一致基, aug-cc-pV5Z, [13,14] 计算了  $\text{AsS}^+$  离子低能电子态  $X^1\Sigma^+$  及  $A^2\Pi$  的势能曲线, 进一步研究了 Davidson 修正、相对论修正和基组外推对  $\text{AsS}^+$  离子光谱常数的影响. 利用修正后的精确势能曲线, 通过势能函数的拟合和同位素质量识别, 得到同位素离子  $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$  和  $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$  两电子态的光谱常数和分子常数.

## 2 计算方法

对于分子量较大的  $\text{AsS}^+$  离子, 要得到准确的势能曲线必须考虑电子的动力学相关. 本文选择基于完全活性空间自洽场 (CASSCF) [15,16] 计算的 MRCI 方法作为理论研究方法, 该方法能够系统地处理对那些相关能有重要贡献的组态函数, 充分考虑电子的动力学相关, 因此可以精确地计算双原子聚合物 [17,18]. 但是在 MRCI 方法计算过程中存在基组大小不一致缺陷, 本文采用 Davidson(+Q) 方法修正这种缺陷.

$\text{AsS}^+$  离子势能曲线的计算在 MOLPRO 程序包中进行, 在 CASSCF 及其后续的 MRCI 计算中, 使用的相关一致基为 aug-cc-pV5Z. 在具体计算过程中, 我们将 8 个分子轨道放入活化空间 (包括 4 个  $a_1$  轨道、2 个  $b_1$  轨道及 2 个  $b_2$  轨道), 其余电子则放入 19 个闭壳层轨道中 (包括 10 个  $a_1$  轨道、4 个  $b_1$  轨道、4 个  $b_2$  轨道、1 个  $a_2$  轨道). 在各电子态的平衡位置附近取 50 个能量点进行扫描计算, 计算步长取为 0.002 nm. 其中, 对于  $X^3\Sigma^-$  电子态, 扫描范围为 0.160—0.258 nm; 对于  $A^2\Pi$  电子态, 扫描范围为 0.180—0.278 nm. 我们使用分子轨道 (14 $a_1$ , 6 $b_1$ , 6 $b_2$ , 1 $a_2$ ) 在以上范围内计算, 得到的势能曲线非常光滑.

基于扫描得到的  $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$  电子态势能曲线, 利用 Molcas 程序包 [19] 中的 Vibrot 程序对其进行拟合, 获得两电子态在 MRCI/aug-cc-pV5Z 理论水平的光谱常数  $D_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $B_e$  等, 结果如表 1 所列.

相对论效应对较大分子光谱常数和分子常数的影响是不可忽略的. 本文采用二阶 Douglas-Kroll 哈密顿近似, 在 cc-pVQZ 基组水平对  $\text{AsS}^+$  离子的相对论效应进行了修正, 具体方法见文献 [3]. 拟合修正后的势能曲线, 得到相应的光谱常数并列入表 1 中.

表 1 Davidson 修正和相对论修正对  $\text{AsS}^+$  离子光谱常数的影响

Table 1. Effects on the spectroscopic parameters of  $\text{AsS}^+$  by the Davidson modification and relativistic correction.

	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/10^{-3} \text{cm}^{-1}$	$\gamma_e/10^{-6} \text{cm}^{-1}$
$X^3\Sigma^-$							
MRCI	0	0.19625	640.639	2.0685	0.195319	0.80057	1.21901
+dk	0	0.19621	631.535	2.16698	0.195378	0.824341	0.981605
MRCI+Q	0	0.19640	637.725	1.94444	0.195012	0.805844	0.815199
+dk	0	0.19644	628.020	2.07953	0.195018	0.832718	0.537066
实验 [6]	0	0.19447	644.25	2.09	0.1989	0.89	
$A^1\Pi$							
MRCI	37578.66	0.21002	439.953	3.09515	0.170533	1.22389	17.0116
+dk	35595.49	0.21021	432.830	3.15973	0.170220	1.24257	18.6756
MRCI+Q	37945.48	0.20998	443.037	3.06345	0.170600	1.19428	15.2030
+dk	34763.02	0.21017	435.804	2.97224	0.170291	1.21038	16.1724
实验 [6]	37359.7	0.2084	441.18	3.45	0.1732	1.23	

注: “+dk”表示相对论修正; “+Q”表示 Davidson 修正.

为修正由于基组截断所产生的误差, 本文利用相关一致基的系列性特征, 将基组外推至完全基组极限. 具体地, 在 aug-cc-pVQZ(AVQZ) 和 AV5Z 基组基础上, 利用两点能量外推 (1) 式, 得到  $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$  电子态外推至完全基组极限处的势能曲线, 该函数在 2013 年发表的文献 [20] 中做了详细的说明.

$$\Delta E_{\text{Tot},\infty} = \frac{\Delta E_{\text{Tot},X+1}(X+1)^3 - \Delta E_{\text{Tot},X}X^3}{(X+1)^3 - X^3}. \quad (1)$$

对  $\text{AsS}^+$  离子外推后的势能曲线进行拟合, 得到相应的光谱常数, 结果列入表 2 中.

表 2 基组外推对  $\text{AsS}^+$  离子光谱常数的影响  
Table 2. Effects on the spectroscopic parameters of  $\text{AsS}^+$  by the extrapolation.

	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_e/10^{-6} \text{ cm}^{-1}$
$X^3\Sigma^-$							
MRCI							
AVQZ	0	0.19657	637.593	2.10735	0.194672	0.805299	0.795022
AV5Z	0	0.19625	640.639	2.0685	0.195319	0.80057	1.21901
Q5	0	0.19590	643.966	2.12815	0.195997	0.795018	1.82400
MRCI+Q							
AVQZ	0	0.19674	634.482	1.98607	0.194344	0.810754	0.465738
AV5Z	0	0.19640	637.725	1.94444	0.195012	0.805844	0.815199
Q5	0	0.19595	642.076	1.89084	0.195721	0.805556	0.185846
实验 [6]	0	0.19447	644.25	2.09	0.1989	0.89	
$A^1\Pi$							
MRCI							
AVQZ	37414.05	0.21057	435.198	3.35187	0.169651	1.24668	18.0973
AV5Z	37578.66	0.21002	439.953	3.09515	0.170533	1.22389	17.0116
Q5	37750.29	0.20944	445.368	3.13721	0.171450	1.19658	17.2777
MRCI+Q							
AVQZ	37781.09	0.21056	437.783	3.17576	0.169670	1.21353	17.0057
AV5Z	37945.48	0.20998	443.037	3.06345	0.170600	1.19428	15.2030
Q5	38116.89	0.20938	448.464	2.98483	0.171565	1.17033	14.6703
实验 [6]	37359.7	0.2084	441.18	3.45	0.1732	1.23	

注: “Q5” 表示 AVQZ 和 AV5Z 基组水平的外推.

### 3 讨论与分析

表 1 反映了 Davidson 和相对论修正对  $\text{AsS}^+$  离子  $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$  电子态光谱常数的影响. 由表 1 数据可以看出, Davidson 修正使激发态  $A^2\Pi$  的激发能升高了  $366.82 \text{ cm}^{-1}$ , 使  $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$  电子态的平衡核间距  $R_e$  值分别增大了  $0.00015$  和  $0.00004 \text{ nm}$ . 该修正对  $\omega_e$  和  $B_e$  的影响是相反的, 修正后  $X^3\Sigma^-$  电子态的  $\omega_e$  和  $B_e$  值分别减小  $2.914$

和  $0.000307 \text{ cm}^{-1}$ , 而  $A^2\Pi$  电子态的  $\omega_e$  和  $B_e$  值分别增大  $3.084$  和  $0.000067 \text{ cm}^{-1}$ .

进一步讨论相对论修正对  $\text{AsS}^+$  离子光谱常数的影响. 对表 1 中包含 Davidson 修正的结果进行比较, 发现相对论修正使  $A^2\Pi$  电子态的  $T_e$  值减少了  $3182.46 \text{ cm}^{-1}$ , 使  $R_e$  值增大了  $0.00004(X^3\Sigma^-)$  和  $0.00019(A^2\Pi) \text{ cm}^{-1}$ ; 使  $\omega_e$  值减少了  $9.705(X^3\Sigma^-)$  和  $7.233(A^2\Pi) \text{ cm}^{-1}$ . 该修正对  $B_e$  值的影响不一致, 使  $X^3\Sigma^-$  电子态的值

增大  $0.000006 \text{ cm}^{-1}$ , 而  $A^2\Pi$  电子态的值减少  $0.000309 \text{ cm}^{-1}$ .

表 2 列出了通过两点能量外推得到的  $AsS^+$  离子  $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$  电子态的光谱常数. 对表中的 MRCI+ $Q$  结果与实验值进行比较发现, 随着基组的增大(从 AVQZ 到  $Q5$  外推),  $AsS^+$  离子的  $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$  电子态光谱常数的变化趋势是一致的: 1)  $A^2\Pi$  电子态的  $T_e$  增大了  $335.8 \text{ cm}^{-1}$ ; 2)  $R_e$  值减小. 对于  $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$  电子态,  $R_e$  值分别减小了  $0.00079$  和  $0.00118 \text{ cm}^{-1}$ ; 3)  $\omega_e$  和  $B_e$  值增大, 对于  $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$  电子态,  $\omega_e$  值分别增大了  $7.594$  和  $10.681 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B_e$  值分别增大了  $0.001377$  和  $0.001895 \text{ cm}^{-1}$ .

进一步将表 2 中的计算结果与实验数据比较, 可以发现: 随着基组的增大(从 AVQZ 到  $Q5$  外推), 计算精度得到了一定提高, 除  $A^1\Pi$  电子态的  $T_e$  和  $R_e$  值外, 其他主要参数都得到了明显的改善. 例如, 对于  $X^3\Sigma^-$  态, 随着基组增大,  $R_e$  值与实验值 [6] 的偏差由  $0.00227 \text{ nm}$  减小为  $0.00148 \text{ nm}$ ;  $\omega_e$  值与

实验值 [6] 的偏差由  $9.768 \text{ cm}^{-1}$  减小为  $2.174 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B_e$  值与实验值 [6] 的偏差由  $0.004556 \text{ cm}^{-1}$  减小为  $0.003179 \text{ cm}^{-1}$ . 对于  $A^1\Pi$  态, 随着基组增大,  $R_e$  值与实验值 [6] 的偏差由  $0.00216 \text{ nm}$  减小为  $0.00098 \text{ nm}$ ;  $B_e$  值与实验值 [6] 的偏差由  $0.00353 \text{ cm}^{-1}$  减小为  $0.001635 \text{ cm}^{-1}$ .

因此, 我们在 MRCI/aug-cc-pV5Z 理论水平下考虑 Davidson 修正, 相对论修正和基组外推, 获得高精度的势能曲线. 在同位素质量修正的基础上, 对  $AsS^+$  离子  $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$  电子态的高精度势能曲线进行拟合, 得到同位素离子  $^{75}A^{32}S^+$  ( $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$ ) 和  $^{75}As^{34}S^+$  ( $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$ ) 的光谱常数, 结果列于表 3 中. 同时, 通过求解核运动的径向 Schrödinger 方程, 找到了  $J = 0$  时,  $^{75}A^{32}S^+$  ( $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$ ) 和  $^{75}As^{34}S^+$  ( $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$ ) 的前 10 个振动态. 对于每个振动态, 还计算了相应的振动能级、转动惯量及离心畸变常数等分子常数, 结果列于表 4 和表 5 中.

表 3  $^{75}A^{32}S^+$  离子 ( $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$ ) 和  $^{75}As^{34}S^+$  离子 ( $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$ ) 的光谱常数  
Table 3. Spectroscopic parameters of  $X^3\Sigma^-$  and  $A^1\Pi$  electric states for  $^{75}A^{32}S^+$  and  $^{75}As^{34}S^+$  ion.

	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_e/10^{-6} \text{ cm}^{-1}$
$^{75}A^{32}S^+(X^1\Sigma^+)$							
$Q5 + dk$	0	0.19588	635.577	2.07904	0.195746	0.830088	0.308989
实验 [5]			644.0	2.1			
实验 [6]		0.19447	644.25	2.09	0.1989	0.89	
理论 [10]		0.191					
$^{75}A^{32}S^+(A^1\Pi)$							
$Q5 + dk$	36935.75	0.20955	441.276	2.86100	0.171282	1.18648	15.3697
实验 [5]	37360.9		441.5	3.6			
实验 [6]	37359.7	0.20839	441.18	3.45	0.1732	1.23	
$^{75}A^{34}S^+(X^1\Sigma^+)$							
$Q5 + dk$	0	0.19588	618.420	2.00089	0.187680	0.77570	0.81329
实验 [5]			630.9	2.1			
$^{75}A^{34}S^+(A^1\Pi)$							
$Q5 + dk$	36935.75	0.20955	432.232	2.87829	0.164152	1.05470	21.9904
实验 [5]	37359.9		433.1	3.5			

2001 年, Rajamanickam 等 [9] 对  $AsS^+$  进行了理论研究, 首次给出了该离子的离解能和 Franck-Condon 因子. 2010 年, Ramírez-Galicia 等 [10] 采用

密度泛函理论 B3LYP 结合高斯基组 6-311G\* 对  $AsS_n^+$  团簇的结构进行了优化, 给出了包括  $AsS^+$  在内的系列离子的平衡核间距.

由表3中的数据可以看出, 本文在MRCI+Q/Q5 + *dk*理论水平上对 $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ 和 $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ 离子的 $\text{X}^3\Sigma^-$ 和 $\text{A}^1\Pi$ 电子态的光谱常数计算是全面和精确的. 对于 $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ 离子的 $\text{X}^2\Sigma^+$ 电子态, 其 $R_e$ ,  $\omega_e$ 和 $B_e$ 与实验值<sup>[6]</sup>的偏差仅为0.72%, 1.34%和1.58%,  $\text{A}^2\Pi$ 电子态 $T_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$ 和 $B_e$ 与实验值<sup>[6]</sup>的偏差仅为1.13%, 0.55%, 0.02%和1.10%. 对于 $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ 离子, 由于实验数据有限, 本文结果与已有数据相比, 可知 $\text{X}^2\Sigma^+$ 电子态的 $\omega_e$ 与实验值<sup>[5]</sup>的偏差仅为1.97%,

$\text{A}^2\Pi$ 电子态 $T_e$ 和 $\omega_e$ 与实验值<sup>[5]</sup>的偏差仅为1.13%和0.02%.

由于没有 $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ 和 $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ 离子( $\text{X}^3\Sigma^-$ 和 $\text{A}^1\Pi$ 电子态)分子常数的实验报道, 无法通过直接比较的方式来证明本文结果的精确性. 但是, 根据本文计算得到的 $\text{X}^3\Sigma^-$ 和 $\text{A}^1\Pi$ 电子态的光谱常数与已有实验数据的比较分析可知, 本文计算得到的两电子态势能曲线是准确的. 由此可以断定, 由该势能曲线计算得到的同位素离子 $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ 和 $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ 的分子常数也是精确的.

表4  $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ 离子( $\text{X}^3\Sigma^-$ ,  $\text{A}^1\Pi$ )的振动能级, 转动惯量和离心畸变常数( $J = 0$ )

Table 4. The  $G(v)$ ,  $B_v$  and  $D_v$  of  $\text{X}^3\Sigma^-$  and  $\text{A}^1\Pi$  electronic states for  $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$  ( $J = 0$ ).

$v$	$\text{X}^1\Sigma^+$			$\text{A}^1\Pi$		
	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	$B_v/\text{cm}^{-1}$	$D_v/10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	$B_v/\text{cm}^{-1}$	$D_v/10^{-7} \text{ cm}^{-1}$
0	315.26	0.195331	7.49452	219.89	0.170685	1.04101
1	942.68	0.194499	7.55469	655.26	0.169469	1.05755
2	1565.90	0.193669	7.57977	1084.18	0.168219	1.07972
3	2184.92	0.192836	7.60311	1506.36	0.166942	1.10174
4	2799.75	0.192002	7.62412	1921.71	0.165631	1.13260
5	3410.40	0.191169	7.64334	2329.81	0.164282	1.16071
6	4016.92	0.190335	7.66755	2730.53	0.162880	1.19302
7	4619.29	0.189496	7.70780	3123.63	0.161439	1.23209
8	5217.41	0.188652	7.71625	3508.81	0.159952	1.27110
9	5811.37	0.187812	7.73337	3885.87	0.158409	1.32162

表5  $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ 离子( $\text{X}^3\Sigma^-$ ,  $\text{A}^1\Pi$ )的振动能级, 转动惯量和离心畸变常数( $J = 0$ )

Table 5. The  $G(v)$ ,  $B_v$  and  $D_v$  of  $\text{X}^3\Sigma^-$  and  $\text{A}^1\Pi$  electronic states for  $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$  ( $J = 0$ ).

$v$	$\text{X}^1\Sigma^+$			$\text{A}^1\Pi$		
	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	$B_v/\text{cm}^{-1}$	$D_v/10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	$B_v/\text{cm}^{-1}$	$D_v/10^{-7} \text{ cm}^{-1}$
0	308.71	0.187295	6.88980	215.33	0.163668	0.95421
1	923.16	0.186514	6.94656	641.77	0.162527	0.97164
2	1533.58	0.185735	6.96568	1062.04	0.161355	0.99157
3	2139.98	0.184953	6.98692	1475.84	0.160157	1.01109
4	2742.36	0.184170	7.00736	1883.13	0.158929	1.03883
5	3340.73	0.183388	7.02458	2283.48	0.157667	1.06325
6	3935.13	0.182605	7.04499	2676.78	0.156356	1.09248
7	4525.57	0.181819	7.08280	3062.80	0.155009	1.12721
8	5111.93	0.181026	7.09221	3441.27	0.153621	1.16136
9	5694.28	0.180237	7.10417	3812.01	0.152183	1.20572

## 4 结 论

本文对同位素离子  $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$  和  $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$  的光谱常数与分子常数进行了详尽的研究. 首先, 选择MRCI方法结合相关一致基, aug-cc-pV5Z, 对  $\text{AsS}^+$  离子的  $X^3\Sigma^-$  和  $A^1\Pi$  电子态进行了研究. 然后, 利用二阶 Douglas-Kroll 哈密顿近似, 在 cc-pVQZ 基组水平对相对论效应进行了修正; 利用两点能量外推法在 AVQZ 和 AV5Z 基组水平对各能量点的势能值进行外推, 得到完全基组极限处的势能曲线; 最后, 对考虑相对论效应和基组截断误差后的精确势能曲线进行拟合, 得到  $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$  和  $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$  离子两电子态的光谱常数和分子常数. 与已有实验数据比较, 结果显示本文对于  $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$  和  $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$  离子的光谱研究是完整和精确的.

## 参考文献

- [1] Wang J M, Sun J F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 123103 (in Chinese) [王杰敏, 孙金锋 2011 物理学报 **60** 123103]
- [2] Wang J M, Zhang L, Shi D H, Zhu Z L, Sun J F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 153105 (in Chinese) [王杰敏, 张蕾, 施德恒, 朱遵略, 孙金锋 2012 物理学报 **61** 153105]
- [3] Wang J M, Liu Q 2013 *Chin. Phys. B* **22** 093102
- [4] Shimauchi M 1969 *Sci. Light* **18** 90
- [5] Shimauchi M, Karasawa S 1975 *Can. J. Phys.* **53** 831
- [6] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure*. (Vol. 4) *Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company) p48
- [7] Ramanaiah M V, Lakshman S V J 1981 *Acta Phys. Hung.* **50** 367
- [8] Lau K H, Brittain R D, Hildenbrand D L 1982 *J. Phys. Chem.* **86** 4429
- [9] Rajamanickam N, Nagarajan K, Raja V 2001 *Spectrosc. Lett.* **34** 43
- [10] Ramírez-Galicia G, Peña-Méndez E M, Pangavhane S D, Alberti M, Havel J 2010 *Polyhedron* **29** 1567
- [11] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [12] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [13] Woon D E, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [14] Wilson A K, Woon D E, Peterson K A, Dunning T H 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 7667
- [15] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [16] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [17] Wang J M, Feng H Q, Sun J F, Shi D H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 023102
- [18] Wang J M, Feng H Q, Sun J F, Shi D H, Zhu Z L 2011 *Chinese J. Chem. Phys.* **25** 533
- [19] Krogh J W, Lindh R, Malmqvist P Å, Roos B O, Velyazov V, Widmark P O 2009 User Manual, Molcas Version 7.4, Lund University
- [20] Wang J M, Feng H Q, Sun J F 2013 *Int. J. Quantum. Chem.* **113** 902

# Spectroscopic parameters and molecular constants of $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ and $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+*$

Wang Jie-Min<sup>†</sup> Wang Xi-Juan Tao Ya-Ping

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

(Received 23 June 2015; revised manuscript received 7 September 2015)

## Abstract

The ground state  $X^3\Sigma^-$  and low-lying excited electronic state  $A^1\Pi$  of  $\text{AsS}^+$  ion are investigated employing the full valence complete active space self-consistent field method combined with the highly accurate valence internally contracted multireference configuration interaction (MRCI) approach. The basis set used in the calculations is Dunning correlation-consistent basis set, aug-cc-pV5Z. To improve the quality of the potential energy curves (PECs), three kinds of corrections are considered in the present work. First, the Davidson modification is adopted to deal with the size-extensivity errors from the MRCI calculations. Then, relativistic correction is calculated by the second-order Douglas-Kroll Hamiltonian approximation at the level of cc-pVQZ basis set. Finally, to eliminate the truncation errors of the basis set, the PECs of the two electronic states for each species are extrapolated to the complete basis set limit by the two-point energy extrapolation scheme. Two large basis sets, i.e., aug-cc-pVQZ and aug-cc-pV5Z, are used to perform the extrapolation calculations. With the aid of VIBROT program, all the PECs of  $X^3\Sigma^-$  and  $A^1\Pi$  obtained here are fitted to the analytical forms, which are used to derive the spectroscopic parameters ( $D_e$ ,  $D_0$ ,  $\omega_e\chi_e$ ,  $\alpha_e$  and  $B_e$ ) of  $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$  and  $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ . The effects of the Davidson modification, relativistic correction and basis set extrapolation are discussed respectively. The results indicate that the quality of almost all the spectroscopic parameters is improved by considering these corrections, which exhibit excellent agreement with the experimental data. Besides, the first 10 vibrational states for the two electronic states of  $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$  and  $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$  are determined when the rotational quantum number  $J$  equals zero. For the first 10 vibrational states, the vibrational level  $G(v)$ , inertial rotation constant  $B_v$ , and centrifugal distortion constant  $D_v$  are evaluated when  $J = 0$ .

**Keywords:**  $\text{AsS}^+$ , relativistic correction, extrapolation, spectroscopic parameter

**PACS:** 31.15.A-, 31.50.Bc, 31.50.Df

**DOI:** 10.7498/aps.64.243101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41274180) and the Program for Science and Technology Innovation Research Team in University of Henan Province, China (Grant No. 13IRTSTHN020).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wangjiemin\_1980@163.com