

# SiS 分子辐射缔合过程的理论研究\*

肖利丹<sup>1)</sup> 张煜<sup>1)</sup> 高俊文<sup>2)</sup> 祁月盈<sup>1) 3) †)</sup>

1) (嘉兴大学, 机械工程学院, 嘉兴 314001)

2) (杭州师范大学, 物理学院, 杭州 311121)

3) (计算物理全国重点实验室, 北京 100088)

## 摘要

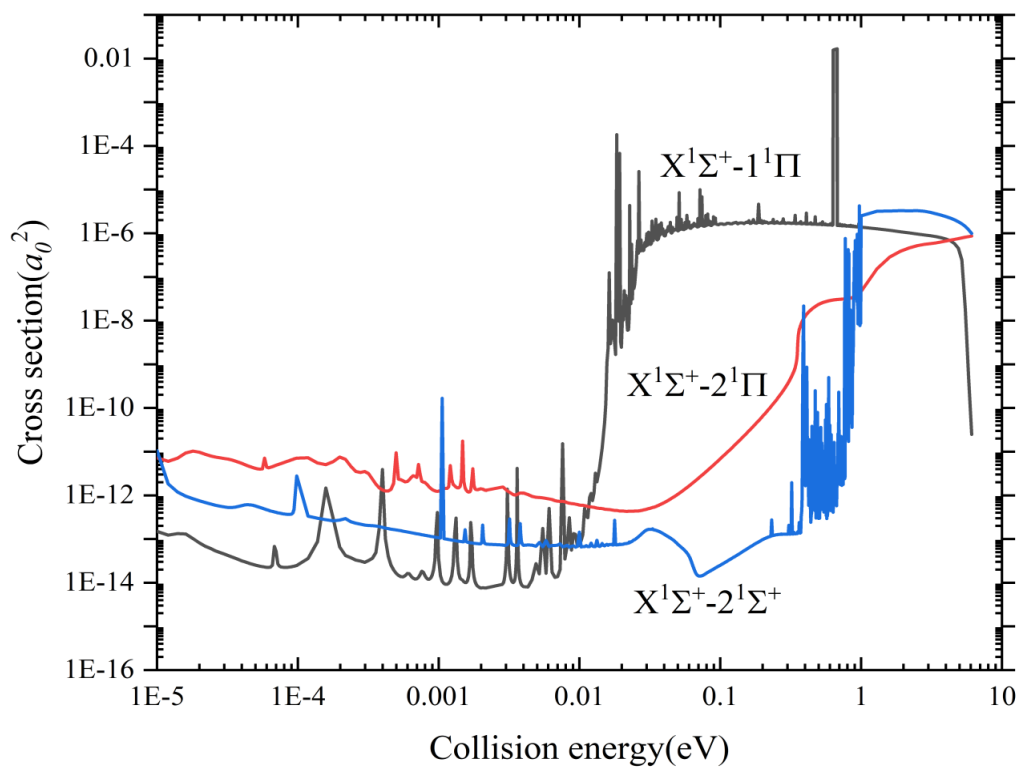
硅硫化合物作为星际富硅环境中的分子示踪物, 其经由辐射缔合形成的微观机制尚不明确, 在一定程度制约了天体物理化学领域的发展。本文通过对 SiS 分子辐射缔合过程关键参数的计算研究, 为星际模型提供坚实的物理基础。首先, 运用多参考组态相互作用方法 icMRCI+Q 方法对 SiS 分子 18 个  $\Lambda$ -S 态的势能曲线、光谱常数以及电偶极跃迁矩展开计算。通过全量子方法, 计算结果显示, SiS 分子辐射缔合截面随碰撞能量呈现复杂共振结构, 并明确将其共振特征与电子态势阱深度关联。其中,  $1^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$  的深势阱中产生多个连续的共振峰,  $2^1\Pi$  这类浅势阱产生了尖锐的分立峰。获取宽温域 10-20,000 K 的辐射缔合速率系数, 并拟合为可直接嵌入主流天体化学模型的参数公式, 填补了该关键反应的数据缺失。该研究成果将会为星际 SiS 分子提供具有可靠性的微观反应数据, 进一步增进对富硅环境中分子非绝热形成过程的认知, 同时为相关多电子分子体系辐射过程的研究提供了理论范例。

**关键词:** 硫化硅分子, 光谱常数, 辐射缔合截面, 辐射缔合速率系数

**PACS:** 31.10.+z, 31.15.Ar, 31.50.Df

\*基金: 浙江省自然科学基金资助项目(批准号: LQN26A040015)、嘉兴大学科研启动基金(批准号: 70525037)、国家自然科学基金(批准号: 12674229)和计算物理全国重点实验室(批准号: SYSQN2024-05)资助的课题。

† 通信作者. 祁月盈 E-mail: yying\_qi@zjxu.edu.cn



SiS 分子辐射缔合截面与碰撞能量的关系曲线

录用稿件，非最终出版稿

# 1 引言

在低密度、高能量的星际介质、恒星包层以及行星状星云等天体物理环境中，大量星际分子广泛存在<sup>[1-3]</sup>；其中，硫化硅(SiS)因其在富硅恒星包层(如 IRC+10216)中呈现出显著丰度而受到学界的高度关注<sup>[4,5]</sup>。SiS 分子不仅是恒星核合成过程的关键示踪剂，其形成与演化还与硅、硫元素在宇宙中的化学循环存在直接关联。

在宇宙宏观架构与物质微观演化进程中，辐射缔合作为一种基础而关键的微观反应机理，是复杂分子构建的必要路径。因此，开展通过辐射缔合形成 SiS 分子过程的研究具有重要的学术价值。然而，相较于与其他含硅分子(如 SiC<sup>[6-8]</sup>、SiO<sup>[9, 10]</sup>)，SiS 分子具体的形成机制，特别是辐射缔合这一关键直接路径的微观动力学过程，在理论研究与实验观测均存在显著缺失。在天体物理学与星际化学领域，精确测定 SiS 分子的辐射缔合速率是构建可靠物理化学模型的关键所在。目前，对星际和星周包层中 SiS 丰度的观测结果与理论预测虽然在数量级上保持一致，但具体数值上存在一定偏差，制约着天体硅硫化学建模的精准性。观测方面，Morris 等首次在富碳 AGB 星 IRC+10216 包层探测到 SiS<sup>[4]</sup>，Podio 等在 2017 年 L1157-B1 原恒星激波区首次探测到激波环境中的 SiS，丰度约  $2 \times 10^{-8}$ <sup>[5]</sup>。理论方面，Willacy 等人构建 IRC+10216 星风内层化学模型，仅通过离子-分子反应预测 SiS 丰度约  $10^{-8}$ <sup>[11]</sup>，这表明我们对其中间形成与消耗机制的认知尚不全面。通过全量子方法精确计算 SiS 辐射缔合的微观参数，能够为天体化学模型直接提供关键输入数据，进而更准确地模拟 SiS 分子在极端物理环境下的丰度演化，加深我们对恒星演化晚期质量损失以及尘埃颗粒初始形成过程的认识。

尽管针对 SiS 分子辐射缔合的直接研究极为匮乏，但对其他类似分子体系的研究为我们提供了重要的方法参考和物理图像借鉴。从理论层面而言，在过去几十年间，半经典方法成为了研究分子辐射缔合过程的主流研究范式<sup>[6,9,12-16]</sup>。诸多学者采用半经典方法结合 Breit-Wigner 理论，对辐射缔合过程开展了系统的理论研究。相关研究范围已从早期的简单分子体系，逐步拓展至 MgO、SiO<sup>+</sup>、CN、AlCl、SiP 等典型天体分子<sup>[6,9,12,16]</sup>。例如，对 MgO 辐射结合的关键微观参数(截面和速率系数)进行了系统计算，并揭示了在不同温度和能量条件下，由不同电子态跃迁主导的反应通道会发生转变，其中 D<sup>1</sup>Δ态上的势垒发挥了重要作用<sup>[16]</sup>。上述结果为深入理解星际介质或其他环境中 MgO 的形成机制提供了重要的理论数据支撑。值得关注的是，全量子方法正逐渐凸显出其巨大的潜力<sup>[17,18]</sup>——已有科研团队运用该方法成功计算了 Mg 与 S 原子的辐射缔合截面，充分显示出

其在处理非绝热耦合与核量子效应方面的独特优势<sup>[17]</sup>。

在超低温领域,通过光缔合方法制备超冷分子的实验手段已较为成熟。当前,可借助激光的精密调控,实现对分子态的精准操控,实现超低温 (<1 mK) 气体的稳定制备。目前,该技术在碱金属原子体系中已形成较为完善的实验范式,在长程分子态表征、低能原子散射特性研究、散射长度测量、光学费什巴赫共振调控及超冷分子制备等物理前沿方向均发挥了重要作用,能够为量子简并态研究、精密测量等领域提供独特的实验平台,其相关实验方法、技术原理与研究成果已被多篇权威综述系统梳理总结<sup>[19,20]</sup>,进一步印证了该技术在超低温物理领域的重要地位与应用价值。需要说明的是,尽管光缔合技术已较为成熟,但在实验研究领域,直接测量气相中的辐射缔合速率系数仍极具挑战。例如,在超冷铷-铯体系研究中,研究人员通过精密的光缔合技术,成功制备出分子并观测到了其电子态的精细结构<sup>[21,22]</sup>,然而,辐射缔合过程所固有的低反应概率,使得其信号极为微弱。因此,类似于 SiS 分子的缔合形成过程在实验上也难以实现,目前尚无直接的实验测量结果。

目前,关于 SiS 的理论研究大多聚焦于电子结构与辐射跃迁过程<sup>[23-26]</sup>。例如,采用多参考组态相互作用 (Multireference Configuration Interaction with Davidson Correction, MRCI+Q), 耦合簇 (Coupled Cluster, CC), 密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 等理论计算方法,获取分子电子态的势能曲线、电偶极跃迁矩和弗兰克-康登因子 (Franck-Condon factor, FCF) 等参数,进而对辐射跃迁概率进行估算。而对 SiS 分子的实验研究,绝大多数集中在其光谱学特性方面<sup>[27-31]</sup>,旨在通过天文观测或实验室光谱来识别该分子的演化形态。

综上所述,从天体物理应用的维度深入探究 SiS 分子的辐射缔合过程,精确计算其反应势能曲线、光谱常数、辐射缔合截面与速率系数,是完善星际物理化学模型、全面认识宇宙化学复杂性的必要举措,然而当前该研究尚处于初步探索阶段。因此,突破这一研究瓶颈的关键在于开展高精度的电子结构与跃迁特性的计算,构建精确的势能曲线与电偶极跃迁矩,并运用全量子方法,获取可靠的辐射缔合截面及其速率系数,同时应用 Arrhenius-Kooij 公式将温度依赖的辐射缔合速率系数转化为适用于天体化学模型的解析表达式,从而大幅度提高对恒星包层、弥散星际介质等环境中分子形成机理的认识水平。这不仅将填补当前天体化学模型中的一个关键参数缺失,还将加深我们对多电子体系非绝热动力学过程的理解,并且有可能为相关技术应用领域提供全新的科学见解。

文章第二部分首先对所采用的计算方法展开简要阐述，涵盖电子结构、辐射缔合截面以及速率系数的计算方法等内容；第三部分针对计算结果进行探讨与剖析，最后得出本文的研究结论。

## 2 计算方法

### 2.1 电子结构

本研究运用量子化学计算软件MOLPRO 2012<sup>[32]</sup>对SiS分子的电子结构进行了系统性计算。为简化计算程序的实现并提高计算效率，MOLPRO程序采用C<sub>2v</sub>(而非C<sub>∞v</sub>)对线形分子(即SiS分子)进行了计算。C<sub>∞v</sub>与C<sub>2v</sub>之间的映射关系如下:Σ<sup>+</sup>=A<sub>1</sub>, Σ<sup>-</sup>=A<sub>2</sub>, Π=B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>, Δ=A<sub>1</sub>+A<sub>2</sub>。利用考虑戴维森(Davidson, +Q)修正的内收缩多参考组态相互作用(Internally Contracted Multireference Configuration Interaction with Davidson Correction, icMRCI+Q)方法对SiS分子进行计算。硅(Si)与硫(S)原子采用aug-cc-pwCVTZ-DK基组，SiS分子活性空间的对称性分布为(4,2,2,0)，对应于Si/S原子的3s3p轨道；Si、S原子的内壳层电子组态1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>，其中1s2s置于核芯轨道(兼顾计算效率与精度)，2p轨道参与icMRCI电子相关计算；最后利用戴维森修正来补偿尺寸一致性误差。

利用icMRCI+Q方法，计算了SiS分子第一条解离极限所对应电子态的势能曲线(Potential Energy Curves, PECs)。本研究中，这些电子态之间电偶极跃迁矩(Electric Dipole Transition Moments, EDTMs)的计算采用了与势能曲线相同的理论方法。为计算辐射缔合速率系数，需要获得核间距R在短程和长程范围内的势能曲线。对于短程区域，本研究通过以下函数形式将势能曲线外推至零点(R=0)<sup>[16]</sup>

$$V(R) = A \cdot \exp(BR) + C, \quad (1)$$

其中，A、B和C为拟合参数。长程势能曲线则可借助微扰理论获得。对于由两个中性原子构成的分子，其长程势能可表示为<sup>[33]</sup>：

$$V(R) = \frac{C_5}{R_5} - \frac{C_6}{R_6} + V(R \rightarrow \infty), \quad (2)$$

其中，C<sub>5</sub>为四极矩-四极矩相互作用系数，C<sub>6</sub>表示偶极-偶极色散系数。基于Λ-S态的PECs，通过LEVEL程序<sup>[34]</sup>求解一维核薛定谔方程以获取光谱常数。EDTMs由icMRCI水平的波函数计算得到，结合不同电子态之间的能量差与电偶极跃迁矩数据，可进一步计算辐射缔合的截面和速率系数。

### 2.2 辐射缔合截面和速率系数

辐射缔合是通过两个原子或离子相互碰撞并形成分子的过程，该过程会发

生从激发态向束缚基态的强跃迁，从而导致辐射缔合在碰撞过程中具有较高的速率系数。根据量子力学理论，辐射缔合截面 $\sigma(E)$ <sup>[35]</sup>:

$$\sigma(E) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^5 p}{3c^3 k^2} \sum_{v'J'J} \nu_{EJ,v'J'}^3 S_{JJ'} M_{EJ,v'J'}^2, \quad (3)$$

其中， $E$  为碰撞能量， $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F/m 为真空介电常数， $c = 299792458$  m/s 为真空光速， $k^2 = \frac{2E\mu}{\hbar^2}$  为相对运动波数， $\mu$  约化质量， $\nu_{EJ,v'J'}$  为辐射光子频率(可通过 icMRCI+Q 方法从 PECs 中获取)， $S_{JJ'}$  为跃迁 Hönl-London 因子(见表 1)， $M_{EJ,v'J'}$  为电偶极跃迁矩。初始电子态概率（光谱项分支比）<sup>[36]</sup>:

$$p = \frac{(2S'+1)(2-\delta_{0\Lambda})}{(2L_A+1)(2S_A+1)(2L_B+1)(2S_B+1)}, \quad (4)$$

其中， $L_{A,B}$  和  $S_{A,B}$  分别为 A, B 原子的电子轨道角动量与自旋角动量； $S'$  为电子态自旋量子数； $\delta_{0\Lambda}$  为克罗内克  $\delta$  函数。电偶极跃迁矩:

$$M_{EJ,v'J'} = \int_0^\infty \phi_{EJ}(R) D(R) \psi_{v'J'}(R) dR, \quad (5)$$

其中， $\phi_{EJ}(R)$  和  $\psi_{v'J'}(R)$  分别为初态（原子状态）与末态（分子状态）的波函数， $D(R)$  作为两个原子或离子碰撞形成分子或离子分子的中间过渡桥梁，它代表从不稳定激发态跃迁到基态的电偶极跃迁矩，即:此次工作中通过 icMRCI+Q 方法计算获得的 EDTMs。

表 1. 不同跃迁类型的 Hönl-London 因子

Table 1. Hönl-London factors for different transition types

| Transitions                 | R branch        | Q branch         | P branch      |
|-----------------------------|-----------------|------------------|---------------|
| $\Pi \rightarrow \Sigma$    | $\frac{J+1}{4}$ | $\frac{2J+1}{4}$ | $\frac{J}{4}$ |
| $\Sigma \rightarrow \Sigma$ | $J$             | 0                | $J+1$         |

双原子分子辐射缔合的总速率系数

$$K_{Tot}(T) = \sum_{\Lambda' \rightarrow \Lambda} K_{\Lambda' \rightarrow \Lambda}(T), \quad (6)$$

其中， $\Lambda'$  和  $\Lambda$  分别代表上态与下态， $K_{\Lambda' \rightarrow \Lambda}(T)$  为  $\Lambda' \rightarrow \Lambda$  跃迁的速率系数( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )。基于局域热动平衡(且满足经典极限条件)下的麦克斯韦-玻尔兹曼分布，辐射缔合的速率系数<sup>[36]</sup>:

$$K_{\Lambda' \rightarrow \Lambda}(T) = \left(\frac{8}{\mu\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty E \sigma_{\Lambda' \rightarrow \Lambda}(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE, \quad (7)$$

计算后所得的辐射缔合速率系数再采用三参数阿伦尼乌斯-库伊(Arrhenius-Kooij)公式拟合<sup>[37]</sup>:

$$K_{A' \rightarrow A}(T) = A \left( \frac{T}{300} \right)^\alpha e^{-\frac{\beta}{T}}, \quad (8)$$

其中  $A$ 、 $\alpha$  和  $\beta$  为拟合参数。鉴于辐射缔合的温度依赖性导致速率系数曲线存在复杂结构（含多个拐点），拟合过程将依据温度区间分段进行。

### 3 计算结果与分析

本次工作利用从头算方法系统展示并深入分析了 SiS 分子体系的电子结构及动力学计算结果。首先，基于高精度的多参考组态相互作用方法，精确绘制了第一条解离极限对应电子态的势能曲线，并据此求解出相应电子态的光谱常数，为理解其光谱特性与结合本质奠定了基础。进而，计算了  $X^1\Sigma^+$  和  $1^1\Pi$ 、 $2^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$  之间的电偶极跃迁矩，评估了跃迁的强度与可能性。最终，基于电子结构和跃迁强度，通过全量子方法，获得了  $X^1\Sigma^+$  和  $1^1\Pi$ 、 $2^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$  的辐射缔合截面与速率系数，系统阐明了辐射缔合反应对温度的依赖关系，为相关天体物理化学研究提供了关键的微观数据与理论支撑。

#### 3.1 势能曲线、光谱常数和电偶极跃迁矩

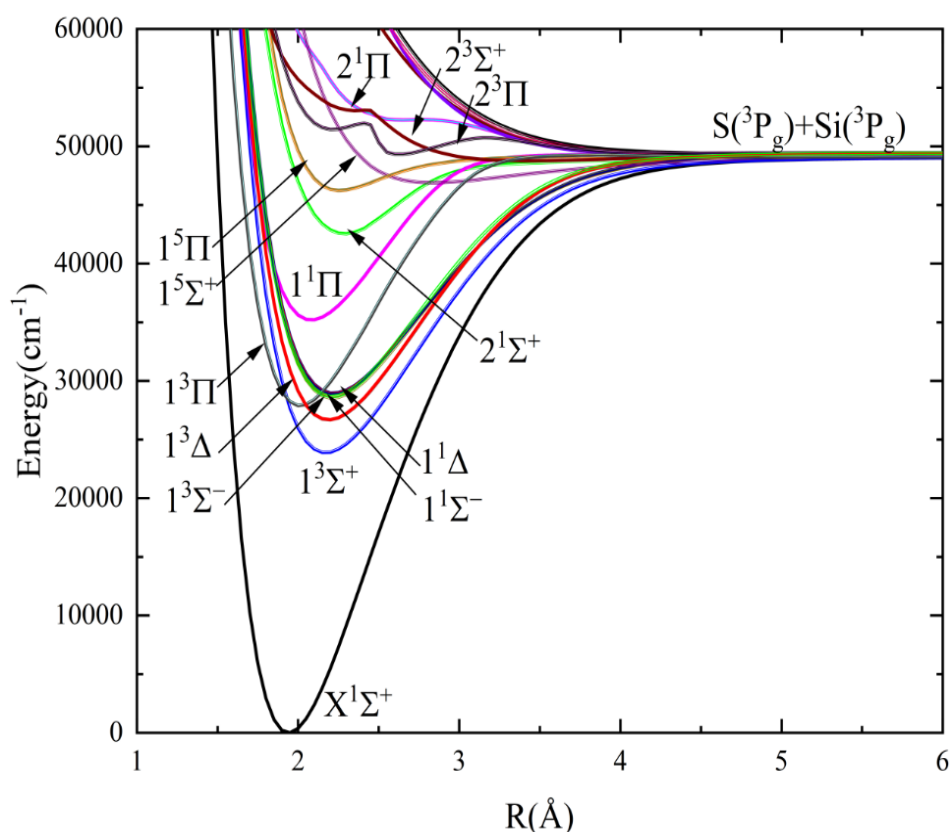


图 1 SiS 分子  $\Lambda$ -S 电子态的势能曲线

Fig.1. The potential energy curve of the  $\Lambda$ -S electronic states of the SiS molecule.

本研究采用 icMRCI+Q 方法计算了 SiS 分子 18 个  $\Lambda$ -S 态的势能曲线，见图 1，这 18 个电子态包含 6 个单重态、6 个三重态和 6 个五重态，且均关联于

最低解离极限  $\text{Si}(^3\text{P}_g)+\text{S}(^3\text{P}_g)$ 。基于所得到的势能曲线，通过 LEVEL 程序求解一维核运动方程，获得了单重束缚和准束缚电子态的光谱常数。表 2 列出了本次计算结果以及可与之比较的实验和理论结果，具体涵盖：振动频率  $\omega_e$ 、非谐性常数  $\omega_e x_e$ 、绝热激发能  $T_e$ 、解离能  $D_e$ 、转动常数  $B_e$ 、平衡核间距  $R_e$ 。

由于电偶极允许跃迁( $\Delta S=0$ )的辐射缔合过程具有较高的速率系数，本研究主要聚焦于与基态具有相同多重度的电子态。针对基态  $X^1\Sigma^+$ ，经计算得到的平衡键长  $R_e=1.9408 \text{ \AA}$ ，与实验值( $1.9293 \text{ \AA}$ )<sup>[38, 39]</sup>及理论值( $1.9294-1.9570 \text{ \AA}$ )<sup>[27, 40, 41]</sup>均呈现良好的吻合度，最大偏差仅~0.6%。振动频率  $\omega_e=733.67 \text{ cm}^{-1}$ ，略低于实验值  $749.64 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[38]</sup>和  $749.645 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[39]</sup>，但与理论计算值( $733 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[40]</sup>符合较好。转动常数  $B_e=0.2999 \text{ cm}^{-1}$ ，与实验值  $0.303528 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[38, 39]</sup>和理论值  $0.3050 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[27]</sup>的一致，进一步验证了计算方法的可靠性。

表 2 SiS 分子束缚 $\Lambda$ -S 态的光谱常数

Table 2. Spectroscopic constants of the bound  $\Lambda$ -S states of the SiS molecule.

| State         | $T_e/\text{cm}^{-1}$ | $R_e/\text{\AA}$ | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | $\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$ | $B_e/\text{cm}^{-1}$ | $D_e/\text{cm}^{-1}$ | Ref                  |
|---------------|----------------------|------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $X^1\Sigma^+$ | 0                    | 1.9408           | 733.67                    | 2.3373                        | 0.2999               | 49051.1              | This Work            |
|               | 0                    | 1.9293           | 749.64                    | 2.5770                        | 0.303528             | 51619                | Expt <sup>[38]</sup> |
|               | 0                    | 1.9293           | 749.645                   | 2.58623                       | 0.303528             |                      | Expt <sup>[39]</sup> |
|               | 0                    | 1.9294           | 749.54                    | 2.3923                        | 0.3035               | 50828                | Calc <sup>[27]</sup> |
|               | 0                    | 1.9570           | 733                       |                               |                      |                      | Calc <sup>[40]</sup> |
|               |                      | 1.9319           |                           |                               |                      |                      | Calc <sup>[41]</sup> |
| $1^1\Sigma^-$ | 28548.5              | 2.2122           | 460.45                    | 1.8116                        | 0.2309               | 20883.0              | This Work            |
|               | 28972.8              | 2.1970           | 472.33                    | 2.11                          | 0.2341               |                      | Expt <sup>[42]</sup> |
|               | 29463                | 2.1964           | 470                       | 1.7305                        | 0.2342               | 21567                | Calc <sup>[27]</sup> |
|               | 28235                | 2.2540           | 467                       |                               |                      |                      | Calc <sup>[40]</sup> |
| $1^1\Delta$   | 28907.9              | 2.2185           | 454.22                    | 1.7238                        | 0.2295               | 20500.9              | This Work            |
|               | 29349.2              | 2.1970           | 465.84                    | 2.02                          | 0.2340               |                      | Expt <sup>[42]</sup> |
|               | 29787                | 2.2014           | 464                       | 1.7232                        | 0.2331               | 21271                | Calc <sup>[27]</sup> |
|               | 28532                | 2.2620           | 445                       |                               |                      |                      | Calc <sup>[40]</sup> |
| $1^1\Pi$      | 35202.6              | 2.0809           | 502.70                    | 2.4217                        | 0.2609               | 13876.5              | This Work            |
|               | 35026.84             | 2.0595           | 513.17                    | 2.94                          | 0.26637              |                      | Expt <sup>[42]</sup> |
|               | 35589                | 2.0633           | 520                       | 2.5997                        | 0.2654               | 15552                | Calc <sup>[27]</sup> |

|                               |         |        |        |        |         |        |                      |
|-------------------------------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|----------------------|
|                               | 35385   | 2.1120 | 485    |        |         |        | Calc <sup>[40]</sup> |
| 2 <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> | 42552.5 | 2.2900 | 418.29 | 4.1084 | 0.2152  | 6875.4 | This Work            |
|                               | 41915.8 | 2.2591 | 405.6  | 1.60   | 0.22137 |        | Expt <sup>[42]</sup> |
|                               | 43230   | 2.2546 | 423    | 1.9024 | 0.2223  | 8253   | Calc <sup>[27]</sup> |
|                               | 41383   | 2.2860 | 418    |        |         |        | Calc <sup>[40]</sup> |
| 2 <sup>1</sup> Π              | 52257.4 | 2.6489 | 55.02  | 9.8372 | 0.1602  | 29.2   | This Work            |

对于 1<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup>态, 计算所得绝热激发能  $T_e=28548.5 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值  $28972.8 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[42]</sup> 和理论值  $28235 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[40]</sup> 的偏差在 1.5% 以内, 平衡键长  $R_e=2.2122 \text{ \AA}$ , 与实验值 ( $2.1970 \text{ \AA}$ )<sup>[42]</sup> 和理论值 ( $2.1964 \text{ \AA}$ )<sup>[27]</sup> 呈现出一致性, 这表明该电子态的几何结构得到了精确描述。值得注意的是, 转动常数  $B_e=0.2309 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值 ( $0.2341 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[42]</sup> 和理论值 ( $0.2342 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[27]</sup> 高度契合。

1<sup>1</sup>Δ 态的光谱常数呈现出类似规律:  $T_e=28907.9 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值  $29349.2 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[42]</sup> 和理论值  $35385 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[40]</sup> 的偏差小于 1.53%,  $R_e=2.2185 \text{ \AA}$ , 与实验值 ( $2.1970 \text{ \AA}$ )<sup>[42]</sup> 和理论值 ( $2.2014 \text{ \AA}$ )<sup>[27]</sup> 具有一致性。转动常数  $B_e=0.2295 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值 ( $0.2340 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[42]</sup> 和理论值 ( $0.2331 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[27]</sup> 比较吻合。

对于 1<sup>1</sup>Π 态, 本工作得到的  $T_e=35202.6 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值  $35026.84 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[42]</sup> 的差异仅 0.5%, 相较于早期理论计算值  $35589 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[27]</sup> 和  $35385 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[40]</sup> 的偏差, 具有显著优势。 $R_e=2.0809 \text{ \AA}$ , 与实验值  $2.0595 \text{ \AA}$ <sup>[42]</sup> 和理论值  $2.0633 \text{ \AA}$ <sup>[27]</sup> 的一致, 表明 1<sup>1</sup>Π 态的键长特性得到精准捕捉。转动常数  $B_e=0.2609 \text{ cm}^{-1}$ , 低于实验值  $0.26607 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[42]</sup> 和理论值  $0.2654 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[27]</sup>。

2<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> 态的  $T_e=42552.5 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值  $41915.8 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[42]</sup> 的偏差约为 1.5%;  $R_e=2.2900 \text{ \AA}$ , 与实验值  $2.2591 \text{ \AA}$ <sup>[42]</sup> 的偏差为  $0.0309 \text{ \AA}$ 。振动频率  $\omega_e=418.29 \text{ cm}^{-1}$ , 与理论值  $423 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[27]</sup> 和  $418 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[40]</sup> 高度吻合, 转动常数  $B_e=0.2152 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值  $0.22137 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[42]</sup> 和理论值  $0.2223 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[27]</sup> 的差异分别为  $0.00617$  和  $0.0071 \text{ cm}^{-1}$ 。

尤为值得关注的是 2<sup>1</sup>Π 态的表现: 本研究预测了该态的平衡核间距  $R_e=2.6489 \text{ \AA}$  和极小的振动频率  $\omega_e=55.02 \text{ cm}^{-1}$ , 并且具有显著的非谐性 ( $\omega_e \chi_e=9.8372 \text{ cm}^{-1}$ ) 和极低的解离能 ( $D_e=29.2 \text{ cm}^{-1}$ ), 这些特征共同表明该电子态处于准束缚状态, 其势能曲线存在显著的非谐效应。总体而言, 本研究计算所得的 SiS 分子束缚 Λ-S 态的光谱常数与实验值和其他理论值呈现出良好的一致性。尤其是当前本研究中 Si 和 S 原子采用 aug-cc-pwCVTZ-DK 基组进行的电子结构计算, 与 Li 等人利用更

高精度的 aug-cc-pwCVQZ-DK 基组获得的光谱常数高度一致, 这将表明当前基组已收敛可靠。当前的光谱常数, 特别是平衡核间距和电子激发能, 将为深入理解 SiS 分子激发态行为提供了重要的理论支撑。

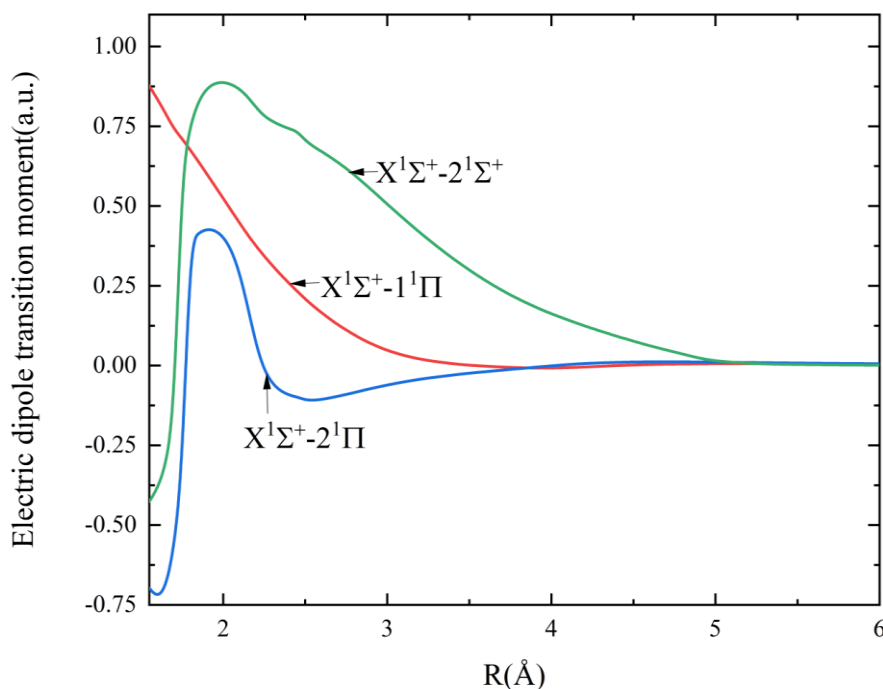


图 2 SiS 分子电偶极跃迁矩与核间距的关系曲线

Fig. 2. Electric dipole transition moments of the SiS molecule as a function of internuclear distance.

$X^1\Sigma^+$ 和  $1^1\Pi$ 、 $2^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$ 之间电偶极跃迁矩(EDTM)会随键长的改变而变化(图 2)。其中,  $X^1\Sigma^+$ - $2^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$ 间的 EDMT 曲线均呈现先增大后减小的非单调变化趋势, 并最终随着核间距增大收敛至零。值得注意的是,  $X^1\Sigma^+$ - $2^1\Sigma^+$ 间的 EDMT 值要显著高于  $X^1\Sigma^+$ - $2^1\Pi$ 的 EDMT 值。 $X^1\Sigma^+$ - $2^1\Pi$ 间的 EDMT 在  $R=1.9 \text{ \AA}$  时存在极大值 ( $\approx 0.4281 \text{ a.u.}$ ),  $X^1\Sigma^+$ - $2^1\Sigma^+$ 间的 EDMT 在  $R=2.0 \text{ \AA}$  时存在极大值 ( $\approx 0.8885 \text{ a.u.}$ )。二者的 EDMT 最大值均在基态的平衡键长附近 ( $\sim 1.94 \text{ \AA}$ ), 这说明在平衡键长附近, 电子态  $X^1\Sigma^+$ 与  $2^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$ 间的耦合较强,  $X^1\Sigma^+$ - $2^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$ 的跃迁概率也会达到极大值, 这一变化规律与电子波函数的重叠和耦合效应密切相关。随着核间距增大, 电子云重叠程度降低,  $X^1\Sigma^+$ - $2^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$ 间的 EDMT 也随之减小, 当分子接近解离极限时,  $X^1\Sigma^+$ - $2^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$ 间的 EDMT 趋于零, 表明此时电子态  $X^1\Sigma^+$ 与  $2^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$ 间耦合消失。 $X^1\Sigma^+$ - $1^1\Pi$ 间的 EDMT 随着核间距的增大而减小。在接近解离极限的较大核间距下, 其 EDMT 也为零。三条 EDMT 曲线收敛于零的行为一致表明, 这些跃迁对应的解离产物为中性原子, 与势能曲线的分析结果相吻合。本研究计算得到的 EDMT 变化趋势为理解 SiS 分子的辐射缔合过程将会提供重要的

理论依据。

### 3.2 辐射缔合截面和速率系数

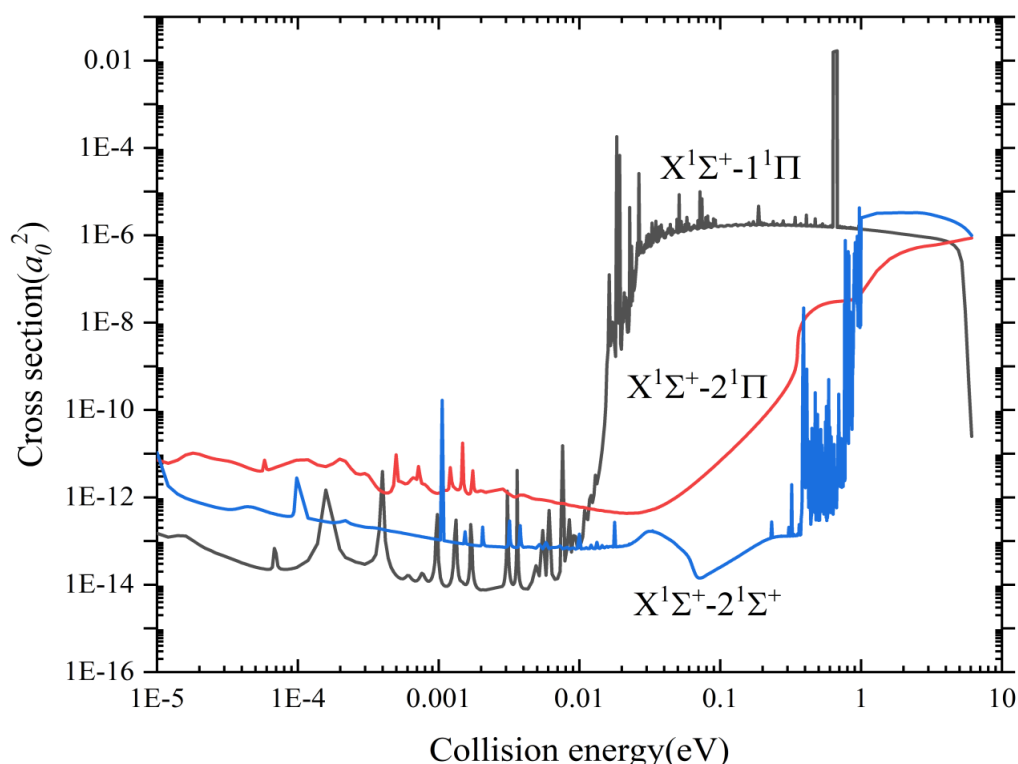


图 3 SiS 分子辐射缔合截面与碰撞能量的关系曲线

Fig. 3. Radiative association cross section as a function of collision energy for the SiS molecule.

图 3 呈现了 SiS 分子  $X^1\Sigma^+-1^1\Pi$ 、 $2^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$  跃迁的辐射缔合截面随碰撞能量的变化趋势。三条曲线上均存在若干复杂的共振结构，这属于全量子方法计算辐射缔合截面的典型特征。也就是说：当入射原子的碰撞能量与分子在电子激发态势阱上的一个准束缚振-转能量相匹配时，会在辐射缔合截面上呈现为尖锐的共振峰。 $1^1\Pi$  和  $2^1\Sigma^+$  电子态具有较深势阱，可以支持一系列密集、但寿命较短的共振能级，导致  $X^1\Sigma^+-1^1\Pi$  在碰撞能量为 0.0167-0.709 eV 和  $X^1\Sigma^+-2^1\Sigma^+$  在碰撞能量为 0.244-1.000 eV 时，跃迁相对应的辐射缔合截面出现连续的隆起，即共振。此外， $X^1\Sigma^+-1^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$  跃迁的辐射缔合截面在一些低能碰撞区域也出现了类似情况。

$2^1\Pi$  电子态具有较浅的势阱，仅支持少数几个分立的、且寿命较长的共振能级，导致  $X^1\Sigma^+-2^1\Pi$  跃迁的辐射缔合截面在低能碰撞区域 ( $3.78 \times 10^{-4}$ - $2.05 \times 10^{-3}$  eV) 出现几个分立的峰。于此同时，由于  $2^1\Pi$  具有较浅的势阱，包含较少的振-转能级，进而导致  $X^1\Sigma^+-2^1\Pi$  跃迁的辐射缔合截面出现的共振峰数量较少。

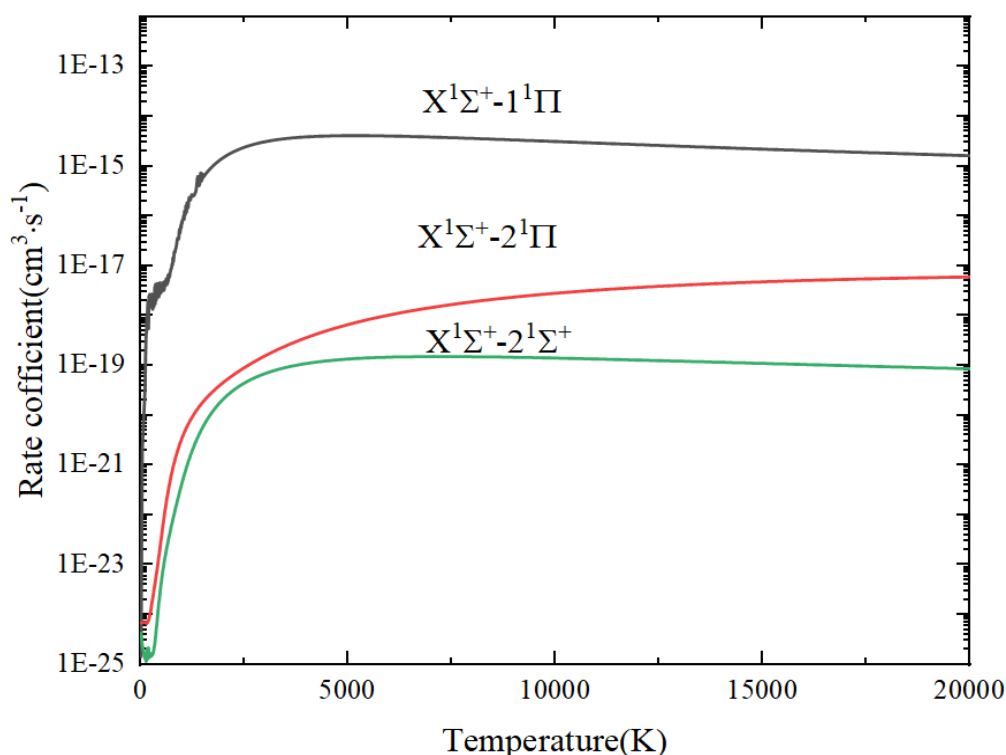


图 4 SiS 分子辐射缔合速率系数与温度的关系曲线

Fig. 4. Radiative association rate coefficients of the SiS molecule as a function of temperature.

图 4 主要给出了 SiS 分子通过  $X^1\Sigma^+-1^1\Pi$ 、 $2^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$  的辐射缔合在 10-20000 K 温度区间内形成的速率系数。在温度  $T \approx 300$  K 时， $X^1\Sigma^+-1^1\Pi$ 、 $2^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$  的辐射缔合速率系数分别在  $10^{-18}$ ， $10^{-24}$ ，和  $10^{-25}$  左右的数量级上。 $X^1\Sigma^+-1^1\Pi$  的辐射缔合速率系数比其他跃迁的高 6-7 个数量级，这直接表明  $X^1\Sigma^+-1^1\Pi$  的跃迁过程在室温下是更有效的辐射缔合通道。同时，在整个温度范围内， $X^1\Sigma^+-1^1\Pi$  的辐射缔合速率系数均远大于  $X^1\Sigma^+-2^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$  的辐射缔合速率系。因此，无论处于高温还是低温环境， $X^1\Sigma^+-1^1\Pi$  跃迁过程在整个辐射缔合过程中都发挥着主导作用。

$X^1\Sigma^+-1^1\Pi$  和  $X^1\Sigma^+-2^1\Sigma^+$  跃迁的辐射缔合速率系数随温度升高而增大，然而当达到一定温度后，辐射缔合速率系数将不再随温度的升高而改变。对于前者， $T \rightarrow 3000$  K 时，辐射缔合速率系数达到  $10^{-15}$  数量级后，辐射缔合速率系数不再随着温度升高而改变。对于后者，在  $T \rightarrow 5000$  K 时，辐射缔合速率系数达到  $10^{-19}$  数量级后，也出现同样的情况。 $X^1\Sigma^+-2^1\Sigma^+$  跃迁的辐射缔合速率系数则随着温度的升高而持续增大。在低温情况下，辐射缔合速率系数的增加速率比较快，高温情况下，则比较缓慢。同时，随着温度  $T$  的升高， $X^1\Sigma^+-2^1\Sigma^+$  辐射缔合速率系数也将达到  $6.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $T \approx 20000$  K)， $X^1\Sigma^+-2^1\Sigma^+$  的跃迁过程将在整个辐射缔合过程中发挥着显著作用。

为便于开展天体化学建模，考虑到宽温区下辐射缔合速率变化复杂，本研究将温度划分为多个窄区间分段利用采用三参数 Arrhenius–Kooij 公式（式 8）精确拟合。拟合后，各温间的决定系数 R-square (COD)、调整决定系数 Adj. R-square 的数值在 0.999-1.000 范围内，表明拟合曲线与所计算数据点高度吻合，利用 Arrhenius–Kooij 公式分段拟合的精度满足研究要求。具体拟合参数见表 3。A,  $\alpha$ ,  $\beta$  分别代表了速率系数的标度、温度依赖性和活化能壁垒。从表 3 可知， $X^1\Sigma^+-1^1\Pi$  跃迁的 A 值最大 ( $\sim 1.24404 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )，这与先前的分析一致，即该通道拥有最大的跃迁矩，是其成为最有效辐射缔合通道的根本原因。与之相比， $X^1\Sigma^+-2^1\Sigma^+$  跃迁的 A 较小 ( $\sim 8.06181 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )，表明其整体效率较低。

表 3 SiS 分子辐射缔合速率系数的拟合参数

Table 3. Fitting parameters of Radiative association for SiS molecule.

| T(K)                 | A( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $\alpha$  | $\beta$     |
|----------------------|--|-----------|-------------|
| $X^1\Sigma^+-1^1\Pi$ |  |           |             |
| 10-100               | $3.07738 \times 10^{-17}$              | 2.53854   | 0.94979     |
| 110-200              | $2.14211 \times 10^{-17}$              | -5.71038  | 942.00588   |
| 210-300              | $6.29076 \times 10^{-7}$               | -28.83214 | 7883.7994   |
| 310-400              | $1.03156 \times 10^{-23}$              | 10.88305  | -3826.46222 |
| 410-500              | $4.80408 \times 10^{-14}$              | -6.12352  | 3155.08501  |
| 510-1000             | $2.26759 \times 10^{-18}$              | 4.46489   | 1402.3467   |
| 1010-1500            | $3.74483 \times 10^{-11}$              | -2.96377  | 9098.16034  |
| 1510-3500            | $1.21948 \times 10^{-12}$              | -1.48299  | 7572.40075  |
| 3510-5000            | $1.26663 \times 10^{-12}$              | -1.49448  | 7606.69414  |
| 5010-10000           | $1.26138 \times 10^{-12}$              | -1.49345  | 7600.39816  |
| 10010-20000          | $1.24404 \times 10^{-12}$              | -1.49034  | 7570.57289  |
| $X^1\Sigma^+-2^1\Pi$ |  |           |             |
| 10-100               | $7.11114 \times 10^{-25}$              | 0.01461   | -0.29932    |
| 110-200              | $1.14332 \times 10^{-24}$              | 4.71965   | -179.11081  |
| 210-300              | $2.98112 \times 10^{-25}$              | 6.83533   | -922.8248   |
| 310-400              | $7.10655 \times 10^{-28}$              | 12.76791  | -2737.33022 |
| 410-500              | $2.16720 \times 10^{-25}$              | 8.54649   | -931.12543  |
| 510-1000             | $3.62168 \times 10^{-20}$              | 1.03697   | 3204.91976  |

|                             |                           |          |             |
|-----------------------------|---------------------------|----------|-------------|
| 1010-1500                   | $3.29323 \times 10^{-20}$ | 1.04347  | 3116.07782  |
| 1510-3500                   | $2.57487 \times 10^{-22}$ | 2.84663  | 172.98059   |
| 3510-5000                   | $1.83474 \times 10^{-20}$ | 1.61444  | 4522.90077  |
| 5010-10000                  | $8.08251 \times 10^{-19}$ | 0.64351  | 9837.93221  |
| 10010-20000                 | $1.35720 \times 10^{-16}$ | -0.48132 | 21726.39847 |
| $X^1\Sigma^+ - 2^1\Sigma^+$ |                           |          |             |
| 10-200                      | $1.26066 \times 10^{-25}$ | -0.21792 | -4.94432    |
| 210-300                     | $6.86827 \times 10^{-27}$ | 4.07143  | -957.49033  |
| 310-400                     | $7.43902 \times 10^{-32}$ | 18.44542 | -4341.11839 |
| 410-500                     | $2.89717 \times 10^{-23}$ | 3.73934  | 1878.54138  |
| 510-1000                    | $1.64931 \times 10^{-26}$ | 7.77199  | -852.17915  |
| 1010-1500                   | $6.67433 \times 10^{-20}$ | 1.14495  | 6407.70754  |
| 1510-3500                   | $4.65304 \times 10^{-17}$ | -1.33958 | 10259.19727 |
| 3510-5000                   | $7.11894 \times 10^{-17}$ | -1.46650 | 10658.71135 |
| 5010-10000                  | $7.80565 \times 10^{-17}$ | -1.49050 | 10782.07419 |
| 10010-20000                 | $8.06181 \times 10^{-17}$ | -1.49780 | 10849.90265 |

## 4 结 论

本研究对硫化硅(SiS)分子的辐射缔合过程进行了系统性的理论研究,深刻揭示了该微观分子形成机制的物理图像,并为其在天体化学中的应用提供了可靠的定量依据。

首先,利用 icMRCI+Q 方法成功构建了 SiS 分子关联于最低解离极限  $\text{Si}(^3P_g)+\text{S}(^3P_g)$  的完整  $\Lambda$ -S 态势能曲线,经计算所得到的电子态光谱常数与既有实验和理论数据高度契合。对  $X^1\Sigma^+$  与  $1^1\Pi$ ,  $2^1\Pi$ ,  $2^1\Sigma^+$  之间的电偶极跃迁矩进行了详细的分析,其中,  $X^1\Sigma^+$  与  $2^1\Pi$ ,  $2^1\Sigma^+$  之间的电偶极跃迁矩在平衡核间距附近达到极大值,随后随键长增大而衰减;  $X^1\Sigma^+$  与  $1^1\Pi$  之间的电偶极跃迁矩一直随着随键长增大而减小。三个跃迁体系的电偶极跃迁矩最终都衰减至零,揭示了其解离产物为中性原子,达成了从电子结构到反应通道的完整自洽描述。

其次,本研究采用全量子方法计算并揭示了 SiS 分子辐射缔合截面随碰撞能量的精细结构。计算结果呈现出典型的共振特性,其形态与电子态势阱的深度存在明确的因果关系。例如,对于  $1^1\Pi$  和  $2^1\Sigma^+$  这类具有较深势阱的电子态,其支持

密集的准束缚振-转能级，导致辐射缔合截面在较宽的能量范围内(如 0.244-1.000 eV)呈现连续、隆起的“共振包”结构；反之，对于  $2^1\Pi$  这类势阱较浅的态，仅支持少数几个分立的、寿命较长的共振能级，从而在极低碰撞能量区域( $\sim 10^{-3}$  eV)产生尖锐而孤立的共振峰。

最终，本研究基于精确的截面数据，获得了宽温域（10-20,000 K）的辐射缔合速率系数，并将其拟合为不同温区所对应的三参数阿伦尼乌斯-库伊(Arrhenius-Kooij)形式。该参数化公式可直接嵌入 UMIST、KIDA 等主流星际化学反应网络，填补了该领域长期存在的关键数据缺失。通过这些成果将为理解宇宙中硅-硫元素的化学演化、构建更精确的星际化学模型提供坚实的理论支撑，并可能为相关实验室等离子体化学或材料制备过程提供新的科学启迪。

致谢：感谢吉林大学闫冰教授的有益讨论；感谢北京应用物理与计算数学研究所吴勇研究员和王建国研究员的帮助。

## 参考文献

- [1] Lin X H, Lin M J, Wang K, Wu Y, Ren Y, Wang Y, Li J W 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 152501 (in Chinese) [林晓贺, 林敏娟, 王堃, 吴勇, 任元, 王瑜, 李婕维 2025 物理学报 **74** 152501]
- [2] Tan X, Fang F, Zhang Y, Sun D H, Wu Y J, Yin H, Meng T M, Tu B S, Wei B R 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 213401 (in Chinese) [谭旭, 房凡, 张煜, 孙德昊, 吴怡娇, 殷浩, 孟天鸣, 屠秉晟, 魏宝仁 2025 物理学报 **74** 213401]
- [3] Wei L, Du X J, Wen J L, Dong J F, Sun Y, Hu S M 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 183103 (in Chinese) [魏龙, 杜小娇, 温金录, 董俊峰, 孙羽, 胡水明 2025 物理学报 **74** 183103]
- [4] Morris M, Gilmore W, Palmer P, Turner B E, Zuckerman B 1975 *ApJ* **199** L47
- [5] Podio L, Codella C, Lefloch B, Balucani N, Ceccarelli C, Bachiller R, Benedettini M, Cernicharo J, Faginas-Lago N, Fontani F, Gusdorf A, Rosi M 2017 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **470** L16
- [6] Andrezza C M, Vichiatti R M, Marinho E P 2009 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **400** 1892
- [7] Huang L Q, Zhu J, Ma Y, Liang T, Lei C, Li Y W, Gu X G 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 207302 (in Chinese) [黄玲琴, 朱靖, 马跃, 梁庭, 雷程, 李永伟, 谷晓钢 2021 物理学报 **70** 207302]
- [8] Jiang Z Y, Xu X H, Wu H S, Zhang F Q, Jin Z H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1586 (in Chinese) [姜振益, 许小红, 武海顺, 张富强, 金志浩 2002 物理学报 **51** 1586]
- [9] Hou Z, Qin Z, Liu L 2023 *A&A* **672** A25
- [10] Xu G L, Lü W J, Xiao X H, Zhang X Z, Liu Y F, Zhu Z L, Sun J F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7577 (in Chinese) [徐国亮, 吕文静, 肖小红, 张现周, 刘玉芳, 朱遵略, 孙金锋 2008 物理学报 **57** 7577]
- [11] Willacy K, Cherchneff I 1998 *A&A* **330** 676
- [12] Zhang S, Qin Z, Liu L 2022 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **515** 6066

- [13] Zámečníková M, Soldán P, Gustafsson M 2022 *A&A* **664** A5
- [14] Bai T, Qin Z, Liu L 2022 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **510** 1649
- [15] Gustafsson M, Forrey R C 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 224301
- [16] Bai T, Qin Z, Liu L H 2021 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **500** 2496
- [17] Wei Q, Chen Y, Xiao L, Minaev F B, Ågren H, Yan B 2025 *A&A* **699** A264
- [18] Yan L L, Li X Y, Wu Y, Wang J G, Qu Y Z 2014 *Phys. Rev. A* **90** 032714
- [19] Jones K M, Tiesinga E, Lett P D, Julienne P S 2006 *RMP* **78** 1041
- [20] Ulmanis J, Deiglmayr J, Repp M, Wester R, Weidemüller M 2012 *Chem. Rev.* **112** 4890
- [21] Xue Y, Hang C, He Y, Bai Z, Jiao Y, Huang G, Zhao J, Jia S 2022 *Phys. Rev. A* **105** 053516  
053516
- [22] Li Y, Feng G, Liu W, Wu J, Ma J, Xiao L, Jia S 2015 *Opt. Lett.* **40** 2241
- [23] Li R, Zhang X M, Li Q N, Luo W, Jin M X, Xu H F, Yan B 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 113102 (in Chinese) [李瑞, 张晓美, 李奇楠, 罗旺, 金明星, 徐海峰, 闫冰 2014 物理学报 **63** 113102]
- [24] Maroulis G, Makris C, Xenides D, Karamanis P 2000 *Molecular Physics* **98** 481
- [25] Müller-Plathe F, Laaksonen L 1989 *Chem. Phys. Lett.* **160** 175
- [26] Li S Z, Moncrieff D, Zhao J G, Brown F B 1988 *Chem. Phys. Lett.* **151** 403
- [27] Li R, Lv H, Sang J, Liu X, Liang G, Wu Y 2024 *Chin. Phys. B* **33** 053101
- [28] Upadhyay A, Conway E K, Tennyson J, Yurchenko S N 2018 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **477**  
1520
- [29] 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
- [30] Lakshminarayana G, Shetty B J, Gopal S 1985 *J. Mol. Spectrosc.* **112** 1
- [31] Linton C 1980 *J. Mol. Spectrosc.* **80** 279
- [32] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schütz M 2012 *Wires. Comput. Mol. Sci.* **2**  
242
- [33] Bai T, Qin Z, Liu L H 2022 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **510** 1649
- [34] Le Roy R J 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **186** 167
- [35] Stancil P C, Kirby K, Gu J-P, Hirsch G, Buenker R J, Sannigrahi A B 2000 *ApJS* **142** 107
- [36] Andrezza C M, de Almeida A A, Borin A C 2016 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **457** 3096
- [37] Andrezza C M, Marinho E P 2005 *AJ* **624** 1121
- [38] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*
- [39] Sanz M E, McCarthy M C, Thaddeus P 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 11715
- [40] Chattopadhyaya S, Chattopadhyay A, Das K K 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 833
- [41] Coriani S, Marchesan D, Gauss J, Hättig C, Helgaker T, Jørgensen P 2005 *J. Chem. Phys.* **123**  
184107
- [42] Harris S M, Gottscho R A, Field R W, Barrow R F 1982 *J. Mol. Spectrosc.* **91** 35

# Theoretical Study on the Radiative Association Process of SiS Molecules<sup>\*</sup>

LIDAN XIAO<sup>1)</sup> YU ZHANG<sup>1)</sup> JUNWEN GAO<sup>2)</sup> YUEYING QI<sup>1)3)</sup> †

1) (School of Mechanical Engineering, Jiaying University, Jiaying 314001, China)

2) (School of Physics, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China)

3) (National Key Laboratory of Computational Physics, Beijing 100088, China)

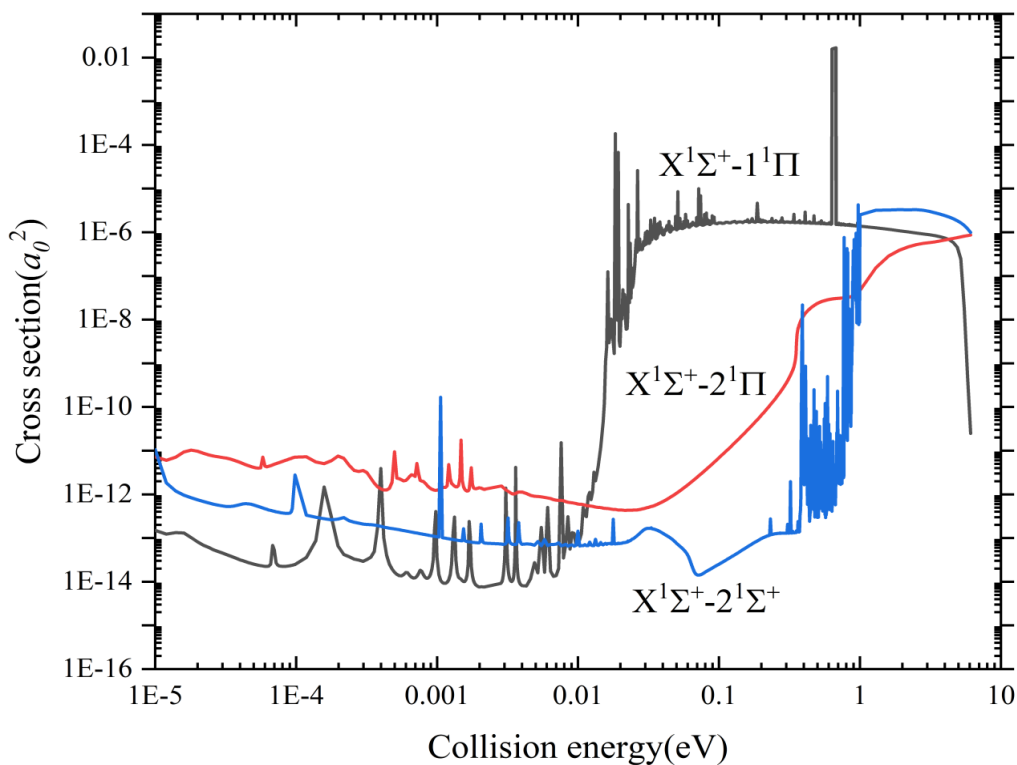
## Abstract

In the present study, the radiative association mechanism of interstellar silicon sulfide (SiS) was systematically investigated via high-level quantum chemical calculations. Specifically, the icMRCI+Q method combined with the aug-cc-pwCVTZ-DK basis set was employed to compute the potential energy curves (PECs) for 18  $\Lambda$ -S states of SiS correlated to the Si(3Pg)+S(3Pg) dissociation limit. From these PECs, the spectroscopic constants of the SiS molecule were derived, and the calculated results showed excellent agreement with available experimental data and referenced theoretical values, thereby validating the reliability of the adopted computational approach.

Furthermore, the electric dipole transition moments (EDTMs) between the ground state ( $X^1\Sigma^+$ ) and three low-lying excited states ( $1^1\Pi$ ,  $2^1\Pi$ ,  $2^1\Sigma^+$ ) were characterized, and they were observed to exhibit a decay trend with increasing internuclear distance—a characteristic that is consistent with the neutral dissociation pathway of SiS, providing key insights into the molecular dissociation dynamics.

A core innovation of this work lies in the comprehensive quantum mechanical characterization of the resonance structures in the radiative association cross-sections of SiS. The resonance characteristics were explicitly correlated with the depth of the potential wells of the electronic states, and the microscopic formation mechanism of these resonance structures was fully elucidated from the quantum level. Specifically, deep potential well states ( $1^1\Pi$ ,  $2^1\Sigma^+$ ) were found to induce resonance envelopes in the energy range of 0.244-1.000 eV, whereas the shallow potential well state ( $2^1\Pi$ ) generated sharp resonance peaks around  $10^{-3}$  eV.

To facilitate its application in astrochemical modeling, the radiative association rate coefficients of SiS were calculated over a broad temperature range (10-20000 K) and fitted to a three-term Arrhenius-Kooij parameterized formula, which can be directly embedded into mainstream astrochemical reaction networks. Collectively, this study fills the long-standing data deficiency of this key interstellar reaction, provides a comprehensive quantum mechanical understanding of the SiS radiative association process, and offers crucial thermochemical and dynamical data that are indispensable for simulating silicon-sulfur chemical processes in interstellar clouds and circumstellar environments.



Radiative association cross section as a function of collision energy for the SiS molecule.

**Keywords:** Silicon sulfide molecule, Spectroscopic constants, Radiative association cross section, Radiative association rate coefficient

---

\* This research was supported by Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China under Grant No. LQN26A040015, the Scientific Research Startup Foundation of Jiaxing University (Grant No. 70525037), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12674229), and Foundation of National Key Laboratory of Computational Physics (No. SYSQN2024-05).

† Corresponding authors. Yueying Qi E-mail: yying\_qi@zjxu.edu.cn