物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

SO分子最低两个电子态振-转谱的显关联多参考组态相互作用计算

魏长立　梁桂颖　刘晓婷　颜培源　闫冰

Calculations on rovibrational spectra of two lowest electronic states in sulfur monoxide molecule by explicitly correlated approach

Wei Chang-Li　Liang Gui-Ying　Liu Xiao-Ting　Yan Pei-Yuan　Yan Bing

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 163101 (2016)　DOI: 10.7498/aps.65.163101
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.163101
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I16

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

β石墨炔衍生物结构稳定性及电子结构的密度泛函理论研究
Density functional theory study of structure stability and electronic structures of β graphyne derivatives
物理学报.2016, 65(13): 133101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.133101

高温条件下Ga_3PO_7晶体热学及声表面波性质的理论研究
Theoretical study on thermal and acoustic surface wave properties of Ga_3PO_7 crystal at high temperature
物理学报.2016, 65(11): 113101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.113101

氧族元素对D-A和D-π-A共聚物光吸收谱红移的第一性原理研究
First-principle study of the optical absorption spectra of chalcogen on D-A and D-π-A copolymers
物理学报.2016, 65(10): 103101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.103101

基于HfO_2的阻变存储器中Ag导电细丝方向和浓度的第一性原理研究
Orientation and concentration of Ag conductive filament in HfO_2-based resistive random access memory: first-principles study
物理学报.2016, 65(7): 073101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073101

$(CH_3)_2$和$(NH_2)_2$基团修饰的齐聚苯乙炔分子电子输运性质研究
Electronic transport properties of oligo phenylene ethynylene molecule modified by the $(CH_3)_2$ and $(NH_2)_2$groups
物理学报.2016, 65(7): 073102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073102

SO分子最低两个电子态振-转谱的显关联多参考组态相互作用计算*

魏长立 梁桂颖 刘晓婷 颜培源 闫冰†

(吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

(2016年4月28日收到; 2016年6月15日收到修改稿)

采用显关联多参考组态相互作用 (explicitly correlated multi-reference configuration interaction method, MRCI-F12) 方法和相关一致基组 cc-pCVQZ-F12 计算了双原子分子SO的基态 $X^3\Sigma^-$ 和第一激发态 $a^1\Delta$ 的势能曲线, 研究中考虑了 Davidson 修正, 芯-价电子关联修正和标量相对论效应. 通过对这两个束缚电子态势能曲线的拟合, 给出了光谱常数并与其他理论和实验结果做了比较. 进一步地, 获得了这两个态的振-转能级信息. 本文计算结果与实验的相对误差仅在千分之一量级, 对将来的实验有重要的参考价值; 同时也表明MRCI-F12方法可推广到小分子体系势能面的高效、精确计算研究中.

关键词: SO, 显关联多参考组态相互作用方法, 光谱常数

PACS: 31.15.A–, 31.15.vn, 31.50.Bc, 31.50.Df **DOI:** 10.7498/aps.65.163101

1 引 言

SO分子作为简单的氧族双原子分子体系, 广泛地存在于地球的对流层[1]、其他行星的大气[2]、星际空间中. 而且由于SO分子独特的电子结构可作为激光的工作介质[3−6], 所以它在气体激光器的研制中扮演着重要角色; 此外, SO分子还是含硫化合物燃烧的重要中间产物, 精确地理解和掌握SO分子的电子结构和光谱性质对于环境化学具有十分重要的意义. 因此, 对SO分子光谱性质的研究一直以来深受广大研究者的青睐.

我们知道SO分子的基态为三重态 $X^3\Sigma^-$, 对应的电子组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 6\sigma^2 7\sigma^2 2\pi^4 3\pi^2$, 此组态同时还可生成两个较低的单重态 $a^1\Delta$ 和 $b^1\Sigma^+$. 根据跃迁选择定则, 尽管单重态 $a^1\Delta$ 和 $b^1\Sigma^+$ 到基态 $X^3\Sigma^-$ 的跃迁是自旋禁止的, 但由于自旋-轨道耦合作用导致了 $a^1\Delta$—$X^3\Sigma^-$ 和 $b^1\Sigma^+$—$X^3\Sigma^-$ 跃迁体系归属于弱的磁偶极跃迁, 所以它们仍是亚稳态.

在过去的数十年间, 对于SO分子的 $a^1\Delta$ 和 $X^3\Sigma^-$ 态的光谱实验研究已取得很多成果. 1966年, Carrington等[7]就成功观测到了 $a^1\Delta$ 态. 1970年, Saito[8]获得了SO分子 $a^1\Delta$ 态的微波谱及转动光谱常数. 此外, Barnes等[9]和Bielefeld等[10]分别得到了1700 nm附近较低分辨率的 $a^1\Delta$—$X^3\Sigma^-$ (0—0) 谱带. 1987年, Burkholder等[11]通过Fourier转换分光计记录了高分辨率的SO分子的 $X^3\Sigma^-$ (1←0, 2←0) 和 $a^1\Delta$ (1← 0) 跃迁谱, 同时确定了它们精确的转动光谱参数. 1997年, Bogey等[12]获得了 $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ 和 $b^1\Sigma^+$ 态的达较高振动能级的纯转动微波谱. 1998年, Speth等[13]通过共振加强的多光子电离技术获得了 $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ 和 $b^1\Sigma^+$ 态的振动谱, 并且给出了相应的光谱参数. 1999年, Setzer等[14]通过高分辨率的Fourier转换分光计测量了 $b^1\Sigma^+$—$X^3\Sigma^-$ 和 $a^1\Delta$—$X^3\Sigma^-$ 的发射谱, 从而确定了 $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ 和 $b^1\Sigma^+$ 的光谱常数.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11574114) 和吉林省自然科学基金 (批准号: 20150101003JC) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

另一方面, 随着对SO分子的基态$X^3\Sigma^-$和第一激发态$a^1\Delta$实验研究的快速发展, 一些相关的理论研究也在不断地开展和完善. 1977年, Dixon等[15]通过赝势方法得到了包括$X^3\Sigma^-$和$a^1\Delta$等21个Λ-S电子态. 1979年, Swope等[16]利用自洽场和组态相互作用方法研究了SO分子的$X^3\Sigma^-$和$a^1\Delta$等7个低束缚电子态, 同时给出了它们的部分光谱参数值. 1981年, Theodorakopoulos等[17]使用大规模的组态相互作用方法, 同时采用原子轨道基组(其中包括了f型函数), 计算了SO和O_2分子的$X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$和$b^1\Sigma^+$态. 1984年, Klotz等[18]使用多参考双激发组态相互作用方法推算了O_2, S_2, SO分子的$b^1\Sigma^+$和$a^1\Delta$态的辐射寿命. 1990年, Peterson和Woods[19]利用一系列分子轨道从头计算方法研究了包含SO在内的π^2组态分子的基态$X^3\Sigma^-$的势能曲线. 1999年, Borin和Ornellas[20]通过完全活性空间自洽场方法(complete active space self-consistent field, CASSCF)和内收缩多参考组态相互作用(internally contracted multireference-configuration interaction, icMRCI)方法, 并采用相关一致极化quadruple-zeta基组, 对SO分子等较低的三重和单重态(包括$X^3\Sigma^-$和$a^1\Delta$等6个电子态)进行计算. 随后, Borin等[21]又通过CASSCF和MRCI方法采用扩展到包含g函数的相关一致极化quintuple-zeta基计算了SO分子的$A^3\Pi$—$X^3\Sigma^-$跃迁. 最近, Yu和Bian[22]使用icMRCI方法研究了SO分子的较低电子态, 其中对基态的几何构型和光谱常数的计算采用基组外推法扩展到了完全基(complete basis set, CBS).

尽管采用icMRCI/CBS方法获得的SO分子的光谱数据可达到较好的计算精度, 但把基组扩展到完全基CBS需要分别采用多组不同的基组单独计算能量, 再进行基组外推到完全基, 这样必然导致计算过程相当耗时和繁琐; 而且目前实验对于SO分子的这两个电子态的振动能级结构和转动常数的信息还不全面. 因此, 鉴于以上原因, 我们在本文中尝试引入一种新的计算分子光谱参数的方案, 并且以SO自由基的两个较低电子态(即三重的基态$X^3\Sigma^-$和第一激发单重态$a^1\Delta$)为例, 进行势能曲线的扫描. 本次计算采用的是高效又省时的从头计算方法, 即显关联多参考组态相互作用方法(explicitly correlated multireference configuration interaction method, icMRCI-F12), 此方法已被成功应用于我们先前对S_2分子$X^3\Sigma^-$和$a^1\Delta$的光谱常数的高精度计算[23]中. 为了进一步提高数值的准确度, 我们还考虑了Davidson修正(+Q), 标量相对论效应, 和芯-价电子关联效应带来的影响. 此外, 基于计算得到的势能曲线, 通过求解一维核振-转运动Schrödinger方程, 我们还确定了这两个束缚态的光谱常数(其中包括绝热激发能T_e, 平衡核间距R_e, 振动常数ω_e, 非谐性振动常数$\omega_e\chi_e$, 平衡转动常数B_e, 振-转耦合常数α_e, 和解离能D_e). 最后, 根据MRCI-F12方法得到的SO分子的$X^3\Sigma^-$和$a^1\Delta$的PECs, 提供了它们较完整的振动能级结构信息和转动常数(B_ν, D_ν). 在接下来的几节中, 会分别给出理论方法和计算细节、结果和讨论以及最终的结论.

2 方法和计算细节

本文对SO分子两个最低的电子态$X^3\Sigma^-$和$a^1\Delta$的PECs进行了计算. 已知SO分子构型为$C_{\infty v}$, 由于MOLPRO[24]程序自身的限制, 所有计算必须在$C_{\infty v}$的子群C_{2v}中进行. 我们知道$C_{\infty v}$和C_{2v}群的不可约表示的对应关系分别为: Σ^+-A_1, $\Pi-B_1+B_2$, $\Delta-A_1+A_2$, Σ^--A_2. 在计算这两个电子态的PECs时, 我们选取一系列单点能量计算(计算的核间距区域和间隔分别为: R = 1.0—3.5 Å, ΔR = 0.05 Å; R = 4.0—6.0 Å, ΔR = 1.0 Å). 首先, 对每个单点进行Hartree-Fock (HF)自洽场计算, 在HF计算中, 我们采用了(1-7) σ^2(1-2)$\pi^4 3\pi^2$单组态Slater行列式描述SO的电子基态, 此处只考虑了自旋反平行电子的相关作用和平均库相关作用; 随后, 以HF方法产生的分子轨道作为初始轨道, 进行完全活性空间自洽场(CASSCF)[25,26]计算, 分别获得SO分子的基态$X^3\Sigma^-$和第一激发态$a^1\Delta$的波函数, 由于电子激发态和原子核间距较大处分子电子组态变得更复杂, CASSCF方法采用多电子组态线性组合表示分子的电子波函数, 能较好地描述电子的静力学相关作用; 最后, 进行显关联多参考组态相互作用方法(MRCI-F12)[27]计算电子动力学相关修正, 在此计算环节, 以CASSCF波函数与单、双电子激发到外轨道形成的波函数为展开基, 这样可以较好地描述电子的库仑相关效应. 在MRCI-F12方法中, 由于波函数展开中显式包含了两个电子的相对位移

的绝对值 $r_{ij} = |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|$ (其中 $\boldsymbol{r}_i$ 和 $\boldsymbol{r}_j$ 分别代表电子 i 和电子 j 的位置矢量), 因此大大地改善了计算的数值精度和稳定性, 并加速了计算的收敛性 [27]. 在CASSCF 计算过程中, 对于SO分子的CASSCF计算, 我们选取S原子的 $1s^2 2s^2 2p^6$ 和O原子的 $1s^2$ 轨道作为冻结轨道, 然而S原子的 $3s^2 3p^4$ 轨道和O原子的 $2s^2 2p^4$ 轨道作为活性空间轨道 (包括4个 a_1, 2个 b_1, 2个 b_2 为对称性的分子轨道作为活性空间轨道). 进一步地, 为了讨论内层电子相关效应的影响, 在MRCI-F12计算中, 我们将S原子的 $1s^2$ 轨道冻结, 由于S原子核对其强烈的库仑吸引, 我们不考虑其电子激发产生的关联效应, 而只考虑S原子的 $2s^2 2p^6$ 和O原子的 $1s^2$ 对应的芯分子轨道的单、双电子激发到外轨道产生的电子组态对芯轨道-芯轨道与芯轨道-价轨道电子关联的贡献, 为简便记, 统称芯-价电子关联. 在不考虑芯-价电子关联的计算中, 我们将不考虑芯分子轨道中的电子激发, 而只对轨道进行CASSCF优化. 在上述所有计算中, 为了考查芯-价电子关联的影响, 基组均采用cc-pCVQZ-F12 (CVQZ). 另外, 为保证体系具有大小一致性 (size-consistency), 加入了Davidson [28] (+Q) 修正, 估计了电子四重激发修正, 这样, 就保证了在无穷远分子的总能量等于单独计算S和O原子的能量之和; 利用MRCI方法 [29,30] 和非收缩的aug-cc-pVQZ基组 [31,32] 通过计算三阶Douglas-Kroll [33] 和Hess [34] 单电子积分获得标量相对论修正 (scalar relativistic effect, SR), 即包含了质量-速度项和Darwin项两种相对论效应项.

最后, 根据MRCI-F12(+Q)+CV+SR方法计算获得的 $X^3\Sigma^-$ 和 $a^1\Delta$ 态的PECs, 通过LEVEL [35] 程序拟合求解SO分子的径向Schrödinger方程, 得到这两个束缚态的光谱常数、振动能级和振动波函数.

3 结果和讨论

3.1 光谱常数

我们利用MRCI-F12(+Q)方法和CVQZ基组, 同时引入CV和SR效应 (MRCI-F12(+Q)/ CVQZ + CV + SR), 计算了SO分子基态 $X^3\Sigma^-$ 和第一激发态 $a^1\Delta$ 的PECs, 通过拟合得到的束缚态 $X^3\Sigma^-$ 和 $a^1\Delta$ 的光谱常数 (T_e, R_e, ω_e, $\omega_e\chi_e$, B_e, α_e, D_e) 列于表1中. 为了比较, 表1还给出了以前的理论 [19−22,39,40,42] 和实验 [36−38,41] 结果. 由表1可知, 由MRCI-F12(+Q)+CV+SR方法得到的大部分光谱常数与以往的实验 [36−38,41] 都符合得很好. 例如: 关于 $X^3\Sigma^-$ 态, 通过与实验值 [37,38] 比较可知, 本文给出的转动常数 B_e 和平衡核间距 R_e 的相对误差分别仅为0.004 cm^{-1} 和0.004 Å; 同时, 我们推算的 $X^3\Sigma^-$ 态的解离能 D_e 与实验 [37,38] 符合较好, 相对误差仅为0.08 eV (约1.5%); 与最新的实验值 [36] 相比, 本文给出的 $X^3\Sigma^-$ 态的振动常数 ω_e 和 $\omega_e\chi_e$ 的相对误差分别仅为6.634 (约0.6%) 和0.057 cm^{-1} (约0.9%), 非谐性常数 $\omega_e\chi_e$ 比最新的Yu和Bian [22] (采用MRCI(+Q)/CBS方法) 以及Borin和Ornellas [20,21] (采用MRCI/cc-pVXZ (X = Q, 5) 方法) 计算的理论结果更接近最近的实验值 [36] 6.377 cm^{-1}. 非谐性常数的改善也证明了当前计算的势能曲线在远离平衡位置处也较为精确, 这应归因于MRCI-F12方法对电子态的多组态性质和电子关联效应的精确描述. 另外, 对于 $a^1\Delta$ 态而言, 计算得到的光谱信息与实验值 [36,37,41] 也十分相符, 尤其是绝热激发能 T_e 和 ω_e 与实验 [36] 观测的结果十分一致, 仅相差约17 (0.3%) 和1 cm^{-1} (<0.1%); 同时, 和实验 [37,41] 的测量值相比, 本文计算的 $a^1\Delta$ 态的转动常数 B_e, 平衡核间距 R_e 和解离能 D_e 与实验值仅相差约0.006 cm^{-1} (约0.8%), 0.006 Å (0.4%) 和0.02 eV (约0.4%); 与实验 [36] 相比, 本文计算的 $a^1\Delta$ 态非谐性常数 $\omega_e\chi_e$ 的计算偏差仅为0.117 cm^{-1}(1.7%). 根据表1可见, 用MRCI-F12(+Q)+CV+SR/cc-pCVQZ-F12得到 $X^3\Sigma^-$ 态的谐性常数 ω_e, 非谐性常数 $\omega_e\chi_e$, 转动常数 B_e 以及平衡核间距 R_e 都已达到了Yu和Bian [22] 通过MRCI(+Q)/CBS的计算水平, 差别分别仅为7.2297, 0.1804, 0.0084 cm^{-1} 和0.0081 Å. 同时, 本文计算 $a^1\Delta$ 态的主要光谱参数都明显优于最近Yu和Bian [22] (采用MRCI(+Q)/aug-cc-pV5 Z) 的计算结果, 其中 T_e, ω_e, $\omega_e\chi_e$ 和 D_e 改善值分别约为38 (相对误差提高了0.7%), 5(0.4%), 0.12 cm^{-1} (1.5%) 和0.02 eV (约0.5%), 只有转动常数 B_e 和平衡核间距 R_e, 本文结果比Yu和Bian [22] 的计算值0.7162 cm^{-1} 和1.4860 Å略偏离了 0.0036 cm^{-1} (0.5%) 和0.003 Å (0.2%). 总的来看, 本文用MRCI-F12(+Q)+CV+SR/cc-pCVQZ-

F12给出的$a^1\Delta$态的光谱参数更精确也更符合实验观测值. 因此, 我们认为MRCI-F12方法求得的SO分子体系最低的两个电子态的光谱常数与实验结果都符合得很好, 计算的大部分光谱参数的精度已达到完全基CBS的水平, 甚至部分值比CBS的结果更加符合实验. 值得注意的是本文计算仅采用了QZ级别的高斯基组, 说明MRCI-F12方法在保障计算精度的同时较好地改善了计算的收敛性, 这主要得益于该方法中显式地包含了r_{ij}的短程Slater型函数[43]. 并且我们对$X^3\Sigma^-$和$a^1\Delta$态的MRCI-F12(+Q)/CVQZ计算是分别保证在约1454000和384000个组态函数基础上进行的. 因此, MRCI-F12方法是一种高效、精确的从头算方法.

表1 SO分子的基态$X^3\Sigma^-$和第一激发态$a^1\Delta$的光谱参数(通过MRCI-F12(+Q)方法计算, 采用的cc-pCVQZ-F12基组)

Table 1. Spectroscopic parameters of the ground-state $X^3\Sigma^-$ and first excited $a^1\Delta$ states of SO molecule estimated by MRCI-F12(+Q) method with cc-pCVQZ-F12 basis set.

State	Method	T_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e$/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	R_e/Å	D_e/eV
$X^3\Sigma^-$	MRCI-F12(+Q)+CV[a]+SR	0	1157.3297	6.3204	0.0058624	0.7252	1.4770	5.35
	实验[36]	0	1150.695(8)	6.377(3)				
	实验[37]	0	1149.2(2)	5.6(3)	0.005736(7)	0.7208171	1.481087	5.43
	实验[38]	0	1148.19	6.12	0.00574	0.72082	1.48108	5.43
	理论[22]	0	1150.1	6.14		0.7168	1.4851	5.446
	理论[21]	0	1153	5.77			1.481	
	理论[20]	0	1137	5.84			1.493	
	理论[39]	0	1127	6.06			1.498	
	理论[19]	0	1173.1	5.09			1.481	
	理论[40]	0	1200			0.703	1.499	
$a^1\Delta$	MRCI-F12(+Q)+CV+SR	5862.7127	1114.1237	6.7328	0.0061481	0.7162	1.4860	4.62
	实验[36]	5880.117(50)	1115.0676(7)	6.8495(5)				
	实验[37]	(6350)[b]				0.7103383	1.491971	
	实验[41]							4.64
	理论[22]	5936	1120.7	6.63		0.7081	1.4945	4.682
	理论[20]	5883	1099				1.502	
	理论[42]	6533	943				1.547	
	理论[40]	7140	1200			0.697	1.506	

注: 括号里的数值为实验的不确定度.

a) MRCI-F12(+Q)+CV计算考虑了O原子$n=1$和S原子$n=2$的壳层的芯-价电子关联计算; b) 不确定的数值.

3.2 振-转能级结构

基于MRCI-F12(+Q)/CVQZ+CV+SR计算得到的$X^3\Sigma^-$和$a^1\Delta$的PECs, 我们拟合出束缚态$X^3\Sigma^-$和$a^1\Delta$的势阱分别存有60和56个振动能级. 表2和表3中分别给出了它们的前20个振动能级G_ν ($\nu=0$—19, $J=0$)和转动常数(B_ν, D_ν)以及相应的实验观测值[12−14]. 参看表2, 对于$X^3\Sigma^-$态, 实验[13]只给出了$\nu=0$—12的振动能级和光谱常数, 经比较, 本文的振动能级结构与实验[13]符合较好, 相对偏差为4.0—76.1 cm^{-1} (相对误差$<0.7\%$), 同时$X^3\Sigma^-$态的转动常数B_ν和D_ν

的误差范围分别约为0.4%—0.6%和0.6%—3.3%. 同样, 如表3所列, 对于$a^1\Delta$态, 实验[13]只给出了$\nu = 0$—11的振动能级结构情况, 通过比较, 本文的G_ν ($\nu = 0$—11, $J = 0$)与实验值[13]符合很好, 相对误差值范围为8.4—11.7 cm^{-1} (0.06%—0.13%). 另外, 我们还考查了自旋-轨道耦合效应对基态$X^3\Sigma^-$的振动能级的影响, 结果发现此效应对振动能级的影响很小(仅在1—2 cm^{-1}的范围内), 因此, 本次计算未把SOC修正计及在内. 然而关于$a^1\Delta$态的光谱常数, 实验[12,14]仅报道了转动常数B_0和D_0的值. 根据表3可知, 我们计算的B_0和D_0值与实验[12,14]相符合, 其相对误差分别仅为约0.0028 (0.39%)和0.015 cm^{-1} (1.33%). 因此, 我们通过MRCI-F12(+Q)/CVQZ+CV+SR方法获得的这两个电子态的光谱常数和振动能级信息对今后的实验研究具有参考价值.

表2 SO分子的基态$X^3\Sigma^-$态的$\nu = 0$—19振动能级G_ν和转动光谱常数(B_ν D_ν)(其中转动量子数$J = 0$), 通过MRCI-F12(+Q)/CVQZ+CV+SR方法计算得出

Table 2. Vibrational energy levels G_ν and rotational spectroscopic constants (B_ν, D_ν) of the $X^3\Sigma^-$ state (where the rotational quantum number $J = 0$) estimated by MRCI-F12(+Q)/CVQZ+CV+SR method.

ν	G_ν/cm^{-1}			B_v/cm^{-1}			D_ν/10^6 cm^{-1}		
	本文结果	实验[13]	偏差	本文结果	实验[13]	偏差	本文结果	实验[13]	偏差
	577.8	573.8	4.0 (0.69%)	0.72220885	0.71794889	0.00425996 (0.59%)	1.1371	1.1296	0.0075 (0.66%)
1	1722.9	1711.7	11.2 (0.66%)	0.71631394	0.712213527	0.00410041 (0.58%)	1.1372	1.1279	0.0093 (0.82%)
2	2855.1	2837.0	18.1 (0.64%)	0.71044992	0.706494464	0.00395546 (0.56%)	1.1374	1.1262	0.0112 (0.99%)
3	3974.4	3949.7	24.7 (0.63%)	0.70461187	0.700792286	0.00381958 (0.55%)	1.1377	1.1245	0.0132 (1.17%)
4	5080.9	5049.9	31.0 (0.61%)	0.69880346	0.69510758	0.0369588 (0.53%)	1.1381	1.1228	0.0153 (1.36%)
5	6174.7	6137.6	37.1 (0.60%)	0.69301088	0.689440932	0.00356995 (0.52%)	1.1376	1.1211	0.0165 (1.47%)
6	7255.9	7212.8	43.1 (0.60%)	0.68724517	0.683792928	0.00345224 (0.50%)	1.1399	1.1194	0.0205 (1.83%)
7	8324.5	8275.6	48.9 (0.59%)	0.68150785	0.678164155	0.00334369 (0.49%)	1.1392	1.1177	0.0215 (1.92%)
8	9380.7	9326.1	54.6 (0.59%)	0.67577344	0.672555198	0.00321824 (0.48%)	1.1401	1.1160	0.0241 (2.16%)
9	10424.4	10364.3	60.1 (0.58%)	0.67005552	0.666966643	0.00308888 (0.46%)	1.1406	1.1143	0.0263 (2.36%)
10	11455.8	11390.2	65.6 (0.58%)	0.66435512	0.661399077	0.00295604 (0.45%)	1.1429	1.1126	0.0303 (2.72%)
11	12474.9	12403.9	71.0 (0.57%)	0.65866606	0.655853087	0.00281297 (0.43%)	1.1444	1.1109	0.0335 (3.02%)
12	13481.6	13405.5	76.1 (0.57%)	0.65299074	0.650329258	0.00266148 (0.41%)	1.1460	1.1092	0.0075 (3.32%)
13	14476.1			0.64731639			1.1478		
14	15458.4			0.64164519			1.1494		
15	16428.5			0.63597500			1.1521		
16	17386.3			0.63030112			1.1552		
17	18332.0			0.62462660			1.1587		
18	19265.4			0.61894637			1.1632		
19	20186.7			0.61325687			1.1678		

表 3 $a^1\Delta$ 态的振动能级结构 G_ν, 转动光谱常数 (B_ν, D_ν)(其中转动角动量量子数 $J = 0$), (通过 MRCI-F12(+Q)+CV+SR 方法计算得到)

Table 3. Vibrational energy levels G_ν and rotational spectroscopic constants (B_ν, D_ν) of the $a^1\Delta$ state (for rotational quantum number $J = 0$) estimated by MRCI-F12(+Q)/CVQZ+CV+SR method.

ν	G_ν/cm^{-1}			B_ν/cm^{-1}			$D_\nu/10^{-6}$ cm^{-1}		
	本文结果	实验 [13]	偏差	本文结果	实验 [12]	实验 [14]	本文结果	实验 [12]	实验 [14]
	6418.4	6426.8	8.4 (0.13%)	0.71314276	0.71033815(7)	0.71033746(37)	1.18389	1.16846(14)	1.1684(46)
1	7519.3	7528.2	8.9 (0.12%)	0.70695888			1.18490		
2	8606.6	8616.0	9.4 (0.11%)	0.70078166			1.18636		
3	9680.4	9690.2	9.8 (0.10%)	0.69462774			1.18904		
4	10740.6	10750.8	10.2 (0.09%)	0.68849835			1.19239		
5	11787.2	11797.9	10.7 (0.09%)	0.68238210			1.19415		
6	12820.4	12831.5	11.1 (0.09%)	0.67625238			1.19662		
7	13840.1	13851.5	11.4 (0.08%)	0.67013528			1.19955		
8	14846.4	14858.1	11.7 (0.08%)	0.66399351			1.20050		
9	15839.4	15851.1	11.7 (0.07%)	0.65784023			1.20335		
10	16819.1	16830.7	11.6 (0.07%)	0.65166898			1.20785		
11	17785.3	17796.7	11.4 (0.06%)	0.64549748			1.21382		
12	18738.1			0.63931743			1.22173		
13	19677.4			0.63313031			1.22983		
14	20603.1			0.62693105			1.23957		
15	21515.1			0.62070946			1.24988		
16	22413.2			0.61446504			1.26117		
17	23297.5			0.60818671			1.27394		
18	24167.8			0.60186840			1.28700		
19	25024.0			0.59550176			1.30119		

4 结 论

在本文中, 我们尝试引用一种新的小分子体系光谱常数的计算方案, 显关联多参考组态相互作用方法结合一些物理修正, 对 SO 分子最低的两个束缚电子态 $X^3\Sigma^-$ 和 $a^1\Delta$ 的势能曲线进行了研究. 并且基于计算的势能曲线拟合得到的光谱常数与先前的实验值和理论值都符合得很好. 我们计算的大部分光谱参数结果都显示 MRCI-F12 方法提高了传统 MRCI 方法基组的收敛性, 即只使用较小基组就可以达到完全基的计算精度水平. 同时, 我们也计算获得了这两个电子态的振动-转动能级信息, 计算精度在 0.1% 量级. 因此, 我们认为 MRCI-F12 方法非常适合用于简单分子体系势能面的计算、光谱常数的确定和振-转能级的获得, 同时也希望我们的计算研究能为今后的同类型分子的电子结构计算提供参考.

参考文献

[1] Wayne R P 2000 *Chemistry of the Atmospheres* (3rd Ed.) (Oxford: Oxford Science) p99

[2] Moses J I, Alen M, Gladstone G R 1995 *Geophys. Res. Lett.* **22** 1597

[3] Clyne M A A, Tennyson P H 1986 *J. Chem. Soc.* **82** 1315

[4] Cao D Z, Setser D W 1988 *J. Phys. Chem.* **92** 1169

[5] Clyne M A A, Liddy J P 1982 *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **78** 1127

[6] Miller H C, Yamasaki K, Smedley J E, Leone S R 1991 *Chem. Phys. Lett.* **181** 250
[7] Carrington B A, Levy D H, Miller T A 1966 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **293** 108
[8] Saito S 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 2544
[9] Barnes I, Becker K H, Fink E H 1979 *Chem. Phys. Lett.* **67** 310
[10] Bielefeld M, Elfers G, Fink E H, Kruse H, Wildt J, Winter R, Zabel F 1984 *J. Photochem.* **25** 419
[11] Burkholder J B, Lovejoy E R, Hammer P D, Howard C J 1987 *J. Mol. Spectrosc.* **124** 379
[12] Bogey M, Civiš S, Delcroix B, Demuynck C, Krupnov A F, Quiguer J, Tretyakov M Y, Walters A 1997 *J. Mol. Spectrosc.* **182** 85
[13] Speth R S, Braatz C, Tiemann E 1998 *J. Mol. Spectrosc.* **192** 69
[14] Setzer K D, Fink E H, Ramsay D A 1999 *J. Mol. Spectrosc.* **198** 163
[15] Dixon R N, Tasker P W, Balint-Kurti G G 1977 *Mol. Phys.* **34** 1455
[16] Swope W C, Lee Y P, Schaefer H F 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 3761
[17] Theodorakopoulos G, Peyerimhoff S D, Buenker R J 1981 *Chem. Phys. Lett.* **81** 413
[18] Klotz R, Marian C M, Reyerimhoff S D 1984 *Chem. Phys.* **89** 223
[19] Peterson K A, Woods R C 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 1876
[20] Borin A C, Ornellas F R 1999 *Chem. Phys.* **247** 351
[21] Borin A C, Ornellas F R 2000 *Chem. Phys. Lett.* **322** 149
[22] Yu L, Bian W S 2011 *J. Comput. Chem.* **32** 1577
[23] Wei C L, Zhang X M, Ding D J, Yan B 2016 *Chin. Phys. B* **25** 013102
[24] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, *et al.* 2012 MOLPRO, version 2012.1, a Package of *ab initio* Programs; http://www.Molpro.net[2016.4.1]
[25] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
[26] Werner H J, Knowles P J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **82** 5053
[27] Shiozaki T, Knizia G, Werner H J 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 034113
[28] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
[29] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
[30] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
[31] Dunning Jr T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
[32] Woon D E, Dunning Jr T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
[33] Douglas M, Kroll N M 1974 *Ann. Phys.* **82** 89
[34] Hess B A 1986 *Phys. Rev. A* **33** 3742
[35] Le Roy R J 2002 *LEVEL7.5: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels* (Waterloo: University of Waterloo) Chemical Physics Research Report CP-665
[36] Woon D E, Dunning Jr T H 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 8877
[37] Swope W C, Lee Y P, Schaefer H F 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 3761
[38] Fülscher M P, Jaszunski M, Roos B O, Kraemer W P 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 504
[39] Oyedepo G A, Wilson A K 2010 *J. Phys. Chem A* **114** 8806
[40] Huber K P, Herzberg G 1979 *Constants of Diatomic Molecules, Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. IV) (New York: Van Nostrand Reinhold) pp622–623
[41] Clyne M A A, McDermid I S 1979 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **75** 905
[42] Rosen B 1970 *International Tables of Selected Constants* (Oxford: Pergamon Press) p432
[43] Ten-no S 2004 *Chem. Phys. Lett.* **398** 56

Calculations on rovibrational spectra of two lowest electronic states in sulfur monoxide molecule by explicitly correlated approach*

Wei Chang-Li Liang Gui-Ying Liu Xiao-Ting Yan Pei-Yuan Yan Bing†

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

(Received 28 April 2016; revised manuscript received 15 June 2016)

Abstract

Accurate spectroscopic constants and rovibrational level information are of great importance in molecular physics and astrophysical field. In this work, a new computational scheme is presented to further improve the accuracy of spectroscopic constants, and the two lowest electronic states of sulfur monoxide molecule are investigated as a typical case study. High-level *ab initio* calculations are carried out to compute the potential energy curves (PECs) of the lowest bound states, the ground triplet states $X^3\Sigma_g^-$, and the first excited singlet states $a^1\Delta_g$ of SO molecule. The explicitly correlated multi-reference configuration interaction method (MRCI-F12) and cc-pCVQZ-F12 basis set are adopted in the electronic structure computations. The Davidson correction is taken into account to eliminate the size-consistency error. The core-valence (CV) electron correlations of the $n = 2$ shell of S atom and $n = 1$ shell of O atom are estimated by the MRCI-F12 method, whereas only the 1 s orbital of S atom is excluded in the CV calculations. Moreover, we introduce the scalar relativistic effect into our study by utilizing the second-order Douglas-Kroll and Hess (DKH) one-electron integrals by the MRCI method through combining with the uncontracted cc-pCVQZ-F12 basis set. On the basis of the PECs of the SO dimer, the spectroscopic constants (T_e, R_e, ω_e, $\omega_e\chi_e$, B_e, α_e and D_e) of the two electronic states are determined by solving the one-dimensional nuclear rovibrational Schrödinger equations. Our spectroscopic constants are found to be in excellent agreement with previous experimental and theoretical values. Furthermore, the detailed information about the vibrational energy levels and rotation spectroscopic constants (B_ν, D_ν) of the two states is also presented with a deviation of 0.1% order of magnitude from the available experimental results. Our present computational work is valuable for future experimental studies on the rovibrational energy levels for the SO molecule and also indicates that the MRCI-F12 approach is cheap and accurate and expected to have wide applications in the PECs of other small molecular systems.

Keywords: SO molecule, explicitly correlated multi-reference configuration interaction method (MRCI-F12), spectroscopic constant

PACS: 31.15.A–, 31.15.vn, 31.50.Bc, 31.50.Df **DOI:** 10.7498/aps.65.163101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grand No. 11574114) and the Natural Science Foundation of Jilin Province, China(Grand No. 20150101003JC).

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