

多参考组态相互作用方法计算研究 XO^n ($X = S, Cl$; $n = 0, \pm 1$) 的解析势能函数和光谱常数*

钱 琪 杨传路[†] 高 峰 张晓燕

(鲁东大学物理与电子工程学院, 烟台 264025)

(2006 年 11 月 18 日收到; 2007 年 3 月 19 日收到修改稿)

采用从头计算的多参考组态相互作用方法和含扩散基的 3 个基组 aug-cc-PVXZ ($X = D, T, Q$) 计算了 SO 和 ClO 分子及其分子离子的势能曲线, 确定了平衡几何结构、离解能, 并采用 Feller 拟合递推方法得到了基函数为无穷大计算水平值. 确定了 SO^-, ClO^+, ClO^- 分子离子的基态. 通过 Murrell-Sorbie 势能函数和最小二乘法拟合得到解析势能函数. 基于所得的势能函数, 通过解核运动的薛定谔方程得到振动能级, 精确计算了相应的光谱常数, 并与现有的理论值和实验值进行了比较.

关键词: 多参考组态相互作用, 势能曲线, 解析势能函数, 光谱常数

PACC: 3120A, 3420, 3150

1. 引 言

近来物理化学方面有很多关于半透明分子云及星际介质中小双原子分子如 SO, ClO, CS, SiO, SiS, SiN 形成和检测的研究^[1-3]. 其中 SO 分子对金星^[4]、地球^[5]及星际云层^[6]的大气层中 SO_2 或 OCS 的光离解起着重要作用. SO 分子是还原性硫化物氧化过程中非常重要的反应中间体, 与星体化学密切相关. 而 ClO 分子引起人们广泛关注是由于氯的氧化物和过氧化物在上部大气化学中的重要性, 尤其是作为氯感光分解臭氧的中间产物或先驱配位化合物. ClO 为卤素氧化物 ClO_x 循环的中心, 而 ClO_x 循环对同温层的臭氧平衡具有破坏作用, 故总的认为 ClO 分子对极地臭氧量的减少起关键作用^[7]. 如果准确知道这些分子基态和激发态的分子特性, 就很容易在星际物质中检测到这些分子的存在. 到目前为止, 实验上已对这些分子的光谱进行了研究. 如文献 [8-10] 对它们进行了光谱分析, Duignan 和 Hudgens^[11] 做了多电子电离谱分析, Field 和 Bergman^[12] 进行了微波频率谱分析, 但是理论方面的工作仍很有限. Midda 和 Das^[13] 运用密度泛函理论

B3LYP 方法通过 6-311++G(2df, 2pd), 6-311++G(3df, 3pd), cc-PVDZ 和 aug-cc-PVTZ 几个不同基组对这些分子进行了计算, 但仅计算了平衡位置和谐振频率、亲和势及离解能等相关分子特性, 未涉及 SO 和 ClO 分子的势能曲线, 没有得出势能函数的解析表达式, 也未针对其离子进行相应的研究计算. 颜世海等^[14] 用 6 种密度泛函方法 (BSLYP, BLYP, B3P86, BP86, B3LYP, LSDA) 在几种基组水平上 (其中最大为 6-311+G(3df)) 优化了 ClO 的平衡结构, 同时计算了离解能, 但未给出分子的势能曲线和相应光谱结构及振动能级. 邹太和等^[15] 用 B3LYP/aug-cc-PVTZ 方法计算了 ClO 分子基态的势能曲线, 分子平衡位置和离解能, 并拟合了解析表达式, 但由于计算水平不高, 所用势能函数简单, 拟合精度太低, 所计算的光谱常数值与实验值有较大的差异, 同时也未计算分子的相应振动能级.

对于 SO 和 ClO 分子的 +1 价和 -1 价离子, 除了 SO^+ 之外其他离子的实验研究报道都非常少. 有些分子离子甚至其基态的对称性都不清楚. 为了从理论上确定 SO 和 ClO 分子及其离子的特性, 提供能够用于动力学计算的可靠相互作用势, 我们利用多参考组态相互作用 (MRCI) 方法和大基函数组结合

* 国家自然科学基金 (批准号: 30674114) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yangchuanlu@263.net

Feller 拟合消除基函数影响的方法(MRCI/CBS 方法) 计算了 SO 和 ClO 分子及其离子的势能曲线, 并用 Murrell-Sorbie 函数拟合了高精度的解析势能函数, 通过比较所得的势能曲线确定了他们的基态. 基于所得的势能函数, 通过解核运动的薛定谔方程系统地计算了 SO 和 ClO 分子及其离子基态的振动能级和光谱常数. 同时将计算出的光谱常数与其他目前已知的一些理论值和实验数据进行了比较. 本文的工作也可为理论上更全面地研究 SO 和 ClO 分子提供有用的信息.

2. 计算方法

单参考组态方法较容易实现、计算量小, 但计算精度不够, 特别是对势能曲线等相关能比较重要的计算中, 单参考组态方法一般得不到满意结果, 完全组态方法虽能够用一些较小的基函数精确地解薛定谔方程, 但若处理的体系包含较多电子, 计算量很大以致难以实现^[16]. 而 MRCI 方法是一种系统的从头计算方法, 被认为是目前处理相关能的最好的方法^[17], 而且计算势能曲线(面)的效果非常好. 采用 MRCI 方法, 可以解决在某些区域不收敛的问题, 容易得到光滑的势能曲线. 整个计算过程中, 我们采用了 MRCI^[18,19]方法和含扩散基的 3 个基组 aug-cc-pVXZ ($X = D, T, Q$) 计算了 SO 和 ClO 分子及其离子的势能曲线. 为了消除基函数引起的误差, 在单独分别计算出 3 个基组的曲线后, 用 Feller 方法^[20]进行递推拟合得到基函数为无穷大的势能曲线, 得到的势能曲线比单独用一个基组计算的曲线更光滑, 结果也更准确. 通过对 SO 和 ClO 分子不同电子态势能曲线的计算, 进一步证实了 SO 和 ClO 分子的基态分别为 ${}^3\Sigma^-$ 和 ${}^2\Pi$. 其中每条曲线计算了 120 点, 在原子间距离较小时变化步长为 0.05 nm, 较大区域为 0.1 nm, 从中得出了 SO 和 ClO 分子基态的平衡键长、离解能、亲和势、振动能级和光谱常数等量. 运用同样的方法, 针对 SO^+ , SO^- , ClO^+ , ClO^- 分子离子计算了其 Σ 态和 Π 态的势能曲线. 我们主要考虑 Σ 和 Π 对称性不同自旋态, 对每一个态采用一个总的占据轨道, 这样所有计算的能量值可以进行比较, 从而确定相应分子离子的基态. 从头计算均采用 Molpro2002.6^[21]程序在我们的 Dawning-4000A^[22]型超级计算机上完成. 在计算出该体系势能曲线基础上, 进一步对解析势能函数进行拟合^[23-27], 由

Murrell-Sorbie 函数^[28]和最小二乘法拟合得出了解析势能函数. 为了获得更好的拟合结果, 我们通过分析拟合误差来选取 Murrell-Sorbie 函数的多项式展开项, 并运用势能函数和光谱常数之间的关联方程导出了基态的光谱常数. 基于计算出的势能曲线, 通过解核运动的薛定谔方程得出了基态的振动能级, 这部分计算由 LEVEL7.5^[29]实现.

3. 解析势能函数及光谱常数

为了拟合得出双原子分子的解析势能函数, 已提出了大量的函数^[30]. 其中, Murrell-Sorbie 函数被认为是最好的解析势能函数形式之一, 不但吸引支和排斥支均比 Hulburt-Hirschfelder 函数理想, 而且与实验光谱数据符合得很好. 因此, Murrell-Sorbie 函数被广泛地用于推导多体项展式理论的原子分子势能函数^[30-37]. 这样得到的多原子分子势能函数已大量地用于决定系统的光谱数据以及低能散射和动力学数据. 精确计算中性分子和许多分子离子间的相互作用势能. Murrell-Sorbie 函数也被用于许多分子解析势能函数的拟合^[31-36], 其解析势能函数的一般形式为^[30]

$$V(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right) \exp(-a_1 \rho), \quad (1)$$

式中 $\rho = R - R_e$, R 为核间距, R_e 为平衡核间距, D_e 为离解能, 参数 a_i 和 D_e 由拟合得出. 对于一般的情况, R_e 在拟合过程中是固定的参数. 然而为了得到更理想的拟合结果, 我们也将 R_e 作为拟合参数. 对于(1)式中的 n , 根据我们的经验, 多项式的项数可以影响拟合的效果, 所以对于不同的分子, n 的值是不同的. 在某些分子计算中, 当 $n = 3$ 或 4 时, 可以得到比较理想的结果. 对于 SO 和 ClO 分子及其离子, 我们做了大量的拟合工作, 发现 $n = 9$ 时可以得到更好的拟合结果. 采用的 Murrell-Sorbie 函数形式为

$$V(\rho) = -D_e \left(1 + a_1 \rho^1 + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + a_4 \rho^4 + a_5 \rho^5 + a_6 \rho^6 + a_7 \rho^7 + a_8 \rho^8 + a_9 \rho^9 \right) \times \exp(-a_1 \rho). \quad (2)$$

由 Murrell-Sorbie 函数中的参数可计算出各阶力常数

$$f_2 = D_e (a_1^2 - 2a_2), \quad (3)$$

$$f_3 = 6D_e \left(a_1 a_2 - a_3 - \frac{a_1^3}{3} \right), \quad (4)$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3 - 24a_4). \quad (5)$$

这里 f_2 , f_3 和 f_4 分别为二阶、三阶和四阶力常数.

由此我们可以计算光谱常数 B_e , ω_e , $\omega_e\chi_e$ 和 α_e ,

$$B_e = \frac{h}{8\pi c\mu R_e^2}, \quad (6)$$

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 mc^2}}, \quad (7)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(\frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right), \quad (8)$$

$$\omega_e\chi_e = \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e\alpha_e}{6B_e^2} \right) \right], \quad (9)$$

式中 μ 为折合质量, c 为真空中的光速, ω_e 和 $\omega_e\chi_e$ 分别为谐振频率和非谐振频率, B_e 和 α_e 分别为刚性转动因子和非刚性转动因子, D_e 为离解能.

4. 结果及讨论

对 SO 和 ClO 分子, 实验上已经确定了它们的基态分别为 $^3\Sigma^-$ 和 $^2\Pi$. 朱华等^[38] 已用 MRCI 方法确定了 SO 分子的基态为 $^3\Sigma^-$, 邹太和等^[15] 也用 B3LYP 方法和 aug-cc-PVTZ 基组计算并确定了 ClO 分子的基态为 $^2\Pi$. 本文采用 MRCI/CBS 计算方法计算了 SO 和 ClO 分子势能曲线. 通过比较所得的势能曲线, 本文的计算进一步证实了 SO 分子基态为 $^3\Sigma^-$, ClO 分子基态为 $^2\Pi$. 图 1 和图 2 给出了 SO 和 ClO 分子基态的从头计算及拟合得到的势能曲线, 图中显示出从头计算点与解析势能函数拟合结果相符.

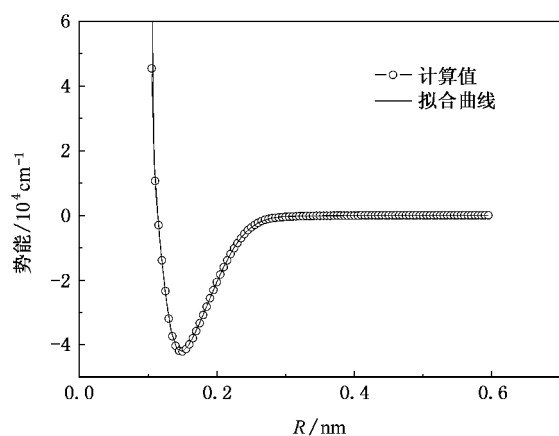


图 1 SO 分子基态势能曲线

在表 1 中, 将 MRCI/CBS 水平计算得到的 SO 和 ClO 分子基态平衡核间距与文献 [13—15] 的计算结果以及文献 [8, 9] 测得的实验值进行了比较, 从中可

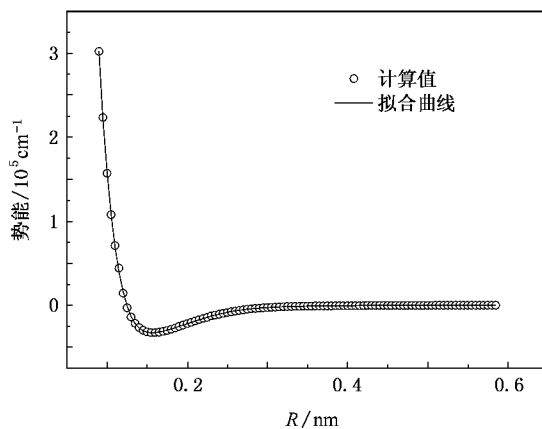


图 2 ClO 分子基态势能曲线

看到本文的理论计算值与实验值符合很好. 对于 SO 分子, 从表 1 中不难看出 MRCI/CBS 方法计算所得结果比单独采用 aug-cc-PVDZ, aug-cc-PVTZ, aug-cc-PVQZ 任意一个基组计算得到的结果都更为理想, 与实验值仅相差 0.00002 nm. 这说明采用 CBS 消除基函数误差是可靠而且必要的. 该计算值也比文献 [13] 运用 B3LYP/cc-PVDZ 水平计算的结果更接近实验值. 而对于 ClO 分子, 与 Midda 等^[13] 理论计算值以及文献 [14, 15] 的计算结果相比, MRCI/CBS 计算得到的核间距值 (0.1563 nm) 更接近实验值 (0.1569 nm). MRCI/CBS 理论计算的 SO 分子频率值为 1149.97 cm^{-1} , 也非常接近实验值 (1149 cm^{-1}). 同时, 与 Midda 等^[13] 计算 ClO 分子的 D_e 值 (2.7271683 eV) 及邹太和等^[15] 计算结果 (2.8008872 eV) 相比, 本文的计算值 2.6243953 eV 更接近实验值 2.6538829 eV . 以上所述充分说明 MRCI/CBS 比密度泛函方法计算所得结果更为准确.

利用 (2) 式的 Murrell-Sorbie 函数形式及最小二乘法拟合得到 SO 和 ClO 分子基态解析势能函数表达式各参数值, 并运用势能函数和光谱常数之间的关联方程计算得到 SO 和 ClO 分子基态的光谱常数, 分别列于表 2 和表 3 中. 从表 3 中可看到, 不论是 SO 分子还是 ClO 分子, MRCI/CBS 计算得到的 ω_e , $\omega_e\chi_e$, B_e , α_e 值都与实验值符合很好. 通过解核运动的薛定谔方程可得到 SO 和 ClO 分子的振动能级, 见表 4. 限于篇幅, 文中只列出计算得到的 30 多个振动能级中的前 10 个. 总之, MRCI/CBS 能够给出与实验值相符的平衡位置、离解能等参数值, 这充分说明了 MRCI/CBS 计算水平的准确可靠.

表 1 SO 和 ClO 分子基态平衡核间距、谐振频率、离解能和电子亲和势

		BS1	BS2	BS3	CBS	文献 13]	文献 14]	文献 15]	实验值
SO	R_e/nm	0.14999	0.14981	0.14889	0.14809	0.1499			0.14811 ^[8]
	ω_e/cm^{-1}	1132.51	1133.95	1166.89	1149.97	1146			1149 ^[9]
	D_e/eV	4.9023005	4.9300645	5.0796707	5.2323123	5.2830483			5.238383 ^[39]
	亲和势/eV	1.0108172	0.7766510	0.9258235	1.0762970	1.2280713			
ClO	R_e/nm	0.16451	0.16015	0.15815	0.1563	0.1590	0.15756	0.15904	0.1569 ^[9]
	ω_e/cm^{-1}	770.36	751.80	816.056	828.305	852	861.83	891.375	853 ^[11]
	D_e/eV	2.0307408	2.3646444	2.5784294	2.6243953	2.7271683		2.8008872	2.6538829 ^[39]
	亲和势/eV	3.2809278	2.9426878	2.6499801	2.1430538	2.2735798			2.2766152 ^[40]

注 : 1) BS1, BS2 和 BS3 分别代表 aug-cc-PVDZ, aug-cc-PVTZ, aug-cc-PVQZ; CBS 代表 aug-cc-PVDZ, aug-cc-PVTZ 和 aug-cc-PVQZ 递推拟合基函数。

2) 文献 13, 14 有多个计算水平值 表中列出的是最优值。

表 2 SO 和 ClO 分子及其离子基态 Murrell-Sorbie 函数参数

	SO	ClO	SO ⁺	SO ⁻	ClO ⁺	ClO ⁻
R_e/nm	0.148087	0.15629	0.142533	0.157067	0.148244	0.169719
D_e/eV	5.230109	2.6243928	5.415709	4.1536999	5.3070686	3.0355483
$a_1/10^{-2}\text{nm}$	4.21858	5.78119	5.42392	3.94971	1.92386	2.27593
$a_2/10^{-4}\text{nm}$	3.78925	11.42398	8.61035	3.82107	-2.28888	-0.8945
$a_3/10^{-6}\text{nm}$	2.46394	12.06744	7.93968	2.32413	2.04306	1.10863
$a_4/10^{-8}\text{nm}$	1.5669	3.35297	2.39573	0.74598	-2.82319	-0.01786
$a_5/10^{-10}\text{nm}$	-6.6843	-7.87688	-14.79535	1.19723	2.37039	-0.94526
$a_6/10^{-12}\text{nm}$	-12.01153	-2.46262	-11.80239	-3.82056	-1.06746	-0.71833
$a_7/10^{-14}\text{nm}$	18.99518	9.68716	36.16824	2.61297	0.26274	1.29051
$a_8/10^{-16}\text{nm}$	-7.95218	-3.18558	-19.28599	-0.55063	-0.0336	-0.49346
$a_9/10^{-18}\text{nm}$	1.05673	0.65457	3.07966	0.04778	0.00175	0.0581

表 3 SO 和 ClO 分子及其离子基态光谱数据

	SO	ClO	SO ⁺	SO ⁻	ClO ⁺	ClO ⁻
ω_e/cm^{-1}	1149.97	828.305	1297.34	917.724	1041.05	997.21
	1149.2 ^[41]	853 ^[41]	1310 ^[41]			
		891.375 ^[15]				
$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	8.2046	4.5958	7.9534	5.9101	5.9835	3.6971
	5.6 ^[41]	5.5 ^[41]				
		6.408 ^[15]				
B_e/cm^{-1}	0.72023	0.62604	0.77746	0.64023	0.69583	0.53083
	0.7208171 ^[41]	0.62344 ^[41]				
		0.604 ^[15]				
$\alpha_e/10^{-3}\text{cm}^{-1}$	6.49024	5.92037	6.63055	5.54045	6.02355	3.89349
	5.736 ^[41]	5.8 ^[41]				
		4.875 ^[15]				
D_e/eV	5.230109	2.62439	5.41571	4.15371	5.30707	3.03555
	5.238378 ^[41]	2.65388 ^[41]				
		2.80081 ^[15]				
R_e/nm	0.148087	0.15629	0.142533	0.157067	0.148244	0.169719
	0.1481087 ^[41]	0.156963 ^[41]	0.142 ^[41]			
		0.15904 ^[15]				

注 : 文献 15 为理论计算值 文献 41 为实验值。

运用与中性分子同样的计算方法,我们研究了 SO^+ , SO^- , ClO^+ , ClO^- 分子离子. 首先是确定它们的基态. 图 3—图 6 给出了针对 SO^+ , SO^- , ClO^+ , ClO^- 基态计算得到的势能曲线. 本文主要考虑 Σ 和 Π 对称性的不同自旋态,对每一个态采用一个总的占据轨道,这样所有计算的能量值可以进行比较,从而确定基态. 从图 3 可以看出, ${}^2\Pi$ 态能量明显比其他态低,是 SO^+ 的基态,实验上^[41]也确定 SO^+ 的基态为 ${}^2\Pi$ 态. 对于其他的分子离子,我们也作了类似的计算. 对于 SO^- ,从图 4 可以看出 ${}^2\Pi$ 态的能量最低,而且离解极限比其他态都要低一些. 从图 5 和图 6 可以发现, ClO^+ 和 ClO^- 的基态分别为 ${}^3\Sigma^-$ 和 ${}^1\Sigma^-$. 图 5 中计算所得各态的离解极限虽都比较接近,但在平衡核间距位置附近能清楚地看到 ${}^3\Sigma^-$ 态比其他各态的能量都要低. 从图 6 中通过平衡位置能量值的比较可以看出 ${}^1\Sigma^+$ 态的值最低.

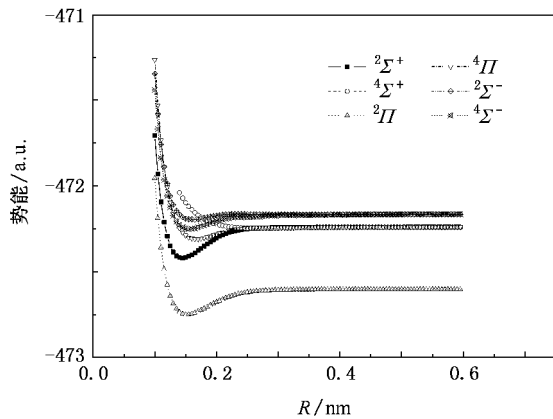
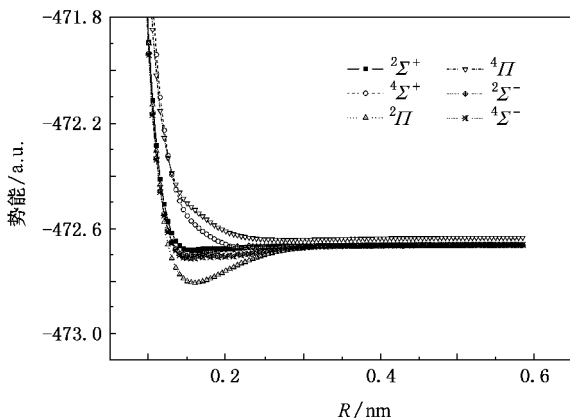
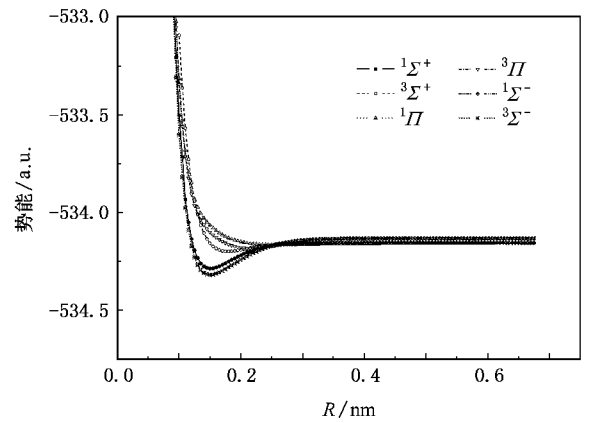
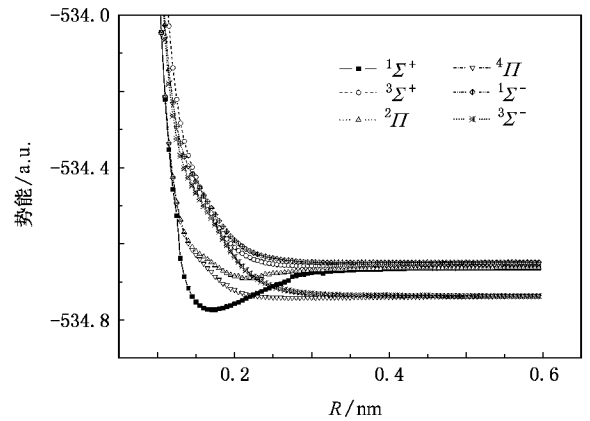
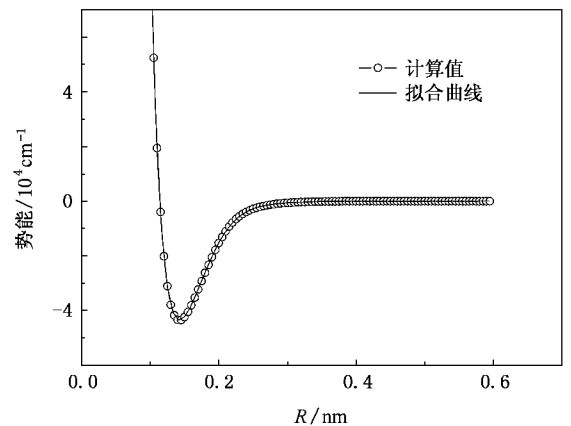
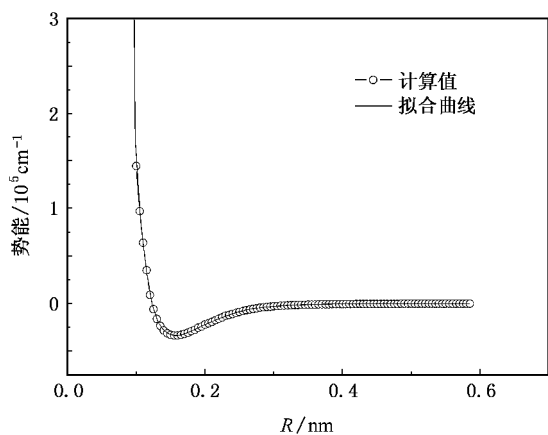
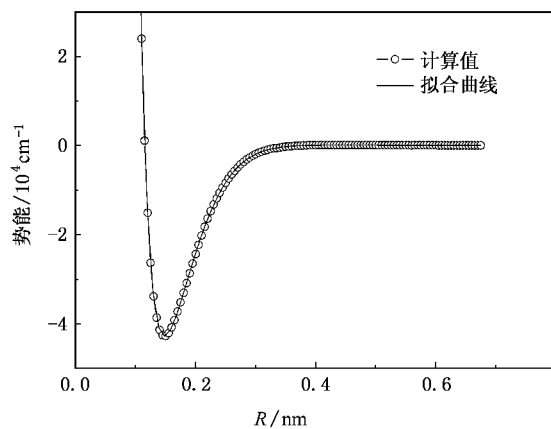
图 3 SO^+ Σ 态和 Π 态势能曲线图 4 SO^- Σ 态和 Π 态势能曲线图 5 ClO^+ Σ 态和 Π 态势能曲线图 6 ClO^- Σ 态和 Π 态势能曲线图 7 SO^+ 基态势能曲线

图 7—图 10 分别给出了由 MRCI/CBS 计算水平

得到的 SO^+ , SO^- , ClO^+ , ClO^- 基态从头计算与解析函数拟合结果得到的势能曲线,直观展示了从头计算结果和解析函数拟合结果相符的全局情况. 由表 3 可知, MRCI/CBS 计算 SO^+ 的平衡位置值为

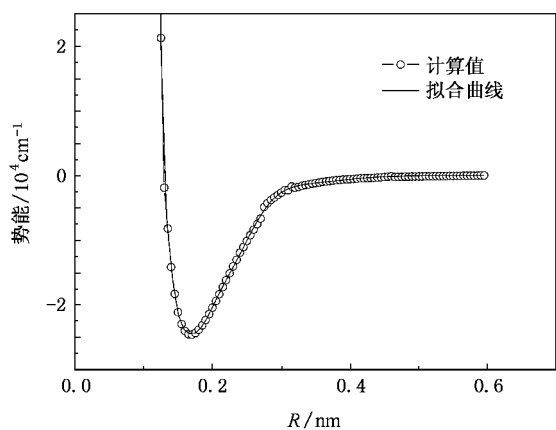
图 8 SO^- 基态势能曲线图 9 ClO^+ 基态势能曲线

0.142533 nm, 实验值为 0.142 nm; MRCI/CBS 计算的谐振频率 ω_e 值为 1297.34 cm^{-1} , 与实验值 1310 cm^{-1} 很接近. 这说明我们从头计算的结果与实验值符合得非常好. SO^+ , SO^- , ClO^+ , ClO^- 基态振动能级见

表 4. 由 Murrell-Sorbie 函数和最小二乘法拟合得出的解析势能函数可用于进一步的相关研究, 例如优化稳定的团簇以及拟合多原子的解析势能函数以进行动力学计算.

表 4 SO 和 ClO 分子及分子离子基态振动能级 (单位为 cm^{-1})

ν	SO	ClO	SO^+	SO^-	ClO^+	ClO^-
1	2776.6174	1741.0299	3158.3848	2017.2085	2477.0472	1100.6582
2	5070.9467	3222.0218	5712.4446	3727.4473	4524.0856	2160.926
3	7102.0847	4548.8895	7928.8579	5262.2745	6334.7667	3173.0558
4	8953.9851	5762.468	9909.6869	6673.2475	7983.6365	4134.3975
5	10669.9536	6883.9894	11707.5708	7987.7094	9509.4932	5045.2949
6	12275.8876	7926.2756	13354.0612	9222.5468	10935.864	5908.2977
7	13788.7077	8897.7988	14869.8869	10389.2013	12278.4224	6727.6303
8	15220.1268	9804.4987	16269.5322	11495.9206	13548.2989	7508.6008
9	16578.5776	10650.7107	17563.5718	12548.9179	14753.7727	8256.9164
10	17870.2965	11439.6884	18759.9809	13553.028	15901.221	8978.0315

图 10 ClO^- 基态势能曲线

5. 结 论

本文计算了 SO 和 ClO 中性分子基态的平衡核间距、谐振频率、离解能、亲和势和势能曲线. 结果表明在 MRCI 方法的基础上, 用 CBS 计算水平的结果比用 aug-cc-PVDZ, aug-cc-PVTZ, aug-cc-PVQZ 任意一个基组计算得到的结果都更为精确, 更接近实验值. 这说明 MRCI 方法的准确、CBS 处理的可靠及必要性. 采用 MRCI/CBS 计算水平对 SO^+ , SO^- , ClO^+ , ClO^- 分子离子进行了研究, 获得了高精度的势能曲线, 同时确定了 SO^+ , SO^- , ClO^+ , ClO^- 的基态. 采用 Murrell-Sorbie 函数及最小二乘法拟合从头计算结果

得到了解析势能函数. 同时也计算出 SO 和 ClO 分子及其离子的光谱常数和振动能级, 其中 SO^- , ClO^+ , ClO^- 离子的基态电子态对称性和各态的振动

能级尚没有实验结果和理论计算结果可对比. 希望今后能有更多的研究工作报道, 进一步证实得到的计算结果, 以促进对这些分子及离子性质的全面认识.

- [1] Turner B E , Chan K W , Green S , Lubowich D A 1992 *Astrophys. J.* **398** 114
- [2] Turner B E 1996 *Astrophys. J.* **468** 694
- [3] Turner B E 1998 *Astrophys. J.* **495** 804
- [4] Yung Y L , Demore W B 1982 *Icarus* . **51** 199
- [5] Brasseur G P , Solomon S 1986 *Aeronomy of Middle Atom Sphere* (Dordrecht :Reidel)
- [6] Neufeld D A , Dalgarno A 1984 *Astrophys. J.* **340** 869
- [7] Rowland F C , Molina M J 1975 *Rev. Geophys. Space Phys.* **13** 1
- [8] Herzberg G 1950 *Mol. Spectra Mol. Struct. :Spectra Diat. Mol.* **1** 118
- [9] Huber K P , Herzberg G 1979 *Constants of Diatomic Molecules* (New York : Reinhold)
- [10] Maki A G , Lovas F G , Lovas F G , Olson W B 1982 *J. Mol. Spectros.* **92** 410
- [11] Duignan M T , Hudgens J W 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 4426
- [12] Field R W , Bergman T H 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 2936
- [13] Midda S , Das A K 2003 *Euro. Phys. J.* **27** 109
- [14] Yan S H , Bu Y X , Han K L 2002 *Acta Chem. Sin.* **60** 986 (in Chinese) [颜世海、步宇翔、韩克利 2002 化学学报 **60** 986]
- [15] Zou T H , Liu L 2005 *J. Yibin Univ.* **12** 53 (in Chinese) [邹太和、刘 亮 2005 宜宾学院学报 **12** 53]
- [16] Gao F , Yang C L , Zhang X Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 769 (in Chinese) [高 峰、杨传路、张晓燕 2007 物理学报 **56** 769]
- [17] Yang C L , Huang Y J , Zhang F S 2004 *Chin. J. At. Mol. Phys.* **21** 315 (in Chinese) [杨传路、黄珏 、张福生 2004 原子与分子物理学报 **21** 315]
- [18] Werner H J , Knowles P 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [19] Knowles P , Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [20] Feller D J 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 6104
- [21] Werner H J , Knowles P J , Amos R D *et al* 2002 *MOLPRO* (Birmingham : University of Stüttgart , University of Birmingham)
- [22] Yang C L , Zhang Z H , Ren T Q 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 6656
- [23] Zhang X Y , Yang C L , Gao F , Ren T Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 1981
- [24] Shi D H , Sun J F , Yang X D , Zhu Z L , Liu Y F 2005 *Chin. Phys.* **14** 1566
- [25] Wang F H , Yang C L , Zhu Z H , Jing F Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 317
- [26] Luo D L , Meng D Q , Zhu Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2438 (in Chinese) [罗德礼、蒙大桥、朱正和 2003 物理学报 **52** 2438]
- [27] Gao F , Yang C L , Ren T Q 2006 *J. Mol. Struct. : Theochem.* **758** 81
- [28] Murrell J N , Sorbe K S 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **2** 1552
- [29] Le Roy R J 2002 *University of Waterloo Chemical Physics Research Report* CP-665
- [30] Zhu Z H , Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy Function* (Beijing : Science Press) (in Chinese) [朱正和、俞华根 1997 分子结构与势能函数(北京 科学出版社)]
- [31] Yang C L , Zhu Z H , Wang R , Liu X Y 2001 *J. Mol. Struct. : Theochem.* **548** 47
- [32] Yang C L , Zhu Z H , Wang R 2001 *Chin. J. At. Mol. Phys.* **18** 355 (in Chinese) [杨传路、朱正和、王 睿 2001 原子与分子物理学报 **18** 355]
- [33] Liu Y F , Xu H J , Wu Y N , Sun J F , Cong S L , Han K L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1749 (in Chinese) [刘玉芳、徐后菊、吴言宁、孙金锋、从书林、韩克利 2004 物理学报 **53** 1749]
- [34] Yang C L , Zhang X , Han K L 2004 *J. Mol. Struct. : Theochem.* **678** 183
- [35] Fan X W , Geng Z Y , Zhang Y S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5614 (in Chinese) [樊晓伟、耿振铤、张岩松 2005 物理学报 **54** 5614]
- [36] Yang C L , Zhang Z H , Ren T Q 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 6656
- [37] Ren T Q , Ding S L , Yang C L 2005 *J. Mol. Struct. : Theochem.* **728** 159
- [38] Zhu H , Xie D Q , Yan G S 1999 *Chem. J. Chin. Univ.* **20** 1910 (in Chinese) [朱 华、谢代前、鄢国森 1999 高等学校化学学报 **20** 1910]
- [39] Curtiss L A , Raghavachari K , Trucks G W , Pople J A 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 7221
- [40] Gilles M K , Polar M L , Lineberger W C 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 8012
- [41] Huber K P , Herzberg G 2001 *Constants of Diatomic Molecules* (Gaithersburg : National Institute of Standards and Technology) p20899

Multi-reference configuration interaction study on analytical potential energy function and spectroscopic constants of XO^n ($X = S, Cl ; n = 0, \pm 1$)^{*}

Qian Qi Yang Chuan-Lu[†] Gao Feng Zhang Xiao-Yan

(College of Physics and Electronic Engineering , Ludong University , Yantai 264025 , China)

(Received 18 November 2006 ; revised manuscript received 19 March 2007)

Abstract

The potential energy curves for the ground state of SO and ClO molecules as well as their corresponding molecular ions have been computed using the multi-reference configuration interaction (MRCI) method with aug-cc-PVXZ ($X = D, T, Q$) basis sets. The MRCI energies are extrapolated to the complete basis sets limit with Feller's method. The equilibrium geometries and disassociation energies also have been determined. The analytical potential energy functions of these states have been fitted using Murrell-Sorbie function and least square fitting method. Based on the analytical potential energy functions, the vibrational levels have been determined by solving Schrödinger equation of nuclear motion, and corresponding spectroscopic constants accurately calculated respectively. The present values for the spectroscopic constants of each state are compared with the other theoretical and the experimental values currently available.

Keywords: multi-reference configuration interaction, potential energy curves, analytical potential energy functions, spectroscopic parameters

PACC: 3120A, 3420, 3150

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674114).

[†] Corresponding author. E-mail : yangchuanlu@263.net