

MRCI 方法研究 $\text{CSe}(X^1\Sigma^+)$ 自由基的光谱常数和分子常数*

刘 慧¹⁾ 施德恒^{1)†} 孙金锋²⁾ 朱遵略²⁾

1) (信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

2) (河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2010年8月23日收到; 2010年9月18日收到修改稿)

采用内收缩多参考组态相互作用方法在 0.08—2.5 nm 的核间距范围内计算了 $\text{CSe}(X^1\Sigma^+)$ 自由基的势能曲线. 为确保势能曲线的计算精度, C 原子使用较大的相关一致基 aug-cc-pV5Z, Se 原子使用最大的相对论赝势基 aug-cc-pV5Z-pp. 对 $\text{CSe}(X^1\Sigma^+)$ 自由基的势能曲线进行了拟合, 并进行了同位素识别, 得到了该自由基 6 个主要同位素分子 ($^{12}\text{C}^{74}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{76}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{77}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{78}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ 和 $^{12}\text{C}^{82}\text{Se}$) 的光谱常数 D_e , D_0 , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e 和 α_e , 均与已有的实验结果较为一致. 利用 $\text{CSe}(X^1\Sigma^+)$ 自由基的势能曲线, 通过求解双原子分子核运动的径向 Schrödinger 方程并进行同位素识别, 找到了 $J = 0$ 时该自由基 6 个主要同位素分子的全部振动态. 针对每一同位素分子的每一振动态, 还分别计算了其振动能级、经典转折点和惯性转动常数等分子常数. 文中的大部分光谱常数和分子常数属首次报道.

关键词: 同位素识别, 势能曲线, 光谱常数, 分子常数

PACS: 31.15.aj, 31.30.Gs, 31.50.Bc, 31.50.Df

1. 引言

CSe 自由基电子吸收光谱的研究一直备受人们关注, 这是因为该自由基对分析高温含 Se 化合物的性质非常有益^[1]. 因此, 弄清 CSe 自由基的光谱性质, 无论是在理论上还是在实际应用中都有重要意义.

实验方面, 许多学者都对 CSe 自由基的光谱性质进行了研究^[2-10]. 例如: 1935 年, Rosen 等^[2] 首次对 CSe 进行了光谱实验研究; 1939 年, Barrow^[3] 由 CSe 的紫外线光谱导出了其基态的离解能 D_0 ; 1947 年, Ives 等^[4] 改进了 CSe 光谱源; 同年, Howell^[5] 指出 CSe 光谱体系 $^1\Sigma \leftarrow ^3\Pi$ 应类似于 CO 的光谱体系; 1953 年, Laird 等^[6] 对 CSe 的紫外线光谱进行了研究, 分析了其 7 个波段的转动谱, 首次导出了 CSe 基态的实验光谱常数(平衡核间距 R_e , 谐振频率 ω_e , 非谐振频率 $\omega_e x_e$, 惯性转动常数 B_e 和非惯性转动常数 α_e); 1972 年, McGurk 等^[7] 观测到了 CSe 自由基的

7 种同位素分子的微波谱, 并导出了其 R_e 等光谱参数; 1974 年, Lovas 等^[8] 利用 McGurk 等^[7] 的实验结果拟合出了 7 种 CSe 同位素分子的 B_e 和 α_e ; 1977 年, Radler 等^[9] 利用 CSe_2 的电离谱得到了 CSe 基态的 D_0 ; 1999 年, Kerr 等^[10] 在其著作中给出了 CSe 基态的 D_0 等.

理论方面, 由于 Se 原子较大, 准确地从头算较为困难, 因此关于 CSe 自由基光谱性质的研究^[11-13] 较为有限. 2001 年, Martin 等^[11] 用 CCSD(T) 方法及相关一致 Stuttgart-Dresden-Bonn (SDB) 相对论赝势基与核极化势相结合的方法研究了 $\text{CSe}(X^1\Sigma^+)$ 自由基的 R_e , ω_e 和 D_e ; 2002 年, Kalcher^[12] 采用 CAS-ACPF 方法及 cc-pVQZ 基组计算了该自由基基态的 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 B_e ; 同年, Menconi 等^[13] 用 7 种交换关联泛函方法及 6-311 + G(2df) 基组计算了 45 个双原子分子的 R_e 和 ω_e , 其中包括 CSe 自由基. 由于这些计算使用的都是单参考态方法, 其光谱常数的计算精度都不是很高. 同时, 这些文献也未涉及该自由基的振动能级、经典转折点和惯性转动常数等

* 国家自然科学基金(批准号: 10874064, 61077073)、河南省高校科技创新人才支持计划(批准号: 2008HASTII T008)和河南省教育厅自然科学基金(批准号: 2010B140013)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: scattering@sina.com.cn

分子常数.

一方面关于 CSe 自由基的实验研究很多,但对其同位素分子光谱性质的研究却很少;另一方面,也未发现对该自由基同位素分子光谱性质的理论研究.这些激起了我们对该自由基光谱常数和分子常数的研究兴趣.

本文采用内收缩多参考组态相互作用(MRCI)方法^[14],在 C 原子使用较大的相关一致基 aug-cc-pV5Z^[15],Se 原子使用最大的相对论赝势基 aug-cc-pV5Z-pp^[16]的基础上,于 0.08—2.5 nm 的核间距范围内对 CSe($X^1\Sigma^+$)自由基的势能曲线进行了计算.利用 CSe($X^1\Sigma^+$)自由基的势能曲线,使用 MOLCAS 程序包^[17]提供的 VIBROT 软件进行同位素识别,拟合出了¹²C⁷⁴Se, ¹²C⁷⁶Se, ¹²C⁷⁷Se, ¹²C⁷⁸Se, ¹²C⁸⁰Se 和 ¹²C⁸²Se 6 个主要同位素分子的光谱常数.通过求解核运动的径向 Schrödinger 方程并使用同位素识别,找到了 $J = 0$ 时每一主要同位素分子存在的全部振动态.进一步的计算还得到了与每一同位素分子的每一振动态相对应的振动能级,经典转折点和惯性转动常数等分子常数.本文的大部分光谱常数和分子常数均属首次报道,所得到的光谱数据可为进一步的实验或理论研究提供参考.

2. 理论方法

单参考态方法研究双原子分子的光谱性质有许多成功的例子^[18-21].但对于较大的双原子分子(如本文的 CSe 自由基),要得到准确的势能曲线就必须进行准确的相关能计算,但这是单参考态方法难以做到的,而多参考组态相互作用(MRCI)理论方法就能够实现这一点.

本文关于势能曲线的计算是在 MOLPRO2008.1 程序包^[22]中进行的. CASSCF 计算为随后的 MRCI 计算提供参考波函数.计算过程中为保证势能曲线的精度,C 原子使用了较大的相关一致基 aug-cc-pV5Z,Se 原子则选择了最大的相对论赝势基组 aug-cc-pV5Z-pp.

MOLPRO 使用 Abelian 点群.对于具有简并对称性的分子,则必须使用 Abelian 子群.也就是说,对于对称性为 $C_{\infty v}$ 的线性分子(如本文的 CSe),计算中必须由 C_{2v} 群替代,其对应的不可约表示是 $a_1/b_1/b_2/a_2$.换句话说,在 CASSCF 及其后续 MRCI 计算中,只有这 4 种类型的轨道参与运算.

具体地说,在计算 CSe($X^1\Sigma^+$)自由基的势能曲线时,我们将 8 个分子轨道放入活化空间,这包括 4 个 a_1 轨道,2 个 b_1 轨道及 2 个 b_2 轨道.这些分子轨道对应于 C 原子的 $2s2p$ 及 Se 原子的 $4s4p$ 壳层电子.其余电子则放入 15 个闭壳层轨道中(包括 8 个 a_1 轨道,3 个 b_1 轨道,3 个 b_2 轨道及 1 个 a_2 轨道).这样,参与计算的分子轨道共 23 个(分别为 12 个 a_1 轨道,5 个 b_1 轨道,5 个 b_2 轨道和 1 个 a_2 轨道).然而当我们拟合使用这些分子轨道($12a_1$, $5b_1$, $5b_2$ 和 $1a_2$)计算得到的势能曲线时,得到的光谱数据的精度非常差,这说明得到的势能曲线并不准确.

为获得更准确的势能曲线,需要增大计算过程所使用的活化空间,但较大的活化空间又需要较长的计算时间.为此作者采用逐步增大活化空间的方法来寻找准确计算势能曲线所需的最小活化空间.计算中我们发现,当只增加 1 个 a_1 轨道,即将 9 个分子轨道(5 个 a_1 轨道,2 个 b_1 轨道及 2 个 b_2 轨道)放入活性空间时即可得到较理想的结果.此时计算所使用的分子轨道为 24 个,分别是 $13a_1$, $5b_1$, $5b_2$ 和 $1a_2$.

势能曲线的计算是在 0.08—2.5 nm 范围内进行的.在这个范围内,该自由基的势能曲线已完全收敛.计算的步长一般取为 0.05 nm,但在平衡位置附近,为能充分展示其势能曲线的特性,计算步长才取为 0.01 nm.在整个计算范围内,所得势能曲线既光滑又收敛.

Se 原子有多种同位素,其中天然存在的稳定同位素只有 6 种.这 6 种同位素的天然丰度分别为 0.87% (⁷⁴Se), 9.36% (⁷⁶Se), 7.63% (⁷⁷Se), 23.78% (⁷⁸Se), 49.61% (⁸⁰Se) 和 8.73% (⁸²Se).C 原子有 3 种同位素(¹²C, ¹³C 和 ¹⁴C),其中¹²C 和 ¹³C 的天然丰度分别是 98.93% 和 1.07%,¹⁴C 是放射性同位素,含量非常低,且仅存在于大气的灰尘中.限于篇幅,本文仅计算 C 原子的主要同位素¹²C 与 Se 原子的 6 种稳定同位素形成的同位素分子(¹²C⁷⁴Se, ¹²C⁷⁶Se, ¹²C⁷⁷Se, ¹²C⁷⁸Se, ¹²C⁸⁰Se 和 ¹²C⁸²Se)的光谱常数和分子常数.

利用 CSe($X^1\Sigma^+$)自由基的势能曲线,通过求解径向 Schrödinger 方程,作者找到了 $J = 0$ 时 6 种主要同位素分子的全部振动态.同时,利用 MOLCAS 7.4^[17]程序包提供的 VIBROT 软件对 CSe 自由基进行同位素质量识别,还计算了¹²C⁷⁴Se, ¹²C⁷⁶Se,

$^{12}\text{C}^{77}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{78}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ 和 $^{12}\text{C}^{82}\text{Se}$ 6 种同位素分子的光谱常数 D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, α_e 和 B_e .

在同位素识别的基础上还利用 VIBROT 软件进行了各同位素分子相应的振转光谱计算. 这里对 VIBROT 软件计算光谱常数的方法进行简短的说明: VIBROT 首先将势能曲线拟合成解析形式. 然后, 利用 Numerov 方法^[23] 对振转 Schrödinger 方程进行求解, 以得到每一同位素分子每一振动态若干转动量子数的振转光谱. 通过对振动能级的拟合, 即可得到相应同位素分子的光谱常数.

3. 结果与讨论

3.1. 光谱常数

表 1 列出了 6 种同位素分子 $^{12}\text{C}^{74}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{76}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{77}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{78}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ 和 $^{12}\text{C}^{82}\text{Se}$ 的 $X^1\Sigma^+$ 态光谱常数. 为便于比较, 表 1 还列入了已有的实验结果^[3, 6-10, 24] 以及其他理论计算结果^[11-13]. 由于 $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ 同位素分子的天然丰度最高, 为便于比较, 我们将未进行同位素识别的文献结果^[3, 6, 7, 9-13] 归入到 $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ 自由基中.

表 1 CSe 同位素分子基态的光谱常数及其与实验结果和其他理论计算的比较

数据来源	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	D_0/eV	D_e/eV
$^{12}\text{C}^{74}\text{Se}$							
本文计算	0.1682	1043.19	5.0310	0.5772	0.003808	6.1757	6.2402
实验结果 ^[8]	—	—	—	0.5812	0.003923	—	—
$^{12}\text{C}^{76}\text{Se}$							
本文计算	0.1682	1041.35	5.0950	0.5751	0.003795	6.1758	6.2402
实验结果 ^[8]	—	—	—	0.5790	0.003902	—	—
$^{12}\text{C}^{77}\text{Se}$							
本文计算	0.1682	1040.42	5.0859	0.5741	0.003786	6.1759	6.2402
实验结果 ^[8]	—	—	—	0.5780	0.003889	—	—
$^{12}\text{C}^{78}\text{Se}$							
本文计算	0.1682	1039.52	5.0771	0.5731	0.003775	6.1759	6.2402
实验结果 ^[8]	—	—	—	0.5770	0.003879	—	—
$^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$							
本文计算	0.16819	1037.55	4.8843	0.5711	0.00372	6.1760	6.2402
实验结果 ^[3]	—	—	—	—	—	6.8	—
实验结果 ^[6]	0.166	1035	4.8	0.58	0.004	—	—
实验结果 ^[7]	0.16765	1035.36	4.86	0.5750	0.00379	—	—
实验结果 ^[8]	—	—	—	0.5751	0.003863	—	—
实验结果 ^[9]	—	—	—	—	—	5.8455 ± 0.086	—
实验结果 ^[10]	—	—	—	—	—	6.08 ± 0.06	—
实验结果 ^[24]	0.16765	1035.36	4.86	0.5750	0.00379	5.98	6.1082
理论计算 ^[11]	0.16776	1038.8	—	—	—	—	5.97
理论计算 ^[12]	0.16925	1012.7	4.72	0.552	—	—	—
理论计算 ^[13]	0.1675	1053.0	—	—	—	—	—
$^{12}\text{C}^{82}\text{Se}$							
本文计算	0.1682	1036.13	5.0439	0.5693	0.003739	6.1761	6.2402
实验结果 ^[8]	—	—	—	0.5733	0.003843	—	—

关于 CSe 自由基光谱常数的理论研究不多^[11-13]. 较早的理论工作是由 Martin 等^[11] 报道的.

Martin 等^[11] 于 2001 年利用 CCSD(T) 方法及 SDB 相对论赝势基结合核极化势计算了重 p 区多个双原

子分子的光谱常数. 对于CSe自由基, Martin等^[11]得到的基态 R_e , ω_e 和 D_e 值分别为 0.16776 nm, 1038.8 cm^{-1} 和 5.97 eV. 这与已有的实验结果均较为一致, 如: R_e 和 ω_e 偏离实验结果^[6] 分别只有 1.06% 和 0.37%, 偏离实验结果^[7] 也分别只有 0.07% 和 0.33%, 是较为准确的; 所得离解能也与实验结果^[10] 较为符合, 偏差只有 2.26%. 但一方面, Martin等^[11] 只计算了有限个数的光谱常数, 同时也未进行同位素识别; 另一方面, 由于所采用的CCSD(T)方法是单参考态方法, 计算结果的可靠性没有多参考态高.

Kalcher^[12] 于 2002 年采用 CAS-ACPF 方法及 cc-pVQZ 基组计算了 CSe($X^1\Sigma^+$) 自由基的 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 B_e . 与实验结果^[6] 相比, 其 R_e 值超过实验值 0.03 nm (1.96%) 以上, 其 ω_e , B_e 及 $\omega_e x_e$ 值分别比实验值低 22 cm^{-1} (2.12%), 0.03 cm^{-1} (4.83%) 和 0.14 cm^{-1} (1.67%); 与实验^[7] 相比, 其 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 B_e 值偏离实验值也分别达到 0.0016 nm (0.95%), 22.66 cm^{-1} (2.24%), 0.14 cm^{-1} (2.88%) 和 0.023 cm^{-1} (4.0%). 显然, 本文结果优于 Kalcher^[12] 得到的这些结果. 同年, Menconi^[13] 使用 7 种交换关联泛函方法及 6-311 + G(2df) 基组计算了 CSe 自由基基态的 R_e 和 ω_e . 其中最接近实验数据的结果是使用 1/4 交换关联泛函方法得到的, 如表 1 所列. 由表 1 可见, 其 R_e 值与实验结果^[6,7] 较为一致, ω_e 值比实验值^[6,7] 偏高约 18 cm^{-1} . 由于密度泛函方法的局限性, Menconi^[13] 未计算该自由基的离解能, 同时也未计算该自由基的振动能级等分子常数.

与文献[6]实验相比, 本文得到的 $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ ($X^1\Sigma^+$) 同位素分子的 R_e 值仅偏高 0.02 nm (1.32%), ω_e 和 $\omega_e x_e$ 也只偏高 2.55 cm^{-1} (0.25%) 和 0.009 cm^{-1} (1.76%), 是相当好的. B_e 偏离实验值^[6] 虽然有点大, 但也只有 0.01 cm^{-1} (1.53%). 与实验^[7] 相比, 本文的 $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ ($X^1\Sigma^+$) 同位素分子的 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 B_e 值与其偏差更小, 分别只有 0.0005 nm (0.32%), 2.19 cm^{-1} (0.21%), 0.02 cm^{-1} (0.50%) 和 0.02 cm^{-1} (0.70%). 由此可见, 本文计算得到的 $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ 同位素分子的光谱常数具有较高的精度, 且优于以往所有的理论结果.

对于其余 5 个同位素分子 $^{12}\text{C}^{74}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{76}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{77}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{78}\text{Se}$ 和 $^{12}\text{C}^{82}\text{Se}$, 文献[8]报道了其 B_e 和 α_e 值. 与文献[8]相比, 本文得到的 $^{12}\text{C}^{74}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{76}\text{Se}$,

$^{12}\text{C}^{77}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{78}\text{Se}$ 和 $^{12}\text{C}^{82}\text{Se}$ 同位素分子的 B_e 值同样具有很高的精度, 与其偏差分别只有 0.69%, 0.67%, 0.67%, 0.68% 和 0.70%. 尽管计算所得 α_e 值稍微偏小, 但偏差也分别在 2.93%, 2.74%, 2.65%, 2.68% 和 2.71% 以内.

通过以上比较可以看出, $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ 同位素分子的光谱常数与实验结果较为一致, 它说明本文计算得到的 CSe($X^1\Sigma^+$) 自由基的势能曲线是准确可靠的. 从拟合过程可以看出, 这 6 种同位素分子的光谱常数都来自于同一势能曲线, 且拟合方法都相同. 因此, 尽管没有更多的光谱实验数据供本文比较, 我们依然有理由相信其他 5 个同位素分子($^{12}\text{C}^{74}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{76}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{77}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{78}\text{Se}$ 和 $^{12}\text{C}^{82}\text{Se}$) 的光谱数据是可靠的. 从这种意义上讲, 本文得到的势能曲线能够用来准确预测该自由基各同位素分子的振动能级等分子常数.

3.2. 振动能级、振动经典转折点及惯性转动常数

根据计算得到的势能曲线, 通过求解核运动的径向 Schrödinger 方程和进行同位素识别, 找到了 $J = 0$ 时 CSe($X^1\Sigma^+$) 自由基 6 个主要同位素分子的全部振动态. 如: $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ ($X^1\Sigma^+$) 和 $^{12}\text{C}^{78}\text{Se}$ ($X^1\Sigma^+$) 的振动态总数均为 81 个, 等等. 对每一同位素分子的每一振动态, 还分别计算了其振动能级、经典转折点、惯性转动常数和离心畸变常数等分子常数. 限于篇幅, 表 2 仅列出 $^{12}\text{C}^{78}\text{Se}$ ($X^1\Sigma^+$) 和 $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ ($X^1\Sigma^+$) 当 $J = 0$ 时的前 20 个振动态的振动能级和经典转折点.

由于尚未发现报导 CSe($X^1\Sigma^+$) 自由基各同位素分子的振动能级的实验或理论结果, 暂时无法将本文计算结果与其进行直接的比较. 但前面的讨论已经得出, 本文得到的势能曲线是准确的. 由于本文计算方法已被证明十分可靠^[25-29], 因此作者有理由相信, 表 2 列出的 $^{12}\text{C}^{78}\text{Se}$ ($X^1\Sigma^+$) 和 $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ ($X^1\Sigma^+$) 自由基的振动能级和经典转折点数据是准确的.

表 3 列出了 CSe($X^1\Sigma^+$) 自由基 6 个同位素分子 $J = 0$ 时的前 20 个振动态的惯性转动常数 B_v . 只有文献[6]报导了该自由基前 3 个振动态的惯性转动常数. 为使表 3 保持整洁, 作者将实验^[6] 中仅有的 B_v 值单独列入表 4 中. 比较表 3 和表 4 发现, 本文得到的 B_0 , B_1 及 B_2 与实验值^[6] 分别只相差 1.34%, 1.48% 和 1.62%, 是很好的.

表 2 $^{12}\text{C}^{78}\text{Se}(X^1\Sigma^+)$, $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}(X^1\Sigma^+)$ 自由基的振动能级和经典转折点 ($J=0$ 时)

ν	$^{12}\text{C}^{78}\text{Se}$			$^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$		
	$G(\nu)/\text{cm}^{-1}$	R_{\min}/nm	R_{\max}/nm	$G(\nu)/\text{cm}^{-1}$	R_{\min}/nm	R_{\max}/nm
0	517.15	0.162870	0.174064	518.15	0.162865	0.174070
1	1544.14	0.159293	0.178755	1547.23	0.159284	0.178767
2	2561.59	0.156974	0.182197	2566.66	0.156964	0.182213
3	3569.50	0.155171	0.185133	3576.40	0.155159	0.185152
4	4567.89	0.153669	0.187777	4576.41	0.153657	0.187799
5	5556.75	0.152370	0.190229	5566.66	0.152357	0.190252
6	6536.10	0.151219	0.192542	6547.11	0.151207	0.192567
7	7505.92	0.150183	0.194751	7517.73	0.150171	0.194777
8	8466.22	0.149238	0.196879	8478.48	0.149227	0.196906
9	9417.01	0.148369	0.198943	9429.31	0.148358	0.198969
10	10358.27	0.147564	0.200954	10370.20	0.147554	0.200980
11	11290.00	0.146812	0.202923	11301.11	0.146804	0.202946
12	12212.20	0.146109	0.204856	12222.00	0.146101	0.204877
13	13124.87	0.145446	0.206760	13132.83	0.145440	0.206777
14	14027.99	0.144820	0.208640	14033.57	0.144817	0.208652
15	14921.56	0.144228	0.210500	14924.18	0.144226	0.210506
16	15805.56	0.143664	0.212344	15804.62	0.143665	0.212342
17	16679.99	0.143128	0.214174	16674.86	0.143131	0.214163
18	17544.83	0.142617	0.215993	17534.86	0.142622	0.215972

表 3 $\text{CSe}(X^1\Sigma^+)$ 自由基的惯性转动常数 B_ν (当 $J=0$ 时)

ν	$^{12}\text{C}^{74}\text{Se}$	$^{12}\text{C}^{76}\text{Se}$	$^{12}\text{C}^{77}\text{Se}$	$^{12}\text{C}^{78}\text{Se}$	$^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$	$^{12}\text{C}^{82}\text{Se}$
0	0.575298	0.573184	0.572168	0.571184	0.569278	0.567466
1	0.571483	0.569390	0.568384	0.567410	0.565523	0.563729
2	0.567670	0.565598	0.564602	0.563637	0.561769	0.559993
3	0.563848	0.561798	0.560812	0.559857	0.558008	0.556250
4	0.560020	0.557991	0.557015	0.556070	0.554239	0.552500
5	0.556188	0.554180	0.553215	0.552280	0.550468	0.548746
6	0.552352	0.550365	0.549410	0.548485	0.546692	0.544988
7	0.548514	0.546548	0.545603	0.544688	0.542914	0.541229
8	0.544677	0.542732	0.541797	0.540892	0.539137	0.537470
9	0.540836	0.538912	0.537988	0.537092	0.535357	0.533707
10	0.536990	0.535088	0.534174	0.533288	0.531572	0.529941
11	0.533137	0.531256	0.530352	0.529476	0.527779	0.526167
12	0.529274	0.527415	0.526521	0.525655	0.523978	0.522383
13	0.525411	0.523574	0.522690	0.521834	0.520176	0.518599
14	0.521549	0.519733	0.518859	0.518014	0.516375	0.514817
15	0.517652	0.515859	0.514997	0.514162	0.512544	0.511006
16	0.513642	0.511876	0.511027	0.510204	0.508610	0.507095
17	0.509472	0.507733	0.506897	0.506087	0.504518	0.503026
18	0.505235	0.503519	0.502693	0.501894	0.500345	0.498872

表4 CSe($X^1\Sigma^+$)自由基的 B_v 实验值(当 $J=0$ 时)

	$v=0$	$v=1$	$v=2$
B_v/cm^{-1}	0.577	0.574	0.571

无论是光谱跃迁还是分子精细结构方面的研究,都需要准确的振转能级数据作为支撑,而实验上获得这些数据往往较为困难.从这种意义上讲,

从理论上获得分子的准确振转能级,以便为实验研究提供参考就显得格外重要.为此,作者通过求解振转 Schrödinger 方程,得到了6种主要同位素分子的振转能级.限于篇幅,这里只列出 $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ ($X^1\Sigma^+$)自由基的部分计算结果,如表5所示.利用这些数据和跃迁规则,即可计算该态的振转跃迁谱线.

表5 $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}(X^1\Sigma^+)$ 的振转能级

J	$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=3$	$v=4$	$v=5$	$v=6$	$v=7$
0	517.29	1544.67	2562.43	3570.52	4568.93	5557.60	6536.50	7505.61
1	518.43	1545.80	2563.55	3571.64	4570.04	5558.70	6537.60	7506.69
2	520.70	1548.06	2565.80	3573.87	4572.25	5560.90	6539.79	7508.86
3	524.12	1551.45	2569.17	3577.22	4575.58	5564.21	6543.07	7512.12
4	528.67	1555.98	2573.66	3581.68	4580.01	5568.61	6547.44	7516.47
5	534.36	1561.63	2579.28	3587.26	4585.56	5574.12	6552.91	7521.90
6	541.19	1568.42	2586.02	3593.96	4592.21	5580.72	6559.47	7528.41
7	549.16	1576.33	2593.88	3601.77	4599.97	5588.43	6567.12	7536.01
8	558.26	1585.38	2602.87	3610.70	4608.83	5597.24	6575.87	7544.70
9	568.50	1595.55	2612.98	3620.74	4618.81	5607.14	6585.71	7554.47
10	579.88	1606.86	2624.21	3631.90	4629.89	5618.15	6596.64	7565.33
11	592.40	1619.30	2636.56	3644.17	4642.08	5630.26	6608.67	7577.27
12	606.06	1632.86	2650.04	3657.56	4655.38	5643.47	6621.79	7590.30
13	620.85	1647.56	2664.64	3672.06	4669.79	5657.78	6636.00	7604.41
14	636.77	1663.38	2680.36	3687.68	4685.30	5673.19	6651.30	7619.61
15	653.84	1680.34	2697.21	3704.41	4701.92	5689.69	6667.70	7635.89
16	672.04	1698.42	2715.17	3722.26	4719.65	5707.30	6685.18	7653.26
17	691.38	1717.63	2734.26	3741.22	4738.48	5726.01	6703.76	7671.71
18	711.85	1737.97	2754.46	3761.29	4758.42	5745.81	6723.43	7691.24
19	733.46	1759.44	2775.79	3782.48	4779.46	5766.71	6744.19	7711.85

由于没有找到 CSe($X^1\Sigma^+$)自由基各种同位素分子的振动能级和经典转折点等的实验或理论计算结果,因此无法直接进行比较.但是,根据前文中对 CSe($X^1\Sigma^+$)光谱常数的计算结果与其他理论计算及实验数据的分析比较可以断定,本文计算得到的 CSe($X^1\Sigma^+$)自由基的势能曲线是准确、可靠的,拟合得到的6种同位素的光谱常数及分子常数都是可信的.

4. 结 论

本文采用高精度的 MRCI 方法及在 C 原子使用价态范围内的较大相关一致基 aug-cc-pV5Z、Se 原子

使用最大赝势基 aug-cc-pV5Z-pp 的基础上,于 0.08—2.5 nm 的核间距范围内计算了 CSe 自由基基态的势能曲线.利用得到的势能曲线并进行同位素质量识别,拟合得到了该自由基6个主要同位素分子 $^{12}\text{C}^{74}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{76}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{77}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{78}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ 和 $^{12}\text{C}^{82}\text{Se}$ 的光谱常数 D_0 , D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, α_e 和 B_e ,计算结果与实验值较为一致.通过数值求解核运动的径向 Schrödinger 方程和进行同位素识别,找到了 $J=0$ 时6个主要同位素分子的全部振动态.针对每一同位素分子的每一振动态,还计算了与其相应的振动能级、经典转折点和惯性转动常数等分子常数.其值与已有的实验结果符合较好.本文的计算结果可为该自由基各同位素分子进一步的实验及理论研究提供参考.

- [1] Finn E J, King G W 1975 *J. Mol. Spectrosc.* **56** 39
- [2] Rosen B, Désirant M 1935 *C. R. Acad. Sci. Paris* **200** 1659
- [3] Barrow R F 1939 *Proc. Phys. Soc.* **51** 989
- [4] Ives D L G, Pittman R W, Wardlaw W 1947 *J. Chem. Soc.* **45** 1080
- [5] Howell H G 1947 *Proc. Phys. Soc.* **59** 107
- [6] Laird R K, Barrow R F 1953 *Proc. Phys. Soc. A* **66** 836
- [7] McGurk J, Tigelaar H L, Rock S L, Norris C L, Flygare H 1973 *J. Chem. Phys.* **58** 1420
- [8] Lovas F J, Tiemann E 1974 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **3** 609
- [9] Radler K, Berkowitz J 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 2176
- [10] Kerr J A, Stocker D W 1999 *Handbook of Chemistry and Physics*, 80th Ed. (Boca Raton, FL: Chemical Rubber Corp. Press) P240
- [11] Martin J M L, Sundermann A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 3408
- [12] Kalcher J 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 3311
- [13] Menconi G, Tozer D J 2002 *Chem. Phys. Lett.* **360** 38
- [14] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [15] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [16] Ermler W C, Ross R B, Christiansen P A 1988 *Adv. Quantum Chem.* **19** 139
- [17] Krogh J W, Lindh R, Malmqvist P Å, Roos B O, Veryazov V, Widmark P O 2009 *User Manual, Molcas Version 7.4*, Lund University
- [18] Shi D H, Liu H, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 227 (in Chinese) [施德恒、刘慧、孙金锋、朱遵略、刘玉芳 2010 物理学报 **59** 227]
- [19] Shi D H, Zhang J P, Sun J F, Liu Y F, Zhu Z L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2369 (in Chinese) [施德恒、张金平、孙金锋、刘玉芳、朱遵略 2009 物理学报 **58** 2369]
- [20] Temelso B, Valeev E F, Sherrill C D 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 3068
- [21] Shi D H, Liu H, Sun J F, Zhang J P, Liu Y F, Zhu Z L 2009 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **911** 8
- [22] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schütz M, Celani P, Korona T, Mitrushenkov A, Rauhut G, Adler T B, Amos R D, Bernhardsson A, Berning A, Cooper D L, Deegan M J O, Dobbyn A J, Eckert F, Goll E, Hampel C, Hetzer G, Hrenar T, Knizia G, Köppl C, Liu Y, Lloyd A W, Mata R A, May A J, McNicholas S J, Meyer W, Mura M E, Nicklass A, Palmieri P, Pflüger K, Pitzer R, Reiher M, Schumann U, Stoll H, Stone A J, Tarroni R, Thorsteinsson T, Wang M, Wolf A MOLPRO, version 2008.1, a package of *ab initio* programs, <http://www.molpro.net>
- [23] González J L M Q, Thompson D 1997 *Comput. Phys.* **11** 514
- [24] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure (IV)* (New York: Van Nostrand Reinhold Company)
- [25] Zhang L, Yang C L, Ren T Q 2008 *Mol. Phys.* **106** 615
- [26] Shi D H, Liu H, Zhang X N, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2010 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **956** 10
- [27] Zhang X N, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 013501
- [28] Wang X Q, Yang C L, Su T, Wang M S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6873 (in Chinese) [王新强、杨传路、苏涛、王美山 2009 物理学报 **58** 6873]
- [29] Ma N, Wang M S, Yang C L, Ma X G, Wang D H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 023301

Spectroscopic parameters and molecular constants of CSe($X^1\Sigma^+$) radical*

Liu Hui¹⁾ Shi De-Heng^{1)†} Sun Jin-Feng²⁾ Zhu Zun Lüe²⁾

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

2) (College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(Received 23 August 2010; revised manuscript received 18 September 2010)

Abstract

The spectroscopic and molecular properties of CSe($X^1\Sigma^+$) radical are investigated using the complete active space self-consistent field (CASSCF) method followed by the highly accurate valence internally contracted multireference configuration interaction (MRCI) approach. The potential energy curve (PEC) is calculated over the internuclear separation range from 0.08 to 2.5 nm at the basis sets, aug-cc-pV5Z for C and aug-cc-pV5Z-pp for Se atom. The spectroscopic parameters (D_0 , D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, α_e and B_e) of six isotope molecules ($^{12}\text{C}^{74}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{76}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{77}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{78}\text{Se}$, $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ and $^{12}\text{C}^{82}\text{Se}$) are evaluated using the PEC of CSe($X^1\Sigma^+$) radical. The spectroscopic parameters are compared with those reported in the literature, and excellent agreement is found between them. With the PEC of CSe($X^1\Sigma^+$) radical obtained here, a total of 81 vibrational states of $^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$ species are predicted when $J = 0$ by numerically solving the radical Schrödinger equation of nuclear motion. For each vibrational state of every isotope species, the vibrational levels, classical turning points and inertial rotation constants are reported, which are in agreement with the available experimental data.

Keywords: isotope identification, potential energy curve, spectroscopic parameter, molecular constant

PACS: 31.15.aj, 31.30.Gs, 31.50.Bc, 31.50.Df

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10874064, 61077073), the Program for Science & Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province, China (Grant No. 2008HASTIT008), and the Natural Science Foundation of Educational Bureau of Henan Province, China (Grant No. 2010B140013).

† Corresponding author. E-mail: scattering@sina.com.cn