

SO⁺ 离子 b⁴Σ⁻ 态光谱常数和分子常数研究*邢伟¹⁾ 刘慧¹⁾ 施德恒^{2)†} 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)

(2012 年 4 月 28 日收到; 2012 年 7 月 10 日收到修改稿)

采用考虑 Davidson 修正的内收缩多参考组态相互作用方法和相关一致基 aug-cc-pV5Z, 在 0.103—1.083 nm 的核间距内计算了 SO⁺ 离子 b⁴Σ⁻ 态的势能曲线. 采用态相互作用方法和非收缩全电子 aug-cc-pCVTZ 基组、利用完全 Breit-Pauli 算符计算了旋轨耦合效应对光谱常数的影响. 为提高势能曲线和旋轨耦合常数的计算精度, 考虑了核价相关效应和相对论效应对势能曲线的影响. 核价相关效应是使用 cc-pCVTZ 基组计算的; 相对论效应是在 cc-pV5Z 基组水平上使用三级 Douglas-Kroll-Hess 哈密顿算符计算的. 利用得到的势能曲线, 计算了各种情况下的光谱常数, 并进行了详尽的分析和讨论. 结果表明: 在 MRCl+Q/aug-cc-pV5Z+CV+DK 理论水平获得的光谱常数总体上最接近实验值. 在 MRCl+Q/aug-cc-pV5Z+CV+DK 理论水平, 用全电子 aug-cc-pCVTZ 基组计算旋轨耦合修正时得到的旋轨耦合常数为 1 cm⁻¹. 利用 MRCl+Q/aug-cc-pV5Z+CV+DK 理论水平得到的势能曲线, 通过求解核运动的振转 Schrödinger 方程, 计算了无转动 SO⁺ 离子 b⁴Σ⁻ 态前 20 个振动态的 G(v), B_v 和 D_v 等分子常数. 其值与已有的实验结果一致. 本文得到的光谱常数和分子常数达到了很高精度, 能为进一步的光谱实验和理论研究提供可靠参考. 文中的大部分光谱常数和分子常数均属首次报道.

关键词: 旋轨耦合, 光谱常数, 分子常数, 核价相关修正和相对论修正

PACS: 31.15.vn, 31.15.ae, 31.15.aj, 31.50.Df

1 引言

SO⁺ 离子在多种物理过程中都是一种重要的中间离子. 它还是含硫、氧的等离子体的主要组分. 已在星际分子云^[1-4]、哈雷彗星^[5]和木卫一的等离子体环^[6-8]中探测到该离子, 并已发现它在这些天体上的气相化学反应中扮演重要角色. 此外, 在科学实验和材料分析中, 该离子的准确光谱常数也非常重要^[9]. 鉴于这些原因, 在过去的 30 多年里, SO⁺ 离子的光谱性质受到了理论与实验工作者的极大关注^[9-30].

实验方面, SO⁺ 离子的光谱研究遍及真空紫外到红外光谱区^[10-26]. 1974 年, Dyke 等^[10]采用光电子谱首次研究了 SO⁺ 离子的光谱性质,

得到了包括 b⁴Σ⁻ 态在内的 5 个电子态的势能曲线和部分光谱常数. 后来, 人们分别采用发射光谱^[11-17]、光离子荧光并存光谱^[18]和光碎片光谱^[19]等多种方法研究了该离子 A²Π_i—X²Π_r^[11-18] 和 b⁴Σ⁻—a⁴Π_i^[13,19] 跃迁, 得到了 X²Π, A²Π, a⁴Π 和 b⁴Σ⁻ 等 Λ-S 态以及 X²Π_{1/2}, X²Π_{3/2}, A²Π_{1/2}, A²Π_{3/2}, a⁴Π_{5/2}, a⁴Π_{3/2}, a⁴Π_{1/2} 和 a⁴Π_{-1/2} 等 Ω 态的光谱常数和部分分子常数. 随后的二十多年里, SO⁺ 离子 X²Π 态的分子常数、旋轨耦合常数和其他光谱常数同样引起了不少实验工作者^[20-25]的兴趣. 最近, Chen 等^[26]年用光外差速度调制光谱技术观察到了 SO⁺ 离子 b⁴Σ⁻—a⁴Π_{5/2} 跃迁的 (1, 0) 波带, 得到了该离子 a⁴Π(v'' = 0) 和 b⁴Σ⁻(v' = 1) 的部分分子常数. 综合已有的实验数据可以看出, 这些实验结果主要

* 国家自然科学基金 (批准号: 10874064 和 61077073)、河南省高校科技创新人才支持计划 (批准号: 2008HASTIT008)、河南省科技计划 (批准号: 122300410303) 和河南省教育厅自然科学基金 (批准号: 2011C140002) 资助的课题.

† E-mail: dh-shi@htu.cn

集中于该离子 $X^2\Pi$ 和 $A^2\Pi$ 态, 仅文献 [10, 13, 19, 26] 报道了 $b^4\Sigma^-$ 态的部分光谱常数和 $\nu = 1$ 振动态的分子常数 B_ν 和 D_ν , 没有涉及该离子 $b^4\Sigma^-$ 态的旋轨耦合常数 A_e 以及分子常数 $G(\nu)$ 和较高振动态的 B_ν 和 D_ν , 而这些数据对理解该离子的光谱性质十分重要. 因此, 理论上详尽研究该离子 $b^4\Sigma^-$ 态的光谱常数和分子常数就显得十分必要.

理论方面, 尽管文献 [9, 13, 29] 报道了 SO^+ 离子 $b^4\Sigma^-$ 态的计算结果, 但只有文献 [9, 29] 采用了高精度的 MRCI 方法 [9,29]. 由于计算中采用的基组都比较小, 且都没有采用核价相关修正和相对论修正 [31-37], 因此其光谱常数的精度较差. 由于核价相关修正和相对论修正能提高光谱常数和分子常数的精度, 且旋轨道耦合效应 [38] 在分子光谱和分子动力学方面扮演重要角色, 所以本工作主要集中于三方面: 一是利用 MRCI+Q 方法 [39,40] 及较大的相关一致基 aug-cc-pV5Z (AV5Z) [41,42] 计算 SO^+ 离子 $b^4\Sigma^-$ 态的势能曲线; 二是对上述势能曲线进行核价相关修正和相对论修正, 以得到该态较精确的势能曲线; 三是利用 Breit-Pauli 旋轨耦合算符, 采用态相互作用方法, 在该 $\Lambda - S$ 态的势能曲线基础上进行修正, 以得到其相应 Ω 态的势能曲线.

本文首先在 MRCI+Q/AV5Z 理论水平上, 于 0.103—1.083 nm 的核间距内计算 SO^+ 离子 $b^4\Sigma^-$ 态的势能曲线. 接着对得到的势能曲线进行核价相关修正和相对论修正、拟合这一势能曲线以得到该态的光谱常数. 然后, 利用 MRCI+Q/CV+DK+AV5Z 理论水平的势能曲线, 拟合得到 SO^+ 离子 $b^4\Sigma^-$ 态无转动离子前 20 个振动态的 $G(\nu)$, B_ν 和 D_ν 等分子常数. 最后, 利用 MRCI+Q 方法和非收缩的全电子 aug-cc-pCVTZ 基组 [33,34] 计算 $b^4\Sigma^-$ 态旋轨耦合作用后的 Ω 态势能曲线, 并拟合得到 $b^4\Sigma_{1/2}^-$ 和 $b^4\Sigma_{3/2}^-$ 态的光谱常数.

2 理论方法

为得到 SO^+ 离子 $b^4\Sigma^-$ 态的势能曲线, 本文在 0.103—1.083 nm 的核间距范围内进行了单点能计算. 在每一单点能计算中, 都首先利用 Hartree-Fock 方法和 CASSCF 方法对体系的分子轨道进行优化, 然后利用 CASSCF 优化的波函数作为参考波函数进行 MRCI+Q 计算. 为保证势能曲线的计算精度,

S 原子和 O 原子都采用较大的相关一致基 AV5Z, 计算步长取 0.02 nm. 在平衡位置附近, 为获得势能曲线的细节信息, 步长取 0.002 nm. 本文势能曲线的计算是在 MOLPRO 2008.1 程序包 [43] 中进行的.

MOLPRO 在处理酉矩阵对角化过程中使用 Abelian 点群. 对于具有简并对称性的分子离子, 则必须使用 Abelian 子群. 也就是说, 本文的 SO^+ 离子具有 $C_{\infty v}$ 对称性, 计算中必须由 C_{2v} 对称性替代. 换句话说, 在 CASSCF 及其随后的 MRCI+Q 计算中必须考虑这 4 种类型的轨道: $a_1/b_1/b_2/a_2$. 具体地说, 在计算 SO^+ 离子 $b^4\Sigma^-$ 电子态的势能曲线时, 用 8 个轨道作为活性空间, 分别是 4 个 a_1 , 2 个 b_1 , 2 个 b_2 轨道, 这些轨道对应于 S 原子的 3p4s 和 O 原子的 2p3s 壳层的原子轨道. S^+ 最外层的 3p³ 和 O 原子 2p⁴ 电子处于这个活性空间中. 其余电子则放入 6 个闭壳层轨道 ($4a_1$, $1b_1$ 和 $1b_2$) 中. 另外, S^+ 离子 2s2p3s 闭壳层和 O 原子 1s2s 闭壳层的 14 个电子用于核价相关效应计算, S^+ 离子 1s 层电子被冻结. 也就是说, 共有 21 个电子参与核价相关计算. 当采用这 14 个轨道 ($8a_1$, $3b_1$ 和 $3b_2$) 计算 SO^+ 离子 $b^4\Sigma^-$ 态的绝热势能曲线时, 在目前的核间距范围内所得的势能曲线既光滑、又收敛.

利用 Molcas 7.4 程序包中的 VIBROT 模块 [44] 拟合上述势能曲线, 即可得到 SO^+ 离子 $b^4\Sigma^-$ 态的光谱常数和分子常数. 具体地, VIBROT 模块通过数值求解径向振转 Schrödinger 方程得到振转能级, 并通过进一步拟合振转能级得到光谱常数. 所得结果列于表 1 中.

众所周知, 核价相关修正对小分子及离子来说非常重要. 因此, 为提高光谱常数的计算精度, 本文的计算中包含了核价相关修正. 计算中, 作者使用全电子相关的 cc-pCVTZ (CVTZ) 基组计算了核价相关的贡献. 将该贡献加到相应的 AV5Z 能量上, 就得到了核价相关修正后的势能曲线. 使用 VIBROT 模块对核价相关修正后的势能曲线进行拟合, 所得光谱常数列于表 1 中 (记为 +CV).

对第一排和第二排元素组成的双原子分子离子, 相对论效应对其光谱性质的影响虽小, 但在高精度计算中就必须对其予以考虑. 本文是使用三级 Douglas-Kroll-Hess (DKH3) 哈密顿近似 [31,32] 在 cc-pV5Z 基组水平上进行相对论修正的: 先利用 cc-pV5Z-DK 基组 [45] 并使用 DKH3 近似得到的

势能值减去仅在 cc-pV5Z 基组下的势能值, 以得到势能的相对论修正值; 再将这一修正值加到 AV5Z 基组的势能中, 即得到经相对论效应修正的势能曲线. 同样使用 VIBROT 模块对经相对论效应修正的势能曲线进行拟合, 所得光谱常数也列于表 1 中 (记为 +DK).

将核价相关效应及相对论效应的修正值同时加到 AV5Z 基组的势能中, 便得到经这两种效应修正的势能曲线. 同样使用 VIBROT 模块对这一势能曲线进行拟合, 得到的光谱常数如表 1 所列 (此时得到的光谱常数记为 +CV+DK).

由于核价相关基组可能得到比较精确的旋轨耦合常数^[25], 本文在相同的计算条件下, 采用非收缩全电子 aug-cc-pCVTZ 基组, 通过态相互作用方法, 利用完全 Breit-Pauli 旋轨耦合算符 (\hat{H}_{SO}) 来考虑旋轨耦合效应的贡献, 从而得到 MRCI+Q/ACVTZ 理论水平下 $A-S$ 态经旋轨耦合作用后的 Ω 态势能曲线. 具体的说: 自旋轨道本征函数态通过对角化 $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$ 到 \hat{H}_{el} 本征函数的基中获得 (其中, \hat{H}_{el} 矩阵元从 MRCI+Q 计算中获得, \hat{H}_{SO} 矩阵元由 CASSCF 计算获得). 将旋轨耦合效应贡献的能量加到 MRCI+Q/AV5Z+CV+DK 的势能中, 便得到 MRCI+Q/AV5Z+CV+DK 理论水平下 $b^4\Sigma_{1/2}^-$ 和 $b^4\Sigma_{3/2}^-$ 态的势能曲线. 同样使用 VIBROT 模块对 $b^4\Sigma_{1/2}^-$ 和 $b^4\Sigma_{3/2}^-$ 态的势能曲线进行

拟合, 得到的光谱常数如表 2 所列.

为了得到 $b^4\Sigma^-$ 态的 T_e 值, 我们采用 MRCI+Q 方法和相同的基组和轨道计算了 $X^2\Pi$ 的势能曲线, 并对其进行了核价相关修正、相对论修正和旋轨耦合计算. 发现在平衡位置附近 $X^2\Pi_{1/2}$ 态的能量最低. 这里需要说明的是: 1) 表 1 中所列的 T_e 值是 $b^4\Sigma^-$ 态的最低点的能量减去相应的 $X^2\Pi$ 态最低点的能量所得; 2) 表 2 所列的 T_e 值是 $b^4\Sigma_{1/2}^-$ 和 $b^4\Sigma_{3/2}^-$ 态的最低点的能量减去相应的 $X^2\Pi_{1/2}$ 态的最低点能量所得.

3 结果与讨论

3.1 光谱常数

当仅在 MRCI+Q 计算的结果上进行核价相关修正时, 在平衡位置附近, 其 $b^4\Sigma^-$ 电子态的总能量比 MRCI+Q 计算的总能量降低 373.707 mE_h , 从表 1 可以看出, 核价相关修正使 $b^4\Sigma^-$ 态的主要光谱常数: T_e 增加 508 cm^{-1} ; R_e 减少 0.0005 nm; ω_e 增加 13.66 cm^{-1} . 这种变化趋势使得: 1) T_e 值稍微接近实验值^[10]; 2) ω_e 值明显接近实验值^[10], 但偏离实验值^[13] 更大一点; 3) R_e 值明显接近最近的实验值^[19]. 总体上, 核价相关修正对 $b^4\Sigma^-$ 电子态的 T_e 和 ω_e 的影响比对 R_e 的影响明显.

表 1 核价相关修正及相对论修正对 SO^+ 离子 $b^4\Sigma^-$ 态光谱常数的影响及与实验结果和其他理论计算结果的比较

数据来源	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/cm^{-1}$	$10^3 \omega_e y_e/cm^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^3 \alpha_e/cm^{-1}$	$10^6 D_e/cm^{-1}$
MRCI+Q	37425	0.1536	975.73	8.12	158.435	0.669793	6.78436	1.29955
+DK	37477	0.1537	971.64	8.16	156.491	0.668927	6.80744	1.23191
+CV	37933	0.1531	989.39	8.31	233.345	0.674429	6.8267	1.2893
+DK+CV	37986	0.1532	985.27	8.33	237.634	0.673585	6.84759	1.25548
实验结果 ^[10]	37690	0.1535	990					
实验结果 ^[13]	37031(T_0)	0.1533	972.3	6.4				
实验结果 ^[19]	—	0.1533	982.5	10.05				
理论结果 ^[9]	37207	0.1541	951.1	7.02	240	0.666	6	
理论结果 ^[13]	37300(T_0)	0.1559	940	5				
理论结果 ^[29]	36894	0.1542	975.7	10.88	23.7			

下面讨论在 MRCI+Q 计算结果的基础上仅进行相对论修正时的情况. 在平衡位置附近, $b^4\Sigma^-$ 态

的总能量比 MRCI+Q 计算的总能量降低 1.135 E_h , 同样从表 1 易见, 相对论修正使 $b^4\Sigma^-$ 态的主要光

谱常数: T_e 增加 52 cm^{-1} ; R_e 增加 0.0001 nm ; ω_e 减少 4.09 cm^{-1} . 这种变化趋势使得: 1) T_e 值稍微接近实验值^[10]; 2) ω_e 值明显接近实验值^[13], 但偏离实验值^[10,19] 更甚; 3) R_e 值偏离实验值^[10,13,19] 更大一点.

综上所述, 我们可以明显地看出核价相关修正和相对论修正 $b^4\Sigma^-$ 电子态的光谱常数带来明显的影响. 因此, 在高精度的量化计算中它们的影响必须同时考虑. 当在 MRCI+Q 计算的基础上同时进行核价相关修正和相对论修正时, 我们发现其光谱常数与现有的实验结果^[10,13,19] 相当一致. 具体地说, 1) 本文的 T_e 值 37986 cm^{-1} 比实验结果^[10] 仅大 296 cm^{-1} ; 偏离实验值^[10] 只有 0.785% . 2) 本文的 R_e 值和实验结果^[10,13,19] 相当一致. 例如, 它偏离实验结果^[10] 仅为 0.0003 nm (0.189%)、偏离实验结果^[13,19] 仅为 0.0001 nm (0.059%). 3) 本文的 ω_e 与实验结果^[10,13,19] 的偏离分别为 4.73 cm^{-1} (0.478%), 12.97 (1.33%) 和 2.77 cm^{-1} (0.282%). 由于本文的 T_e , R_e 和 ω_e 与实验结果^[10,13,19] 符合较好, 我们有理由相信通过拟合同一势能曲线所得到

的这些光谱常数都是准确和可靠的. 为便于比较, 我们在表 1 中也列出了实验结果^[10,13,19] 和其他理论计算结果^[9,13,29].

关于 SO^+ 离子 $b^4\Sigma^-$ 态光谱常数的理论研究非常有限^[9,13,29]. 较早的理论工作是由 Cossart 等^[13] 于 1983 年报道的. Cossart 等^[13] 运用基于自洽场的组态相互作用方法计算了 $b^4\Sigma^-$ 态的光谱常数. 从表 1 可以看出, 他们的结果远远偏离实验值^[10,13,19]. Ornellas 等^[29] 于 1998 年在 MRCI/cc-pVQZ 理论水平计算了 $b^4\Sigma^-$ 态的势能曲线, 并拟合得到相应的光谱常数 (T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 $\omega_e y_e$), 由表 1 可见, 其 $\omega_e x_e$ 值虽偏离实验结果^[19] 只有 0.83 cm^{-1} , 优于本文所结果, 但其主要光谱常数 T_e , R_e 和 ω_e 却劣于本文. 最近, Houria 等^[9] 分别采用 MRCI/cc-pV5Z 方法和 MRCI+Q/cc-pV5Z 方法计算了该态的势能曲线, 并拟合得到了该态的光谱常数 (T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e 和 α_e). 通过比较, 作者发现他们最好的结果是在 MRCI+Q/cc-pV5Z 水平得到的. 与实验结果^[10,19] 比较后发现, 他们的光谱常数也劣于本文结果.

表 2 MRCI+Q/AV5Z+CV+DK+SO 理论水平下用全电子的 ACVTZ 基组作 SOC 修正所计算的 $b^4\Sigma_{1/2}^-$ 和 $b^4\Sigma_{3/2}^-$ 态的光谱常数

数据来源	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$10^3 \omega_e y_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^3 \alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$10^6 D_e/\text{cm}^{-1}$
$b^4\Sigma_{1/2}^-$	38168	0.1532	985.33	8.37416	234.576	0.67358	6.84618	1.25554
$b^4\Sigma_{3/2}^-$	38169	0.1532	985.32	8.42128	242.432	0.67358	6.82524	1.25619

下面讨论旋轨耦合效应对光谱常数的影响. 表 2 列出了在 MRCI+Q/AV5Z+CV+DK+SO 理论水平用全电子 ACVTZ 基组作旋轨耦合修正时得到的 $b^4\Sigma_{1/2}^-$ 和 $b^4\Sigma_{3/2}^-$ 态的光谱常数, 图 1 所示的是采用 MRCI+Q/AV5Z+CV+DK 方法所得的 SO^+ ($b^4\Sigma^-$) 的势能曲线和采用非收缩全电子 ACVTZ 基作旋轨耦合修正后得到的 SO^+ ($b^4\Sigma_{1/2,3/2}^-$) 在平衡位置附近的势能曲线.

作者仔细比较后发现, $b^4\Sigma^-$ 态的两个 Ω 分量 $1/2$ 和 $3/2$ 在平衡位置附近的激发能按 $1/2, 3/2$ 的顺序增大, $1/2 - 3/2$ 的分裂值 1 cm^{-1} ; 旋轨耦合修正对 R_e 没有影响; 对 ω_e 的影响非常小, $b^4\Sigma_{1/2}^-$ 和 $b^4\Sigma_{3/2}^-$ 态 ω_e 值仅相差 0.01 cm^{-1} . 由于它们到 $a^4\Pi_i$ 态的跃迁尚未有实验观察结果, 所以无法

直接与实验结果进行比较.

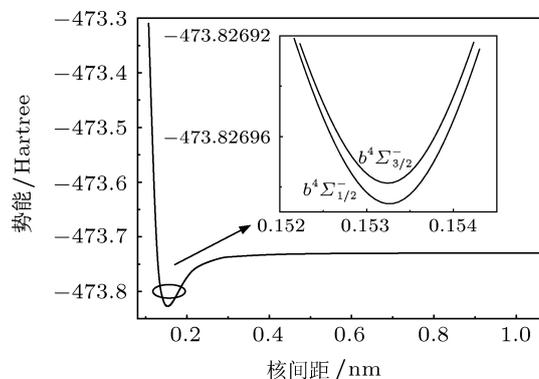


图 1 MRCI+Q/AV5Z+CV+DK 下 SO^+ 离子 $b^4\Sigma^-$ 态和 $b^4\Sigma_{1/2}^-$ 及 $b^4\Sigma_{3/2}^-$ 态势能曲线

通过以上比较可以看出, SO^+ 离子 $\text{b}^4\Sigma^-$ 态的光谱常数与实验结果较一致, 说明本文计算得到的 SO^+ ($\text{b}^4\Sigma^-$) 离子的势能曲线是准确、可靠的. 虽然没有其他理论和实验对 SO^+ ($\text{b}^4\Sigma^-$) 离子的旋轨耦合效应进行研究, 但由于 $\text{b}^4\Sigma_{1/2}^-$ 和 $\text{b}^4\Sigma_{3/2}^-$ 态的光谱数据的计算和拟合方法与 SO^+ ($\text{b}^4\Sigma^-$) 离子的都相同, 因此作者有理由相信 $\text{b}^4\Sigma_{1/2}^-$ 和 $\text{b}^4\Sigma_{3/2}^-$ 态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 SO^+ ($\text{b}^4\Sigma^-$) 的振动能级等分子常数.

3.2 分子常数

利用 MRCI+Q/AV5Z+CV+DK 计算得到的势能曲线, 借助于 MOLCAS 7.4 程序包中的 VIBROT 模块^[44], 使用 Numerov's 方法通过求解核运动

的振转 Schrödinger 方程, 计算了该离子 $\text{b}^4\Sigma^-$ 态的振动能级 $G(v)$ 、惯性转动常数 B_v 和离心畸变常数 D_v 等分子常数. 由于篇幅限制, 表 3 仅列出无转动 SO^+ 离子该态前 20 个振动态的计算结果. 实验方面, 文献 [13] 报道了该态的 B_v 和 $\Delta G_{v+1/2}$, 文献 [26] 报道了 $\text{b}^4\Sigma^- \rightarrow \text{a}^4\Pi_{5/2}$ 跃迁 (1, 0) 波带所对应的 B_v 和 D_v . 理论方面, 仅文献 [29] 报道了 $\text{b}^4\Sigma^-$ 态的 $\Delta G_{v+1/2}$. 从表 3 可以看出, 本文的 B_v 与实验结果^[13,19] 相符很好. 当 $v = 1$ 时, 本文结果偏离实验值^[13,26] 分别为 0.149% 和 0.273%. 至于 $G(v)$, 本文的 $G(1)$ 和 $G(0)$ 的差值为 967.84 cm^{-1} , $G(2)$ 和 $G(1)$ 的差值为 949.03 cm^{-1} , 偏离实验结果^[13] 分别只有 8.84 cm^{-1} (0.921%) 和 3.03 cm^{-1} (0.320%); 也是较准确的. 至于高阶小量 D_v , 本文结果偏离实验值^[26] 为 $5.9830 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$, 也是相符的.

表 3 MRCI+Q/AV5Z+CV+DK 理论水平得到的无转动时 SO^+ 离子 $\text{b}^4\Sigma^-$ 态的 $G(v)$, B_v 和 D_v 值及与实验结果的比较

v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$		B_v/cm^{-1}		$10^6 D_v/\text{cm}^{-1}$	
	本文计算	本文计算	实验结果 ^[13]	实验结果 ^[26]	本文计算	实验结果 ^[26]
0	490.52	0.670139	—	—	1.2691	—
1	1458.36	0.663108	0.6641	0.664926	1.2921	1.8904
2	2407.39	0.655893			1.3169	
3	3337.28	0.648532			1.3436	
4	4247.71	0.640979			1.3757	
5	5138.05	0.633231			1.4077	
6	6008.02	0.625325			1.4463	
7	6857.15	0.61722			1.4872	
8	7685.07	0.608976			1.5391	
9	8491.29	0.600598			1.5946	
10	9275.56	0.592200			1.6557	
11	10038.00	0.584005			1.701	
12	10779.78	0.576319			1.7425	
13	11502.58	0.569213			1.8173	
14	12207.29	0.562462			1.9108	
15	12894.32	0.556097			1.9805	
16	13564.69	0.550119			2.0497	
17	14219.22	0.544292			2.0881	
18	14858.84	0.538641			2.1037	
19	15484.54	0.533028			2.1100	

遗憾的是, 由于文献尚未报道 $\text{SO}^+(\text{b}^4\Sigma^-)$ 离子高振动态分子常数的实验和理论结果, 因此暂时无法将本文结果与其进行直接比较. 但前面的讨论已得出, 本文用 MRCI+Q/AV5Z+CV+DK 方法得到的光谱常数和低振动态的分子常数是准确的. 由于本文方法已被证明十分可靠 [35–37,46–49], 而且 $G(v)$, B_v 和 D_v 来自同一势能曲线和同一拟合方法, 因此作者有理由相信, 表 3 列出的高振动态的 $G(v)$ 和 B_v 也应是准确的. 这些数据可为进一步的光谱实验和理论研究提供可靠参考.

4 结论

本文利用 MRCI+Q 方法和相关一致基 AV5Z, 在 0.103—1.083 nm 的核间距范围内计算了该离子 $\text{b}^4\Sigma^-$ 态的势能曲线. 为提高势能曲线的计算精度, 首次在计算中考虑了核价相关修正、相对论修正和旋轨耦合修正对势能曲线的影响. 核价

相关修正由 cc-pCVTZ 基组计算的; 相对论修正是在 cc-pV5Z 基组水平上使用 DKH3 哈密顿量近似计算的. 利用完全 Breit-Pauli 旋轨耦合算符和全电子 aug-cc-pCVTZ 基组考虑旋轨耦合效应对光谱常数的影响. 利用得到的势能曲线, 拟合出了各种情况下的光谱常数、并进行了详尽的分析和讨论. 结果表明: 在 MRCI+Q/AV5Z+CV+DK 理论水平获得的光谱常数总体上最接近实验值. 在 MRCI+Q/AV5Z+CV+DK 理论水平, 用全电子的 ACVTZ 基组作轨耦合修正得到的 $\text{b}^4\Sigma^-$ 态的耦合分裂常数为 1 cm^{-1} ; 利用在 MRCI+Q/AV5Z+CV+DK 理论水平得到的势能曲线, 通过求解核运动的振转 Schrödinger 方程, 计算了无转动 SO^+ 离子 $\text{b}^4\Sigma^-$ 态前 20 个振动态的 $G(v)$, B_v 和 D_v 等分子常数. 且多数分子常数均为首次报道. 本文得到的 $\text{b}^4\Sigma^-$ 态详尽的光谱数据能为进一步研究该离子的光谱性质提供可靠的参考.

- [1] Woods R C 1988 *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* **324** 141
- [2] Turner B E 1992 *Astrophys. J.* **396** L107
- [3] Turner B E 1994 *Astrophys. J.* **430** 727
- [4] Turner B E 1996 *Astrophys. J.* **468** 694
- [5] Marconi M L, Mendis D A, Mitchell D L, Lin R P, Korth A, Réme H 1991 *Astrophys. J.* **378** 756
- [6] Kivelson M G, Khurana K K, Walker R J, Warnecke J, Russell C T, Linker J A, Southwood D J, Polanskey C 1996 *Science*. **274** 396
- [7] Russell C T, Kivelson M G 2000 *Science*. **287** 1998
- [8] Blanco-Cano X, Russell C T, Strangeway R J, Kivelson M G, Khurana K K 2001 *Adv. Space Res.* **28** 1469
- [9] Houria A B, Lakhdar Z B, Hochlaf M 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 054313
- [10] Dyke J M, Golob L, Jonathan N, Morris A, Okuda M, Smith D J 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **70** 1818
- [11] Tsuji M, Yamagiwa C, Endoh M, Nishimura Y 1980 *Chem. Phys. Lett.* **73** 407
- [12] Murakami I, Tsuji M, Nishimura Y 1982 *Chem. Phys. Lett.* **92** 131
- [13] Cossart D, Lavendy H, Robbe J M 1983 *J. Mol. Spectrosc.* **99** 369
- [14] Coxon J A, Foster S C 1984 *Mol. Spectrosc.* **103** 281
- [15] Hardwick J L, Luo Y, Winicur D H, Coxon J A 1984 *Can. J. Phys.* **62** 1792
- [16] Milkman I W, Choi J C, Hardwick J L, Moseley J T 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 1679
- [17] Milkman I W, Choi J C, Hardwick J L, Moseley J T 1988 *J. Mol. Spectrosc.* **130** 20
- [18] Dujardin G, Leach S 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 2521
- [19] Cosby P C 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 1102
- [20] Reddy R R, Reddy A S R 1986 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **35** 167
- [21] Norwood K, Ng C Y 1989 *Chem. Phys. Lett.* **156** 145
- [22] Amano T, Warner H E 1991 *J. Mol. Spectrosc.* **146** 519
- [23] Dyke J M, Haggerston D, Morris A, Stranges S, West J B, Wright T G, Wright A E 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 821
- [24] Li S, Zheng R, Huang G M, Duan C X 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **252** 22
- [25] Lam C S, Wang H L, Xu Y T, Lau K C, Ng C Y 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 144304
- [26] Chen J X, Deng L H, Shao X P, Chen Y, Zhang J L, Wu L, Chen Y Q, Yang X H 2009 *Chem. Phys. Lett.* **477** 45
- [27] Klotz R, Marian C M, Peyerimhoff S D 1983 *Chem. Phys.* **76** 367
- [28] Balaban A T, De Maré G R, Poirier R A 1989 *J. Mol. Struct. Theochem* **183** 103
- [29] Ornellas F R, Borin A C 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 2202
- [30] Qian Q, Yang C L, Gao F, Zhang X Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4420 (in Chinese) [钱琪, 杨传路, 高峰, 张晓燕 2007 物理学报 **56** 4420]
- [31] Reiher M, Wolf A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2037
- [32] Wolf A, Reiher M, Hess B A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9215
- [33] Woon D E, Dunning T H 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 4572
- [34] Peterson K A, Dunning T H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10548
- [35] Shi D H, Li W T, Zhang X N, Sun J F, Liu Y F, Zhu Z L, Wang J M 2011 *J. Mol. Spectrosc.* **266** 27
- [36] Shi D H, Liu H, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2011 *J. Mol. Spectrosc.* **269** 143
- [37] Shi D H, Niu X H, Sun J F, Zhu Z L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 093105 (in Chinese) [施德恒, 牛相宏, 孙金锋, 朱遵略 2012 物理学报 **61** 093105]
- [38] Liu K, Bian W S 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 256

- [39] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [40] Richartz A, Buenker R J, Peyerimhoff S D 1978 *Chem. Phys.* **28** 305
- [41] Woon D E, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [42] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [43] 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, Thorsteins-son T, Wang M, Wolf A MOLPRO, version 2008.1, a package of *ab initio* programs, <http://www.molpro.net>
- [44] Krogh J W, Lindh R, Malmqvist P Å, Roos B O, Veryazov V, Widmark P O 2009 *User Manual, Molcas Version 7.4* (Lund: Lund University)
- [45] de Jong W A, Harrison R J, Dixon D A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 48
- [46] Chen H J, Cheng X L, Tang H Y, Wang Q W, Su X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4556 (in Chinese) [陈恒杰, 程新路, 唐海燕, 王全武, 苏欣纺 2010 物理学报 **59** 4556]
- [47] Yan B, Liu L L, Wei C L, Guo J, Zhang Y J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 043101
- [48] Wang J M, Feng H Q, Sun J F, Shi D H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 023102
- [49] Wang J M, Sun J F, Shi D H, Zhu Z L, Li W T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 063104 (in Chinese) [王杰敏, 孙金锋, 施德恒, 朱遵略, 李文涛 2012 物理学报 **61** 063104]

Investigations on spectroscopic parameters and molecular constants of SO^+ ($\text{b}^4\Sigma^-$) cation*

Xing Wei¹⁾ Liu Hui¹⁾ Shi De-Heng^{2)†} 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 28 April 2012; revised manuscript received 10 July 2012)

Abstract

The potential energy curve (PEC) of $\text{b}^4\Sigma^-$ electronic state of the SO^+ cation is calculated using the internally contracted multi-reference configuration interaction approach with the Davidson modification (MRCI+Q) for internuclear separations from 0.103 to 1.083 nm. The basis set used is a correlation-consistent aug-cc-pV5Z basis set. The spin-orbit coupling effect on the spectroscopic parameters is taken into account by the state interaction approach with the full Breit-Pauli operator with all-electron basis set, aug-cc-pCVTZ. To improve the quality of PEC and spin-orbit coupling constant, core-valence correlation and relativistic corrections are included. Core-valence correlation correction is calculated using a cc-pCVTZ basis set. Relativistic corrections are included by the third-order Douglas-Kroll Hamiltonian approximation at the level of a cc-pV5Z basis set. At the MRCI+Q/aug-cc-pV5Z+CV+DK level, the spin-orbit coupling constant of the SO^+ ($\text{b}^4\Sigma_{1/2,3/2}^-$) is 1 cm^{-1} when the aug-cc-pCVTZ basis set is used for the spin-orbit coupling calculations. The spectroscopic parameters are determined and compared with those reported in the literature. Excellent agreement is found between the present results and the measurements. The vibrational level $G(v)$ inertial rotation constant B_v and centrifugal distortion constant D_v are predicted for each vibrational state of the $\text{b}^4\Sigma^-$ electronic state by solving the ro-vibrational Schrödinger equation of nuclear motion using Numerov's method and those of the first 20 vibrational states are reported for the non-rotation SO^+ cation. Comparison with the measurements demonstrates that the present vibrational manifolds are both reliable and accurate. They should be good predictions for future experimental or theoretical research.

Keywords: spin-orbit coupling, spectroscopic parameters, molecular constants, core-valence correlation and relativistic corrections

PACS: 31.15.vn, 31.15.ae, 31.15.aj, 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 in China (Grant No. 2008 HASTIT008), the Program for Science & Technology of Henan Province in China (Grant No. 122300410303), and the Natural Science Foundation of Educational Bureau of Henan Province in China (Grant No. 2011C140002).

† E-mail: dh-shi@htu.cn