

SiN 自由基 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态的光谱常数研究*

王杰敏^{1)†} 冯恒强¹⁾ 孙金锋¹⁾²⁾ 施德恒²⁾ 李文涛²⁾ 朱遵略²⁾

1) (洛阳师范学院物理与电子信息学院, 洛阳 471022)

2) (河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2012年7月5日收到; 2012年7月30日收到修改稿)

采用内收缩多参考组态相互作用 (MRCI) 方法, 结合价态范围内的最大相关一致基 aug-cc-pV6Z, 计算了 SiN 自由基 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态的势能曲线. 采用 Davidson 修正来避免由于 MRCI 方法本身的大小一致性缺陷产生的误差. 为了提高计算精度, 进一步考虑了相对论修正和核价相关修正对势能曲线的影响. 相对论修正是利用二阶 Douglas-Kroll 哈密顿近似在 cc-pV5Z 基组水平进行的; 同时核价相关修正是在 cc-pCV5Z 基组水平进行的. 对这些势能曲线进行拟合, 得到各种水平下三个电子态的光谱常数 (T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, α_e 和 B_e), 并详细分析了 Davidson 修正、相对论修正和核价相关修正对光谱常数的影响. 与其他理论结果和实验数据进行比较, 可知本文的结果更精确、更完整.

关键词: SiN, 光谱常数, 相对论修正, 核价相关修正

PACS: 31.50.-x, 34.20.-b, 31.15.A-, 33.15.Mt

DOI: 10.7498/aps.62.013105

1 引言

氮的化学性质类似于碳, 碳化物的性质已经为人们所熟悉, 天文学家期望能像了解碳化物性质一样了解氮化物的性质^[1]. 氮化硅薄膜广泛生长于各种等离子体系, 在半导体工业中的绝缘质制造方面有很重要的作用, 这些薄膜直接来源于包含硅原子和氮原子的分子, 例如双原子分子 SiN^[2]. 硅原子主要产生于恒星核合成的后期阶段^[3], SiN 自由基是恒星大气的重要成分. 基于以上原因, SiN 自由基引起了众多分子光谱学家和天体物理学家的兴趣.

实验方面, 许多学者都对 SiN 自由基的光谱性质进行了研究^[1-14]. 1913年, Jevons^[4] 首次报道了 SiN 自由基的发射光谱, 该光谱是通过在活性碳的余辉中导入 SiCl₄ 蒸气得到的. 自此以后, SiN 的发射光谱受到广泛研究^[5,6]. 直到 1984年, Saito

等^[3] 首次报道了 SiN 自由基的吸收光谱, 该光谱是通过 SiCl₄/N₂ 或 SiH₄/N₂ 这两种混合气体进行直流辉放电得到的. 迄今为止, 大量的跃迁体系 (包括 $A \rightarrow X$, $B \rightarrow X$, $B \rightarrow A$, $D \rightarrow A$, $L \rightarrow A$ 等) 已经被报道, 并进行了振转分析. 在这些研究中, $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 体系的高分辨率的可见发射光谱和 $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ 体系的红外光谱都已被详细地报道. 其中, 1979年之前的部分实验数据收集在 Huber 和 Herzberg^[14] 于 1979年发表的专著中.

理论方面, 较早的从头计算是 Bruna 等^[15] 于 1983年开展的, 他们使用多参考双激发组态相互作用方法计算了 SiN 自由基三个低能态 ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$) 的相关能. 自此以后, 各种理论研究^[15-21] 对 SiN 自由基的光谱性质进行了计算, 并且得到了相应的光谱常数 (T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, α_e , B_e). 众所周知, 核价相关和相对论修正对于高精度的计算是非常必要的. 然而, 在这些研究中很少考虑核价相关

* 国家自然科学基金 (批准号: 41074124)、河南省高校科技创新人才支持计划 (批准号: 2010HASTIT022)、河南省科技厅基础研究项目 (批准号: 122300410331) 和河南省教育厅自然科学研究计划 (批准号: 12A140009) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wangjiemin.1980@163.com

和相对论对光谱常数的影响. 因此, 本文对 SiN 自由基 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态的光谱性质以及核价相关与相对论修正对光谱常数的影响进行了详尽的研究.

本文采用内收缩多参考组态相互作用 (MRCI) 方法 [22] 结合价态范围内最大的相关一致基, aug-cc-pV6Z [23,24], 在 Molpro 程序包 [25] 中对 SiN 自由基 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态的势能曲线进行了计算. 分别在 cc-pV5Z 和 cc-pCV5Z 基组水平考虑了相对论和核价相关修正对势能曲线的影响. 利用修正后的势能曲线, 使用 Molcas7.4 程序包 [26] 提供的 Vibrot 软件进行势能曲线拟合, 得到各电子态的光谱常数.

2 计算方法

MRCI 方法是一种可靠的势能曲线计算方法, 在计算过程中能够系统地处理那些对相关能有重要贡献的组态作用函数 (CSF), 因此可以精确地处理较小的分子 [27-29]. 但是 MRCI 方法本身存在大小不一致缺陷, 有多种方法可以克服这种缺陷, 其中最普遍的一种方法是 Davidson (+ Q) 修正. 采用 MRCI 和 MRCI + Q 方法分别结合相关一致基 aug-cc-pV6Z 对 SiN 自由基的 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态进行能量扫描计算. 计算过程中先对其进行完全活性空间自洽场方法 (CASSCF) 计算, 计算结果作为 MRCI 计算的参考波函数.

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 SiN), 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 及其后续的 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 SiN 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 Si 原子的 3s3p 及 N 原子的 2s2p 壳层电子. 其余电子则放入 6 个闭壳层轨道中 (包括 4 个 a_1 轨道、1 个 b_1 轨道、1 个 b_2 轨道). 这样, 参与计算的分子轨道共 14 个 (分别为 8 个 a_1 轨道, 3 个 b_1 轨道, 3 个 b_2 轨道). 在各电子态的平衡位置附近取 30 个能量点进行扫描计算, 计算步长取为 0.002 nm. 其中, 对于 $X^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态, 扫描范围为 0.134—0.192 nm; 对于 $A^2\Pi$ 电子态,

扫描范围为 0.146—0.204 nm. 我们使用分子轨道 ($8a_1, 3b_1, 3b_2$) 在以上范围内计算, 得到的势能曲线非常光滑.

利用 Molcas 程序包中的 Vibrot 软件对扫描得到的势能曲线进行拟合, 得到 SiN 自由基各电子态在 MRCI/aug-cc-pV6Z 水平的光谱常数 D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, α_e , B_e 等, 结果列入表 1 中.

对于高精度的计算, 相对论效应对光谱常数的影响是非常重要的且不可忽略的. 本文在 cc-pV5Z 基组水平重新计算了考虑相对论和未考虑相对论效应的各电子态势能曲线. 对于全电子计算, 考虑相对论效应的最好方法是二阶 Douglas-Kroll 哈密顿 (DKH) 近似, 本文正是使用这种方法. 把考虑相对论效应得到的能量值与未考虑相对论效应得到能量值相减, 所得差值就是相对论的贡献. 把该差值加到相应的 aug-cc-pV6Z 能量上, 就得到了相对论修正后的势能曲线.

核价相关修正对于较小分子来说非常重要, 为了提高光谱常数的计算精度, 我们的计算中包含了核价相关修正. 在此, 我们使用全电子相关的 cc-pCV5Z 和包含冻芯近似的 cc-pV5Z 基组分别计算了势能曲线. 这两组能量的差值就是核价相关的贡献. 把该差值加到相应的 aug-cc-pV6Z 能量上, 就得到了核价相关修正后的势能曲线.

同时把相对论的贡献和核价相关的贡献加到 aug-cc-pV6Z 能量上, 就得到同时考虑相对论和核价相关修正的势能曲线. 同样利用 Molcas 程序包中的 Vibrot 软件对修正后的各态势能曲线进行拟合, 得到相应的光谱常数, 结果列入表 1 中.

3 结果与讨论

图 1 给出了 SiN 自由基 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态在 MRCI/aug-cc-pV6Z 理论水平的势能曲线. 由图 1 可以看出, 三个态的势能曲线都非常光滑, 因此可以进一步在此基础上考虑 Davidson、核价相关和相对论修正对势能曲线的影响.

下面讨论 Davidson、核价相关和相对论修正对光谱常数的影响. 其中, $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ 和 α_e 作为高阶小量, 对分子常数的影响不大. 因此, 此处只讨论这些修正对重要光谱常数 T_e , R_e , ω_e 和 B_e 的影响.

通过比较 MRCI + Q 和 MRCI 方法各电子态相应的能量值, 我们发现 Davidson 修正降低了这三个电子态的能量. 在平衡位置附近, $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和

$B^2\Sigma^+$ 电子态的总能量分别降低了 15.6, 16.4, 18.5 mHartree.

由表 1 可知, Davidson 修正降低了激发态的激发能. 例如, 对于 $A^2\Pi$ 电子态, 在 aug-cc-pV6Z 水平考虑 Davidson 修正的 T_e 值为 1875.41 cm^{-1} , 而在同样水平下不考虑该修正的 T_e 值为 2051.21 cm^{-1} , Davidson 修正使 $A^2\Pi$ 电子态的 T_e 值降低了 175.8 cm^{-1} . 同样, 该修正使 $B^2\Sigma^+$ 电子态的 T_e 值降低了 653.6 cm^{-1} . Davidson 修正对平衡核间距 R_e 的影响较小且不规律, 使 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 电子态的 R_e 分别增大了 0.00007 nm 和 0.0001 nm , 使 $B^2\Sigma^+$ 电子态的 R_e 减小了 0.00005 nm . 该修正对 ω_e 和 B_e 的影响正好与 R_e 相反, 使 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 电子态的值减小, 而使 $B^2\Sigma^+$ 态的值增大. 具体变化如下: 对于 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态, ω_e 值的变化分别为 $2.76, 3.76$

和 6.33 cm^{-1} ; B_e 值的变化分别为 $0.00065, 0.00075$ 和 0.00044 cm^{-1} .

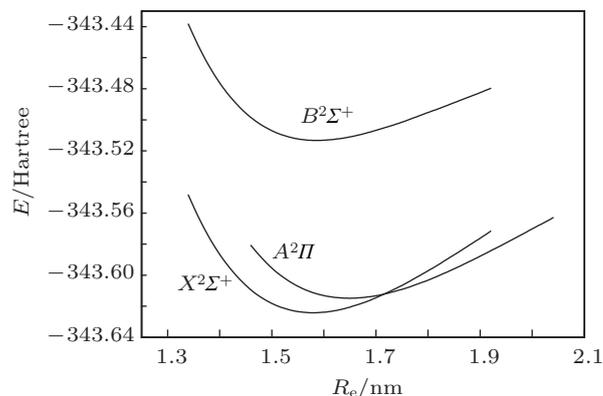


图 1 SiN 自由基 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态 MRCI/aug-cc-pV6Z 理论水平的势能曲线

表 1 相对论修正和核价相关修正对 SiN ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$) 光谱常数的影响

	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^3 \alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$10^2 \omega_e y_e/\text{cm}^{-1}$
$X^2\Sigma^+$							
MRCI	0	0.15791	1145.56	6.37152	0.72439	5.416	-0.429
+dk	0	0.15787	1144.55	6.37068	0.72478	5.423	-0.148
+cv	0	0.15727	1157.30	6.26105	0.73035	5.376	-0.483
+cv+dk	0	0.15722	1156.31	6.25302	0.73076	5.387	-0.814
MRCI+Q	0	0.15798	1142.80	6.44534	0.72374	5.457	-0.509
+dk	0	0.15794	1141.79	6.44678	0.72413	5.468	-0.259
+cv	0	0.15738	1153.48	6.35736	0.72930	5.422	-0.334
+cv+dk	0	0.15734	1152.46	6.36458	0.72971	5.436	-0.270
实验结果 ^[14]		0.15719	1151.36	6.47	0.7311	5.65	
$A^2\Pi$							
MRCI	2051.21	0.16482	1029.15	6.19788	0.66490	5.291	-2.289
+dk	2043.31	0.16480	1027.88	6.19864	0.66508	5.303	-2.358
+cv	2260.37	0.16409	1041.78	6.19558	0.67090	5.290	-1.998
+cv+dk	2253.13	0.16406	1040.53	6.19430	0.67109	5.303	-1.985
MRCI+Q	1875.41	0.16492	1025.39	6.31734	0.66415	5.341	-3.664
+dk	1871.46	0.16490	1024.09	6.31030	0.66433	5.352	-3.558
+cv	2020.05	0.16419	1037.14	6.31418	0.67010	5.348	-2.540
+cv+dk	2011.92	0.16416	1035.88	6.32148	0.67030	5.362	-2.770
实验结果 ^[1]	2032.04	0.16419	1031.94	6.17531	0.67008	5.434	-0.467
$B^2\Sigma^+$							
MRCI	24347.43	0.15868	1028.34	12.2916	0.71745	9.025	19.88
+dk	24592.36	0.15870	1021.97	12.5405	0.71720	9.195	19.23
+cv	25222.70	0.15787	1041.85	11.9456	0.72480	8.928	14.24
+cv+dk	25469.39	0.15789	1035.78	12.1521	0.72463	9.087	14.43
MRCI+Q	23693.83	0.15863	1034.67	12.6698	0.71789	9.063	26.57
+dk	23935.04	0.15865	1028.25	12.9810	0.71767	9.248	25.66
+cv	24780.89	0.15787	1044.82	12.3817	0.72481	9.020	20.39
+cv+dk	25019.02	0.15788	1038.72	12.6623	0.72466	9.195	20.17
实验结果 ^[14]	24299.21	0.15798	1031.03	16.85	0.7238	10.48	

注 “+cv”表示核价相关修正; “+dk”表示相对论修正; “+cv+dk”表示核价相关修正和相对论修正.

进一步对包含 Davidson 修正的结果进行比较, 讨论相对论修正和核价相关修正对 SiN 自由基光谱常数的影响.

相对论修正使各电子态在平衡位置附近的总能量降低了约 632 mHartree. 由表 1 不难发现, 相对论修正使 $A^2\Pi$ 电子态的 T_e 值减少了 3.95 cm^{-1} , $B^2\Sigma^+$ 电子态的 T_e 值增大了 241.21 cm^{-1} . 对于 R_e 值, 该修正对各电子态的影响是不规律的, $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 电子态的值增大, 而 $B^2\Sigma^+$ 电子态的值减小. 该修正对 B_e 值的影响正好与 R_e 值相反, 增大了 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 电子态的值, 同时减小了 $B^2\Sigma^+$ 电子态的值. 对于 ω_e 值, 该修正对各电子态的影响是一致的, 都使其减小. 各常数的变化具体如下: 对于 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态, 相对论修正使 R_e 值分别改变了 0.00004 , 0.00002 和 0.00002 nm ; ω_e 值分别改变了 1.01 , 1.3 和 6.42 cm^{-1} ; B_e 值分别改变了 0.00039 , 0.00018 和 0.00022 cm^{-1} .

核价相关修正对总能量的影响较小, 使各电子态在平衡位置附近的总能量降低了仅 0.67 mHartree . 由表 1 不难发现, 该修正增大了 T_e , ω_e 和 B_e 值, 同时减小了 R_e 值. 例如, 该修正使 $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态的 T_e 值分别增大了 144.64 和 1087.06 cm^{-1} ; 同时使 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态的 R_e 值分别减小了 0.0006 , 0.00073 和 0.00076 nm ; ω_e 值分别增大了 10.68 , 11.75 和 10.15 cm^{-1} ; B_e 值分别增大了 0.00556 , 0.000595 和 0.00692 cm^{-1} .

通过比较可以看出, 核价相关修正对 SiN 自由基光谱常数的影响明显大于相对论的影响. 同时考虑这两种修正后的光谱常数与没有考虑修正前的常数相比, 可发现同时考虑两种修正对光谱常数的影响与单独考虑核价相关修正的影响是一致的. 具体如下: 1) 对于 T_e 值, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态分别增大了 136.51 和 1325.19 cm^{-1} ; 2) 对于 R_e 值, $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态分别减小了 0.00064 , 0.00076 和 0.00075 nm ; 3) 对于 ω_e 和 B_e 值, 各电子态的结果都得到相应的增加. $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态的 ω_e 分别增大了 9.66 , 10.49 和 4.05 cm^{-1} , B_e 分别增大了 0.00597 , 0.00615 和 0.00677 cm^{-1} .

总体上看, Davidson、核价相关和相对论修正后的 SiN 自由基各电子态的光谱常数与未修正的结果相比, 明显得到了改善, 更接近实验值^[1,14]. 因此, 我们把考虑修正后的光谱常数列入表 2 中与实

验结果和其他理论计算结果进行比较.

前面已经提到, 许多理论工作者^[15-21] 对 SiN 自由基的光谱性质进行了研究. 1983 年, Bruna 等^[15] 使用多参考双激发组态相互作用 (MRD-CI) 方法结合分子轨道基组计算了 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态的相关能. 但是在他们的研究中, 没有计算相应的光谱常数. 1989 年, Müller-Plathe 和 Laaksonen^[16] 利用有限差分 Hartree-Fock 方法对包括 SiN 在内的多个含硅双原子分子的光谱性质进行了研究, 给出了 SiN 基态的光谱常数. 由表 2 可以看出, 他们只计算了两个参数 R_e 和 ω_e , 并且结果远远偏离实验值^[14]. Chong^[17] 采用局域密度近似方法和 quadruple-zeta 基组加三重激化函数计算了 SiN 基态的光谱性质. 遗憾的是, 与实验结果相比, 其 R_e 太小而 ω_e 又太大, 计算精度远远低于本文结果.

1996 年, Cai 等^[18] 选择 MRCI 方法和团簇耦合理论 (CCSD(T)) 结合相关一致基研究了该自由基的光谱性质. 他们分别在 MRCI/cc-pVTZ 和 CCSD(T)/cc-pV nZ ($n = D, T, Q, \infty$) 理论水平得到了 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 电子态的光谱常数, 其最优结果是在 CCSD(T)/cc-pV ∞Z 理论水平考虑核相关得到的, 该结果已列入表 2 中. 由表 2 很容易看出, 他们的结果达到了很高的计算精度. 与实验值相比, 其 $X^2\Sigma^+$ 态的 R_e 略优于本文结果. 然而不幸的是, 一方面, 其他重要参数如 $X^2\Sigma^+$ 态的 ω_e 和 $A^2\Pi$ 态的 T_e 和 R_e 都劣于本文结果. 至于 $A^2\Pi$ 态的 R_e , 本文更接近最新的实验值 2032.04 cm^{-1} . 另一方面, 他们只计算了 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 两个电子态. 两年后, Cai 等^[19] 在 MRCI/cc-pVTZ 理论水平重新计算了 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态的光谱常数, 结果如表 2 所列. 由于他们选择的方法与本文相同, 但是基组远远小于本文所选基组, 故本文结果更准确.

2002 年, Kalcher^[20] 利用完全活性空间平均耦合对函数 (CAS-ACPF) 方法结合 cc-pVQZ 基组对 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 电子态进行了光谱性质计算. 通过简单的计算可以看出, 他们的结果远远偏离实验值, 例如, $A^2\Pi$ 态的 T_e 比实验值^[14] 小 185.04 cm^{-1} , 偏差率高达 9.1%. 最近, Kerkinesa 和 Mavridis^[21] 使用基于 Hartree-Fock 参考波函数的团簇耦合方法 (RHF-RCCSD(T)) 研究了 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 电子态. 在

表2 SiN($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$) 的光谱常数与实验结果及其他理论计算结果的比较

	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^3 \alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$10^2 \omega_e y_e/\text{cm}^{-1}$
$X^2\Sigma^+$							
本文结果	0	0.15734	1152.46	6.36458	0.72971	5.436	-0.270
实验结果 ^[10]	0		1151.30	6.463			-0.69
实验结果 ^[13]	0	0.1570	1151.36	6.47	0.7311	5.65	
实验结果 ^[14]	0	0.15719	1151.36	6.47	0.7311	5.65	
理论计算 ^[16]	0	0.1524	1337.8				
理论计算 ^[17]	0	0.15685	1189	6.47		5.23	
理论计算 ^[18]	0	0.15724	1155		0.73048	5.47	
理论计算 ^[19]	0	0.15809	1152	6.24	0.72279	5.35	-0.3
理论计算 ^[20]	0	0.15851	1134.9	6.43	0.719		
理论计算 ^[21]	0	0.15773					
$A^2\Pi$							
本文结果	2011.92	0.16416	1035.88	6.32148	0.67030	5.362	-2.770
实验结果 ^[1]	2032.04	0.16419	1031.94	6.17531	0.67008	5.434	-0.467
实验结果 ^[9]	2032.4	0.1641879			0.670090	5.4546	
实验结果 ^[10]	2032.15		1031.65	5.989			-3.02
实验结果 ^[14]		0.16357	1044.41	6.20	0.67516		
理论计算 ^[18]	2053	0.16395	1044		0.67217	5.24	
理论计算 ^[19]	2099	0.16501	1025	6.42	0.66342	4.91	1.4
理论计算 ^[20]	1847	0.16545	1018.6	6.14	0.660		
理论计算 ^[21]		0.16450					
$B^2\Sigma^+$							
本文结果	25019.02	0.15788	1038.72	12.6623	0.72466	9.195	20.17
实验结果 ^[10]	24299.19		1031.02	16.879			16.16
实验结果 ^[13]	24299.2	0.1570	1031.03	16.85	0.7238	10.48	
实验结果 ^[14]	24299.21	0.15798	1031.03	16.85	0.7238	10.48	
理论计算 ^[19]	24861	0.15901	1025	13.96	0.71440	9.05	9.9

他们的研究中, 选择了系列相关一致基, aug-cc-pVnZ, aug-cc-pVnZ-DKH, aug-cc-pV(n+d)Z, d-aug-cc-pV(n+d)Z ($n = T, Q, 5, 6$), 其最优结果是由 d-aug-cc-pV(n+d)Z ($n = T, Q, 5, 6$) 外推后得到的. 由表2可知, 他们只计算了 R_e 值.

根据上面的讨论及表2中的数据比较, 可以看出本文考虑 Davidson、核价相关和相对论修正后得到的光谱数据比以往理论研究获得的结果更加准确和完善. 例如, 基态 $X^1\Sigma^+$ 的主要光谱常数 (R_e , ω_e 和 B_e) 与实验值^[14] 的偏差分别只有 0.09%, 0.09% 和 0.19%; 低能激发态 $A^1\Pi$ 的主要光谱常数 (T_e , R_e , ω_e 和 B_e) 与实验值^[1] 的偏差分别只有 0.99%, 0.01%, 0.38% 和 0.03%. $B^2\Sigma^+$ 电子态的主要光谱常数 (T_e , R_e , ω_e 和 B_e) 与实验值^[14] 的偏差分别只有 2.96%, 0.06%, 0.74% 和 0.11%. 以上数据表明, 本文对于 SiN 自由基光谱常数的研究是高质量的、可信的.

4 结论

本文利用高精度的 MRCI 方法和价态范围内的最大相关一致基 aug-cc-pV6Z 在平衡位置附近计算了 SiN 自由基 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态的势能曲线. 为了避免 MRCI 方法本身的大小一致性缺陷对势能曲线的影响, 考虑了 Davidson 修正来消除这种误差. 进一步考虑了相对论修正和核价相关修正对势能曲线的影响. 相对论修正是利用二阶 Douglas-Kroll 哈密顿近似在 cc-pV5Z 基组水平进行的; 核价相关修正是在 cc-pCV5Z 基组水平进行的. 对势能曲线进行拟合, 得到各种水平下三个电子态的光谱常数, 并分析了 Davidson 修正、相对论修正和核价相关修正对光谱常数的影响. 进一步通过与其他理论计算和实验结果的比较, 发现本文结果是高质量的, 并且更加准确和完善.

- [1] Elhanine M, Hanoune B, Guelachvili G, Amiot C 1992 *J. Phys. II France* **2** 931
- [2] Li P, Fan W Y 2003 *Chem. Phys. Lett.* **367** 645
- [3] Saito S, Endo Y, Hirota E 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 6447
- [4] Jevons W 1913 *Proc. R. Soc. A* **89** 187
- [5] Jenč F 1968 *Spectroc. Acta* **24** 259
- [6] Linton C 1975 *J. Mol. Spectrosc.* **55** 108
- [7] Foster S C 1984 *J. Mol. Spectrosc.* **106** 369
- [8] Yamada C, Hirota E 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 2547
- [9] Yamada C, Hirota E 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 46
- [10] Foster S C 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **137** 430
- [11] Naulin C, Costes M, Moudden Z, Ghanem N, Dorthe G 1993 *Chem. Phys. Lett.* **202** 452
- [12] Ito H, Suzuki K, Kondow T, Kuchitsu K 1993 *Chem. Phys. Lett.* **208** 328
- [13] Reddy R R, Ahammed Y N, Gopal K R, Azeem P A, Rao T V R 2000 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **66** 501
- [14] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure (Vol.4) Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company)
- [15] Bruna P J, Dohmann H, Peyerimhoff S D 1984 *Can. J. Phys.* **62** 1508
- [16] Müller-Plathe F, Laaksonen L 1989 *Chem. Phys. Lett.* **160** 175
- [17] Chong D P 1994 *Chem. Phys. Lett.* **220** 102
- [18] Cai Z L, Martin J M L, François J P, Gijbels R 1996 *Chem. Phys. Lett.* **252** 398
- [19] Cai Z L, Martin J M L, François J P 1998 *J. Mol. Spectrosc.* **188** 27
- [20] Kalcher J 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 3311
- [21] Kerkinesa I S K, Mavridisb A 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 124301
- [22] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [23] Woon D E, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [24] Mourik T V, Wilson A K, Dunning T H 1999 *Mol. Phys.* **96** 529
- [25] 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 2008 MOLPRO, version 2008.1, a package of *ab initio* programs
- [26] 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
- [27] Wang J M, Sun J F, Shi D H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 113404
- [28] Sun J F, Wang J M, Shi D H 2011 *Comput. Theor. Chem.* **964** 1
- [29] Wang J M, Sun J F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 123103 (in Chinese) [王杰敏, 孙金锋 2011 物理学报 **60** 123103]

A study on spectroscopic parameters of $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ low-lying electronic states of SiN radical*

Wang Jie-Min^{1)†} Feng Heng-Qiang¹⁾ Sun Jin-Feng¹⁾²⁾ Shi De-Heng²⁾
Li Wen-Tao²⁾ Zhu Zun-Lüe²⁾

1) (College of Physics and Electronic Information, Luoyang Normal College, Luoyang 471022, China)

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

(Received 5 July 2012; revised manuscript received 30 July 2012)

Abstract

The potential energy curves (PECs) of $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ low-lying electronic states of SiN radical are investigated using the highly accurate valence internally contracted multireference configuration interaction (MRCI) approach combining the full valence complete active space self-consistent field method. In the present calculations, the basis sets used are correlation-consistent basis sets, aug-cc-pV6Z. The PECs determined by the MRCI calculations are corrected for size-extensivity errors by means of the Davidson modification (MRCI + Q). To obtain more reliable results, effects of the core-valence correlation and relativistic correction on the PEC are taken into account. The core-valence correlation correction is carried out with the cc-pCV5Z basis set. The way to consider the relativistic correction is to use the second-order Douglas-Kroll Hamiltonian approximation, and the correction is performed at the level of cc-pV5Z basis set. With these PECs, the spectroscopic parameters are determined. A comparison with the experimental data shows that the present spectroscopic parameters are more accurate than the previous calculations.

Keywords: SiN, spectroscopic parameter, core-valence correlation correction, relativistic correction

PACS: 31.50.-x, 34.20.-b, 31.15.A-, 33.15.Mt

DOI: 10.7498/aps.62.013105

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41074124), the Program for Science and Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province, China (Grant No. 2010HASTIT022) and the Program for Science and Technology of Henan, China (Grant Nos. 122300410331, 12A140009).

† Corresponding author. E-mail: wangjiemin.1980@163.com