

多参考组态相互作用方法研究 BS^+ 离子的 势能曲线和光谱性质*

高雪艳 尤凯 张晓美 刘彦磊 刘玉芳†

(河南师范大学, 物理与电子工程学院, 新乡 453007)

(2013年8月13日收到; 2013年9月7日收到修改稿)

利用量子化学从头计算方法 MRCI+ Q 在 AVQZ 级别上对 BS^+ 离子进行了研究. 通过计算得到了与 BS^+ 离解极限 $B^+(^1S_g)+S(^3P_g)$ 和 $B^+(^1S_g)+S(^1D)$ 对应的 5 个 Λ - S 态, 确认了 BS^+ 离子的基态为 $X^3\Pi$ 电子态, 而第一激发态 $^1\Sigma^+$ 的激发能 T_e 仅仅为 564.53 cm^{-1} . 首次纳入的旋轨耦合效应 (SOC) 使得 BS^+ 的 5 个 Λ - S 态分裂成为 9 个 Ω 态, 原有的两个离解极限分裂为 $B^+(^1S_0)+S(^3P_2)$, $B^+(^1S_0)+S(^3P_1)$, $B^+(^1S_0)+(^3P_1)$ 以及 $B^+(^1S_0)+S(^1D_2)$. 在考虑自旋轨道耦合效应之后, Ω 态的基态为 X^2 态. 通过势能曲线 (PECs) 可以发现所得到的 Λ - S 态和 Ω 态均为束缚态, 利用 LEVEL8.0 程序拟合得到了对应电子态的光谱常数, 这些结果可以为实验和理论方面进一步研究 BS^+ 的光谱性质提供准确的电子结构信息.

关键词: 势能曲线, 光谱参数, 多参考组态相互作用方法, Davidson 修正 (+ Q)

PACS: 33.20.-t, 31.15.Ar, 33.20.Df

DOI: 10.7498/aps.62.233302

1 引言

含硫分子和含硫自由基在大气、上升暖气流、燃烧过程以及天体化学中扮演着重要的角色. 作为它们的一员, BS 自由基在过去的几十年中已经得到了广泛的研究^[1-9]. 据我们所知, 已报道的实验和理论工作大部分都集中于对 BS 自由基的研究, 对于 BS^+ 的研究还很少报道, 只有蒋利娟等人对 BS^+ 体系进行了研究^[10]. 然而, 蒋利娟等人的研究仅限于 BS^+ 的 $^1\Sigma^+$ 态, 并且没有考虑旋轨耦合效应. 众所周知, 旋轨耦合效应在分子动力学和分子光谱中占据着重要的地位. 因此把旋轨耦合效应纳入到势能函数的计算中具有非常重要的意义.

本文利用了能够充分考虑动力学相关能的内收缩多参考组态相互作用方法 (MRCI) 在 AVQZ 水平上计算了 BS^+ 自由基的 5 个 Λ - S 电子态, 并且在计算中考虑了 Davidson 修正 (+ Q) 和标量相对论修正. 计算得到的 5 个 Λ - S 电子态均为束缚态, 并

重新确认了 BS^+ 的基态为 $X^3\Pi$. 计算首次考虑了自旋轨道耦合效应, 它使原有的 5 个 Λ - S 态分裂为 9 个 Ω 态. 计算得到的 Ω 态均为束缚态, 相同对称性的 Ω 态的势能曲线存在着明显的避免交叉. 利用 LEVEL8.0 程序拟合得到了 Λ - S 和 Ω 态的光谱常数, 这些结果均为首次报道, 为实验上进一步研究 BS^+ 复杂的光谱性质提供精确的电子结构信息.

2 计算方法

本文中所有涉及到 BS^+ 自由基电子结构的计算均使用了专业的量子化学 MOLPRO 程序 2010.1 版本^[11]. 基于程序计算得到的势能曲线, 使用 LEVEL8.0 程序^[12] 通过求解径向的 Schrödinger 方程得到了束缚态的光谱常数.

对于 BS^+ 自由基, 我们选取非收缩的高斯型全电子加弥散相关一致 4ϑ 基组 [aug-cc-pVQZ] 作为 B:13s7p4d3f2g 和 S:17s12p4d3f2g 计算所用基组. 选取核间距 1.05 \AA 到 6.0 \AA 的 100 个点步长设置为

* 国家自然科学基金 (批准号: 11274096) 和河南省创新型科技人才队伍建设工程 (批准号: 124200510013) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yf-liu@htu.cn

0.05 Å进行能量扫描. 每个单点能的计算依次使用如下三步计算方法: 首先, 利用 Hartree-Fock (RHF) 方法计算 BS^+ 离子的单组态波函数; 然后利用全活性空间自洽场方法 (CASSCF)^[13,14] 对生成的单组态波函数进行优化得到态平均的多组态波函数; 最后利用内收缩多参考态相互作用方法 (MRCI)^[15-18] 在得到的多组态波函数的基础上进行动力学相关能的计算, 进而得到相应的势能曲线. 为了进一步提高势能曲线的质量, 计算过程中还考虑了标量相对论效应. MRCI 方法中由于大小一致性 (size consistent) 产生的误差可以通过戴维森校正 (davidson correction) 来处理.

由于 MOLPRO 程序自身的限制, 计算中使用了 $C_{\infty v}$ 群的子群 C_{2v} 群. C_{2v} 群有 4 个不可约表示, 分别是 A_1, B_1, B_2, A_2 . 在计算过程中 BS^+ 自由基的 8 个轨道被选为活性空间, 包括 4 个 a_1 , 2 个 b_1 和 2 个 b_2 对称性的分子轨道, 它们对应 B 原子的原子轨道 $2s2p$ 和 S 的原子轨道 $3s3p$. B^+ 的外层电子 $2s^2$ 和 S 的外层电子 $3s^23p^4$ 被放置在活性空间内, 剩下的 12 个电子被冻结而不进行相关能的计算. 也就是说, 在计算过程中, BS^+ 的 8 个电子进行了相关能的计算.

旋轨耦合效应的计算依赖于 MRCI+ Q 计算之后的全电子的 Breit-Pauli 哈密顿计算^[19]. 在计算中, 用到的是态相互作用, 即通过在本征函数 H_{el} 的基中对角化 $H_{el} + H_{SO}$ 获得自旋轨道本征态. 其中矩阵元 H_{el} 和 H_{SO} 分别来自于 MRCI+ Q 和 CASSCF 计算^[21-23]. 最后通过借助于避免交叉规则得到了相应的势能曲线. 自旋轨道相互 (SOC) 作用使得 BS^+ 自由基的 5 个 Λ -S 态分裂成为 9 个 Ω 态, 随后给出了相应的 Ω 态的势能曲线.

在计算得到 Λ -S 和 Ω 态的势能曲线以后, 通过求解径向的核的 Schrödinger 方程得到了束缚态的光谱常数, 包括离解能 D_e 、平衡核间距 R_e 、激发能 T_e 、振动常数 ω_e 和 $\omega_e x_e$ 、平衡转动常数 B_e . 为了说明 Λ -S 电子态的多组态性质, 结果中还给出了 R_e 处主要的电子组态以及相应的权重.

3 结果与讨论

3.1 Λ -S 态的势能曲线和光谱常数

利用多参考组态相互作用方法 (MRCI+ Q) 计算了 BS^+ 的 Λ -S 态 [$^3\Sigma^-, X^3\Pi, ^1\Sigma^+, ^1\Pi, ^1\Delta$], 这些态对应的离解极限分为 $\text{B}^+(^1S_g)+\text{S}(^3P_g)$ 和

$\text{B}^+(^1S_g)+\text{S}(^1D_g)$, 如表 1 所示. 通过计算确定的这两个离解极限的能量差为 9068.74 cm^{-1} , 与相应的实验值^[20] 非常接近 (9238.61 cm^{-1}). 计算得到的各个电子态的势能曲线在图 1 中给出. 从图中可以看出, 所有电子态均为束缚态, 而且都具有较深的势阱. 利用 LEVEL8.0 程序拟合得到了束缚态的光谱常数和每个 Λ -S 态在平衡位置处的主要电子组态列在了表 2 中.

表 1 BS^+ 自由基 Λ -S 态的离解极限

Λ -S 态	原子态	能量/ cm^{-1}	
$^3\Sigma^-, X^3\Pi$	$\text{B}^+(^1S_g)+\text{S}(^3P_g)$	0	0
$^1\Sigma^+, ^1\Pi, ^1\Delta$	$\text{B}^+(^1S_g)+\text{S}(^1D)$	9068.74	9238.609 ^{a)}

a) 实验值^[20].

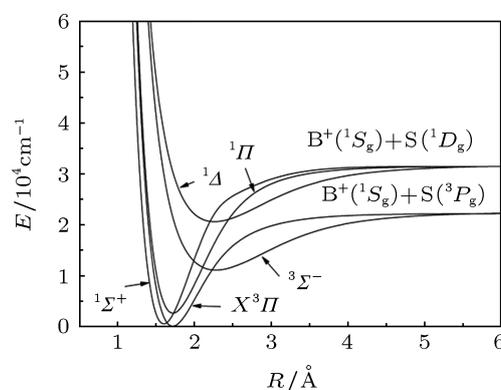


图 1 BS^+ 离子 Λ -S 态的势能曲线

通过计算, 我们确定了 BS^+ 离子能量最低的电子态, 即基态为 $X^3\Pi$. 这与蒋利娟等人预测的基态为 $^1\Sigma^+$ 不同^[10], $^1\Sigma^+$ 态在我们的工作中被确认为第一激发态. 我们计算的基态 $X^3\Pi$ 在平衡位置附近主要的电子组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^{\alpha} 4\sigma^0 1\pi^{\alpha\alpha\beta} 2\pi^0$, 势阱深度为 2.756 eV, 预测得到平衡核间距 R_e 和振动常数 ω_e 分别为 1.714 \AA 和 948.68 cm^{-1} . 我们预测的 $^1\Sigma^+$ 态激发能 T_e 仅比基态 $X^3\Pi$ 大 564.53 cm^{-1} , 但是离解能 D_e (3.8289 eV) 却比基态的大很多. 我们的计算结果比蒋利娟等人的 4.708 eV 少约 0.9 eV, 这是可能是因为密度泛函的方法为单参考方法, 该方法只能在平衡键长处给出正确的结果, 对于大键长位置容易给出错误结果进而导致不正确的离解能产生. 我们预测的平衡键长 $R_e = 1.5989 \text{ \AA}$, 与蒋利娟等^[10] 计算的结果 1.5769 \AA 接近. $^1\Pi$ 态和 $^1\Sigma^+$ 对应同一个离解极限, 对应势能曲线的能量最小值仅为 2268.05 cm^{-1} , 所以这两个电子态的势阱深度相当, 仅仅比 $^1\Sigma^+$ 电子态的势阱浅 0.24 eV. $^3\Sigma^-$ 与 $^1\Delta$ 电子态的势阱深度相当, 分别为 1.4782 eV 和 1.448 eV, 因为它们分

别对应不同的离解极限, 所以激发能差别很大, 两者的能量差为 9294.97 cm^{-1} . 从图 1 可以看出这两个电子态的势能曲线的形状类似, 它们的光谱

常数也可以证明这一点. $^3\Sigma^-$ 与 $^1\Delta$ 的平衡键长分别为 2.2759 \AA 和 2.2589 \AA , 振动常数 ω_e 仅相差 6.6 cm^{-1} , $\omega_e\chi_e$ 和 B_e 的差别同样也特别小.

表 2 BS^+ 自由基的 Λ -S 态的光谱常数

Λ -S 态	T_e/cm^{-1}	$R_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	D_e/eV	R_e 处的电子组态及权重/%
$X^3\Pi$	0	1.7144	948.688	7.30817	0.700300	2.7561	$1\sigma^22\sigma^23\sigma^{\alpha}4\sigma^01\pi^{\alpha\beta}2\pi^0(86.06)$ $1\sigma^22\sigma^23\sigma^04\sigma^01\pi^42\pi^0(77.40)$
$^1\Sigma^+$	564.53	1.5989	1161.02	5.99291	0.805107	3.8289	$1\sigma^22\sigma^{\alpha}3\sigma^{\beta}4\sigma^01\pi^42\pi^0(3.96)$ $1\sigma^22\sigma^23\sigma^04\sigma^01\pi^{\alpha\beta}2\pi^{\beta}(2.41)$
		1.5769 ^{b)}				4.708 ^{b)}	
$^1\Pi$	2268.05	1.7173	976.767	8.97843	0.697843	3.5913	$1\sigma^22\sigma^23\sigma^{\alpha}4\sigma^01\pi^{\alpha\beta}2\pi^0(83.95)$ $1\sigma^22\sigma^23\sigma^{\alpha}4\sigma^01\pi^{\alpha\beta}2\pi^{\beta}(1.31)$ $1\sigma^22\sigma^23\sigma^24\sigma^01\pi^{\alpha\alpha}2\pi^0(80.64)$ $1\sigma^22\sigma^23\sigma^24\sigma^01\pi^{\alpha}2\pi^{\alpha}(2.52)$
$^3\Sigma^-$	10503.84	2.2759	359.257	2.22909	0.397393	1.4782	$1\sigma^22\sigma^{\alpha}3\sigma^{\beta}4\sigma^01\pi^{\alpha\alpha}2\pi^{\alpha\beta}(2.12)$ $1\sigma^22\sigma^23\sigma^04\sigma^01\pi^{\alpha\alpha}2\pi^{\alpha\beta}(1.56)$ $1\sigma^22\sigma^23\sigma^{\alpha}4\sigma^{\beta}1\pi^{\alpha\alpha}2\pi^0(1.36)$ $1\sigma^22\sigma^23\sigma^04\sigma^21\pi^{\alpha\alpha}2\pi^0(1.20)$ $1\sigma^22\sigma^23\sigma^24\sigma^01\pi^{\alpha\beta}2\pi^0(82.16)$
$^1\Delta$	19798.81	2.2589	365.881	2.34035	0.403394	1.4480	$1\sigma^22\sigma^{\alpha}3\sigma^{\beta}4\sigma^21\pi^{\alpha\beta}2\pi^{\alpha\beta}(2.31)$ $1\sigma^22\sigma^23\sigma^24\sigma^01\pi^{\alpha}2\pi^{\beta}(2.0)$ $1\sigma^22\sigma^23\sigma^04\sigma^21\pi^{\alpha\beta}2\pi^0(1.19)$

b) 理论值^[10].

3.2 Ω 态的势能曲线和光谱常数

在考虑自旋轨道相互作用后, BS^+ 的 5 个 Λ -S 态分裂成了 9 个 Ω 态, 其中包括 1 个 $\Omega = 0^-$ 态, 3 个 $\Omega = 0^+$ 态, 3 个 $\Omega = 1$ 态和 2 个 $\Omega = 2$ 态. Λ -S 态的离解极限 $\text{B}^+(^1S_g)+\text{S}(^3P_g)$ 和 $\text{B}^+(^1S_g)+\text{S}(^1D_g)$ 分裂成 Ω 态的离解极限能量从低到高的排列依次为 $\text{B}^+(^1S_0)+\text{S}(^3P_2)$, $\text{B}^+(^1S_0)+\text{S}(^3P_1)$, $\text{B}^+(^1S_0)+\text{S}(^3P_0)$ 以及 $\text{B}^+(^1S_0)+\text{S}(^1D_2)$. 从计算得到离解极限的能量间隔可以得到 $\text{S}(^3P_1)-\text{S}(^3P_2)$, $\text{S}(^3P_0)-\text{S}(^3P_2)$ 和 $\text{S}(^1D_2)-\text{S}(^3P_2)$ 的能量差依次为 446.75 cm^{-1} , 602.08 cm^{-1} 和 9363.83 cm^{-1} 与相应的实验值 396.055 cm^{-1} , 573.640 cm^{-1} 以及 9238.609 cm^{-1} 非常符合^[20]. Ω 态的离解极限关系列在了表 3, Ω 态势能曲线画在图 2 中给出, 拟合的光谱常数和每个 Ω 态 R_e 处主要的 Λ -S 态列在了表 4 中.

$X^3\Pi$ 态在自旋轨道相互作用后可分裂成为 4 个 Ω 态, 即 $0^-, 0^+, 1$ 和 2 , 在平衡位置处能量从低到高的排列一次为 $2, 1, 0^+, 0^-$, 对应 $2-1, 1-0^+, 0^+-0^-$ 分别为 272.87 cm^{-1} , 265.78 cm^{-1} , 7.5 cm^{-1} . 考虑旋轨耦合效应后的基态为 $X2$, 完全由 Λ -S 态

$X^3\Pi$ 分裂而成, 所以它的光谱常数 (R_e, ω_e, B_e) 与 $X^3\Pi$ 的非常接近, 旋轨耦合使得离解能减少了 0.02 eV , $\omega_e\chi_e$ 的变化较大, 前后差别约为 1.5 cm^{-1} , 表明旋轨耦合对 $X^3\Pi$ 态势能曲线有一定的影响. 另一个 $\Omega = 2$ 的电子态是由 $^1\Delta$ 态分裂而成的, 因为 $^1\Delta$ 和 $X^3\Pi$ 的能量差别很大, 它们的势能曲线之间不存在交叉, 所以第二个 $\Omega = 2$ 态的曲线完全由 $^1\Delta$ 态分裂而成, 情况也 $X2$ 与此类似.

表 3 BS^+ 自由基 Ω 态的离解极限

Ω 态	$\text{B}^+\text{+S}$	能量/ cm^{-1}	
$2, 1, 0^+$	$^1S_0 + ^3P_2$	0	$0^{\text{a)}$
$1, 0^+$	$^1S_0 + ^3P_1$	446.75	$396.055^{\text{a)}$
0^-	$^1S_0 + ^3P_0$	602.08	$573.640^{\text{a)}$
$0^+, 1, 2$	$^1S_0 + ^1D_2$	9363.83	$9238.609^{\text{a)}$

a) 实验值^[20].

在分裂形成的 Ω 态中只有一个 0^- 态, 根据前面的讨论可知只有 $X^3\Pi$ 可以分裂出 0^- 态, 不存在和其它相同态之间避免交叉, 所以 $\Omega = 0^-$ 态与 $X^3\Pi$ 态的势能曲线相似. 这 9 个 Ω 态中还包括 3 个 $\Omega = 0^+$ 和 $\Omega = 1$ 态, 由于能分裂出这些 Ω 态的

Λ -S 态的能量接近, 对应的势能曲线存在着交叉, 而且都位于平衡位置附近, 故这些分裂出的相同对称性的 Ω 态的势能曲线在 R_e 处存在着非常明显的避免交叉. 曲线的避免交叉使得势能曲线的形状发生了很大的改变, 有些势能曲线也不再光滑. $0^+(\text{I})$ 的势能曲线由于避免交叉而产生了两个势阱, 较大 R_e 的势阱来主要来自 $X^3\Pi$ 态的分裂, 而 R_e 较小的

势阱主要成分来自于 $^1\Sigma^+$ 态, 后者的势阱较前者的势阱要小而且浅, 所以表 4 中给出的光谱常数是拟合前者的势阱得到的. $0^+(\text{II})$ 态的势能曲线与 $0^+(\text{I})$ 态的情况类似, 也存在两个势阱, 深度差别较大, 而且对应的 R_e 差别也很大. $0^+(\text{III})$ 态的势能曲线只有一个势阱, 势阱底部由于避免交叉规则而显的不光滑. $\Omega = 1$ 态的情况与 $\Omega = 0^-$ 态的情况类似.

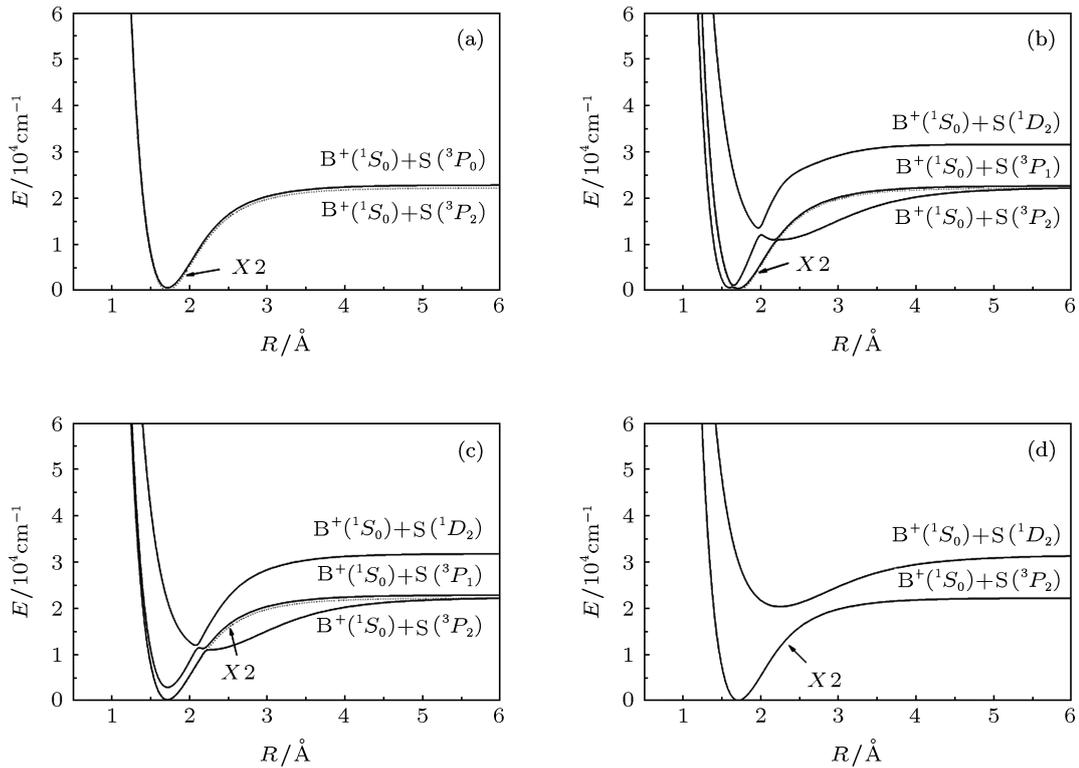


图 2 BS^+ 离子 Ω 态的势能曲线 (a) $\Omega = 0^+$; (b) $\Omega = 0^-$; (c) $\Omega = 1$; (d) $\Omega = 2$

表 4 BS^+ 自由基的 Ω 态的光谱常数

Ω 态	T_e/cm^{-1}	$R_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	D_e/eV	主要 Λ -S 态/%
X2	0	1.7150	953.8033	8.78	0.7003	2.74	$X^3\Pi(100)$
1(I)	272.87	1.7150	954.5049	8.82	0.7003	2.71	$X^3\Pi(99.63), ^1\Pi(0.37)$
$0^+(\text{I})$	538.65	1.7165	588.5532	18.75	0.7086	2.68	$X^3\Pi(98.28), ^1\Sigma^+(1.72)$
0^-	555.66	1.7150	954.1765	8.75	0.7003	2.75	$X^3\Pi(100)$
$0^+(\text{II})$	871.70	1.6550	1588.0558	12.72	0.7520	2.69	$X^3\Pi(80.7), ^1\Sigma^+(18.3)$
1(II)	2819.93	1.7180	1195.0828	3.14	0.6980	2.47	$^1\Pi(99.63), X^3\Pi(0.37)$
1(III)	11721.92	2.0885	1116.0161	25.42	0.4720	2.47	$^3\Sigma^-(99.92), X^3\Pi(0.02), ^1\Pi(0.06)$
$0^+(\text{III})$	13244.98	1.9805	1451.9119	29.78	0.5257	2.26	$^1\Sigma^+(99.26), ^3\Sigma^-(0.7), X^3\Pi(0.04)$
2(II)	20301.45	2.2535	369.9466	2.36	0.4055	1.39	$^1\Delta(100)$

4 结论

利用内收缩多参考组态相互作用方法在 R 从 1.05 \AA 到 6.0 \AA 的 100 个点进行了单点能的扫描, 得

到了 5 个 Λ -S 态和 9 个 Ω 态的势能曲线. 计算过程中考虑了标量相对论效应和 Davidson 修正. 通过计算重新对 BS^+ 的 Λ -S 态的基态进行了指认, 我们预测的结果为 $X^3\Pi$ 所计算的 5 个 Λ -S 态均为束缚

态, 并计算了相应的光谱常数. 考虑了旋轨耦合效应后的基态为 X^2 态, 完全由 $X^3\Pi$ 分裂成的. $X^3\Pi$ 分裂出的 4 个电子态的能量排列为逆序即 $2, 1, 0^+, 0^-$. 由于避免交叉规则, 所得到 Ω 态的势能曲线导致了曲线不光滑还有部分势能曲线还出现了双势

阱. 本文首次纳入了 BS^+ 的自旋轨道相互作用, 能够更精确的预测 B^+ 和 S 原子间相互作用的情况, 同时也为理论和实验上进一步研究 BS^+ 复杂的光谱性质提供了精确的电子结构信息.

- [1] Zeeman P B 1950 *Phys. Rev.* **80** 902
- [2] Zeeman P B 1951 *Can. J. Phys.* **29** 336
- [3] Koryazhkin V A, Mal'tsev A A 1968 *Moscow Univ. Chem. Bull. Engl. Transl.* **23** 63
- [4] McDonald J K, Innes K K 1969 *J. Mol. Spectrosc.* **29** 251
- [5] Uy O M, Drowart J 1970 *High Temp. Sci.* **2** 293
- [6] Gingerich K A 1970 *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **10** 580
- [7] Singh J, Tewari D P, Mohan H 1971 *Indian J. Pure. Appl. Phys.* **9** 269A
- [8] Brom J M, Weltner W 1972 *J. Chem. Phys.* **57** 3379
- [9] Yang X Z, Boggs J E 2005 *Chem. Phys. Lett.* **410** 269
- [10] Jiang L J, Wang X X 2012 *Journal of Henan Polytechnic Polytechnic University* **31** 494 (in Chinese) [蒋利娟, 王晓雪 2012 河南理工大学学报 **31** 494]
- [11] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schutz M, Celani P, MOLPRO. version 2008.1. a package of ab initio programs (2008) <http://www.molpro.net>
- [12] Le Roy R J. LEVEL 8.0: a computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound levels. University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-663; 2007
- [13] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [14] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [15] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [16] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [17] Wang X Y, Ding S L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 423 (in Chinese) [王晓艳, 丁世良 2004 物理学报 **53** 423]
- [18] Han H X, Peng Q, Wen Z Y, Wang Y B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 78 (in Chinese) [韩慧仙, 彭谦, 文振翼, 王育彬 2005 物理学报 **54** 78]
- [19] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823
- [20] Moore C E 1971 *Atomic energy levels* (Washington, DC: National Bureau of Standards)
- [21] Li R, Lian K Y, Li Q N, Miao F J, Yan B Jin M X 2012 *Chin. Phys. B* **21** 123102
- [22] Yan B, Zhang Y J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 023103
- [23] Zhou L S, Yan B, Jin M X 2013 *Chin. Phys. B* **22** 043102

Multi-reference calculations on the potential energy curves and spectroscopic properties of the low-lying excited states of BS^{+*}

Gao Xue-Yan You Kai Zhang Xiao-Mei Liu Yan-Lei Liu Yu-Fang[†]

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

(Received 13 August 2013; revised manuscript received 7 September 2013)

Abstract

The high-level quantum chemistry ab initio multi-reference configuration interaction method (MRCI) with reasonable aug-cc-pVQZ basis sets is used to calculate the potential energy curves of 5 Λ - S states of BS^+ radical related to the dissociation limit $B^+(^1S_g)+S(^3P_g)$ and $B^+(^1S_g)+S(^1D)$, where the ground state of $X^3\Pi$ is determined. The spin-orbit interaction is firstly considered, which makes the calculated 5 Λ - S states split in to 9 Ω states. Calculated results show that avoided crossing rule exists between the Ω states of the same symmetry. Analysis of electronic structures of Λ - S states shows that the Λ - S electronic states are multi-configuration in nature. Then the spectroscopic constants of the bound Λ - S and Ω states are obtained by solving the radial Schrödinger equation. All of these data will provide accurate information of the electron structure for further research on BS^+ in theory and experiment.

Keywords: potential energy curve, spectroscopic constant, MRCI, davidson correction (+ Q)

PACS: 33.20.-t, 31.15.Ar, 33.20.Df

DOI: 10.7498/aps.62.233302

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274096), and the Innovation Scientists and Technicians Troop Construction Projects of Henan Province, China (Grant No. 124200510013).

[†] Corresponding author. E-mail: yf-liu@htu.cn