

MRCI+Q 理论研究 SiSe 分子 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 电子态的光谱常数和分子常数*

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7月30日收到; 2012年9月25日收到修改稿)

采用 Davidson 修正的内收缩多参考组态相互作用方法 (MRCI+Q) 及相关一致基 aug-cc-pV5Z 和 aug-cc-pVQZ 分别计算了 SiSe 分子 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 电子态的势能曲线. 为提高势能曲线的计算精度, 利用两点总能量外推公式, 将两个电子态的势能曲线外推至完全基组极限, 并对其进行了标量相对论修正, 相对论效应是在 cc-pV5Z 基组水平下使用三级 Douglas-Kroll-Hess 哈密顿算符计算的. 利用 MRCI+Q/Q5+DK 理论水平的势能曲线获得了这两个态的光谱常数 (T_e , D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e 和 α_e) 和 $J=0$ 时前 30 个振动态的 B_0 和 D_0 等分子常数. 其值与已有的实验结果非常一致. 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.

关键词: 势能曲线, 基组外推和标量相对论修正, 光谱常数, 分子常数

PACS: 31.15.A-, 31.15.aj, 31.50.Bc, 31.50.Df

DOI: 10.7498/aps.62.043101

1 引言

Si 和 Se 是重要的半导体材料和光敏材料, 因此, 由 Si 元素和 Se 元素组成的 SiSe 有望成为新型的半导体材料和光敏材料. 众所周知, 分子和光谱特性的详细知识, 可以为改进和发展半导体材料和光敏材料制备工艺中的光谱检测技术提供理论依据. 为了获得 SiSe 分子精确的分子和光谱性质, 在过去的几十年里, 研究人员对此做了一些实验和理论研究^[1-12].

1939 年, Barrow^[1] 首次通过 Al 和 Se 在石英管里高温放电研究了 2914—3671 Å 范围内 $D^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 紫外发射谱带, 并对其进行振动分析得到 $X^1\Sigma^+$ 和 $D^1\Pi$ 态部分光谱常数. 1946 年, Barrow 和 Vago^[2,3] 观察了 2450—2770 Å 范围内 SiSe 分子新的紫外吸收光谱 ($E^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$), 对其进行振动分析并提高了 $X^1\Sigma^+$, $D^1\Pi$ 和 $E^1\Sigma^+$ 态部分光谱

常数的精度. 1965 年, Hoefl^[4] 研究了 SiSe 分子基态最低的三个振动能级的微波吸收光谱, 并确定了 SiSe 分子几种同位素的非常精确的转动常数. 1977 年, Bosser 等^[5] 对 SiSe 分子 $D^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁进行了高分辨率的转动分析, 并把 $D^1\Pi$ 态重新命名为后来所用的 $A^1\Pi$ 态, 而且得到了 $X^1\Sigma^+$ 态的光谱常数 (ω_e 和 $\omega_e x_e$) 以及 $A^1\Pi$ 态的光谱常数 (T_e , R_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$). 1979 年, Huber 和 Herzberg^[6] 把文献 [1, 2, 4] 中 SiSe ($X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$) 分子的光谱结果收集在他们的专著中. 1988 年, Lakshminarayana 和 Shetty^[7] 观察了 4000—6000 Å 范围内 $E^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 跃迁的很多波带, 并获得了 $^{28}\text{Si}^{80}\text{Se}$ 同位素分子 $X^1\Sigma^+$ 电子态和 $E^1\Sigma^+$ 电子态精确的转动常数. 1993 年, 他们^[8] 又对 $^{28}\text{Si}^{80}\text{Se}$ 同位素分子 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 系统进行了高分辨率的研究, 并获得了 $A^1\Pi$ 态转动常数 (B_0 和 D_0) 和振动常数 (T_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$). 最近, Giuliano 等^[9] 利用脉冲喷气谐振器的傅里叶变换微波谱仪测量

* 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: 2008HASTI T008)、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.

† 通讯作者. E-mail: dh-shi@htu.cn

了 SiSe 的 8 个同位素分子 $X^1\Sigma^+$ 电子态的纯转动光谱, 对其进行 Dunham 分析, 得到了包含 $^{28}\text{Si}^{80}\text{Se}$ ($X^1\Sigma^+$) 分子的光谱常数 (R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e 和 α_e). 综合已有的实验数据可以看出, 这些实验结果主要集中于该分子 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态光谱常数的研究; 仅文献 [8] 报道了 $A^1\Pi$ 态的部分低振动态的惯性转动常数 B_v 和离心畸变常数 D_v .

理论上, SiSe 分子最早的从头计算结果是 Andrews 等 [10] 1996 年报道的. Andrews 等利用 B3LYP 密度泛函理论和 6-311G* 基组计算了 SiSe ($X^1\Sigma^+$) 分子的个别光谱常数 (R_e , ω_e). 2003 年, Chattopadhyaya 等 [11] 采用多参考双重激发组态相互作用方法 (MRDCI) 和相对论的有效核心势 (RECP) 在 0.105—0.529 nm 的核间距范围内计算了该分子 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能曲线, 拟合得到这两个态的部分光谱常数 (R_e , D_e , ω_e 和 T_e). 2009 年, Jiao 等 [12] 采用密度泛函 (B3LYP) 方法及 6-311+G(d) 基组计算了 SiSe 分子基态的势能曲线, 并利用最小二乘法将其拟合为 M-S 势能函数, 从而得到 SiSe 分子基态的光谱常数. 但是, 这些计算大多集中于研究基态的光谱特性. 仅文献 [11] 研究了 $A^1\Pi$ 态的光谱特性.

对势能曲线进行标量相对论修正和外推能量至完全基组极限对于精确的预测光谱常数和分子常数有重要的影响. 总结文献 [10—12] 中的理论光谱结果, 发现仅文献 [11] 的势能曲线的计算中采用了高精度的 MRDCI 方法并考虑了相对论效应的影响. 但是他们的计算中既没有修正 MRDCI 存在的“大小一致性”误差, 也没有把这两个电子态的势能曲线外推至完全基组极限, 因此拟合出的主要光谱常数 (D_e 和 T_e) 的精度较差. 另外, 没有一篇理论文献涉及该分子 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的分子常数的研究. 并且, $X^1\Sigma^+$ 态前 30 个振动态的 B_v 和 D_v 以及 $A^1\Pi$ 态的较高振动态的 B_v 和 D_v 既没有实验测量也没有理论研究. 因此, 理论上必须深入地研究 SiSe 分子 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的光谱特性和分子特性.

本文研究安排如下: 首先采用 Davidson 修正的内收缩多参考组态相互作用方法 (MRCI+Q) [13,14] 及较大的相关一致基 aug-cc-pV5Z (AV5Z) 和 aug-cc-pVQZ (AVQZ) [15,16] 计算 SiSe ($X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$) 分子的势能曲线; 接着借助于两点总能量外推公式得到完全基组极限时的势能曲线; 然后对完全基组极限时的势能曲线进行标量相对论修正, 以得到 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态较精确的势能曲线; 最后, 利用

MRCI+Q/Q5+DK 理论水平的势能曲线获得了这两个态的光谱常数 (T_e , D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e 和 α_e) 和 $J=0$ 时前 30 个振动态的 B_v 和 D_v 等分子常数, 并把本文计算的光谱常数和分子常数与以前文献报道的结果进行比较.

2 计算方法

为得到 SiSe ($X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$) 分子势能曲线和精确的 D_e , 本文在 0.105—1.095 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 方法得到体系的初始猜测轨道, 接着使用完全活性空间自洽场 (CASSCF) 方法对体系的分子轨道和能量进行优化, 然后利用 CASSCF 优化的波函数作为参考波函数, 进行 MRCI 计算, 最后使用 Davidson 修正 MRCI 结果带来的“大小一致性”误差. 为保证势能曲线的计算精度, Si 原子和 Se 原子都采用较大的相关一致基 aug-cc-pVXZ ($X = Q, 5$). 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. 在 0.105—1.095 nm 的核间距范围内, 计算得到的这两个态的势能曲线是完全收敛的. 这意味着在 1.095 nm 处 Si 原子和 Se 原子完全分离, 从而可以得到 SiSe ($X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$) 分子的 D_e . 本文势能曲线的计算是在 MOLPRO 2008.1 程序包 [17] 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, 则必须使用 Abelian 子群. 也就是说, 本文的 SiSe 分子具有 $C_{\infty v}$ 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 SiSe ($X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$) 分子的势能曲线时, 选用 9 个分子轨道 (5, 2, 2, 0) 作为活性空间, 这些轨道对应于 Si 原子的 3s3p4s 和 Se 原子的 4s4p 壳层的所有原子轨道. Si 原子最外层的 $3s^2 3p^2$ 和 Se 原子的 $4s^2 4p^4$ 电子处于这个活性空间中, 其余电子则放入 19 个闭壳层轨道 ($10a_1$, $4b_1$, $4b_2$ 和 $1a_2$) 中. 另外, Se 原子 3d 壳层 10 个电子用于考虑核价相关效应, 但不参与激发, 剩余的内部电子被冻结. 也就是说, 共有 20 个电子参与电子相关效应的计算. 当采用这 28 个分子轨道 ($15a_1$, $6b_1$, $6b_2$ 和 $1a_2$) 计算 SiSe ($X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$) 分子的绝热势能曲线时, 在目前的核间距范围内所得的势能曲线既光滑、又收敛.

在高水平的从头计算中, 必须消除基组截断误差. 消除基组截断误差最有效的方法是外推能量到完全基组极限. 本文利用 Müller 等^[18]的两点总能量外推公式

$$\Delta E_{\text{total},\infty} = \frac{\Delta E_{\text{total},X+1}(X+1)^3 - \Delta E_{\text{total},X}X^3}{(X+1)^3 - X^3}, \quad (1)$$

其中, $\Delta E_{\text{total},\infty}$ 是外推至完全基组极限的总能量. $\Delta E_{\text{total},X}$ 和 $\Delta E_{\text{total},X+1}$ 分别是由 aug-cc-pVXZ 和 aug-cc-pV(X+1)Z 基组计算的总能量. 本文使用 AVQZ 和 AV5Z 基组进行计算, 并结合 (1) 式, 得到完全基组极限时的势能曲线 (记为 MRCI+Q/Q5).

由于 Se 原子较重, 其相对论效应影响显著, 本文采用三级 Douglas-Kroll-Hess 哈密顿 (DKH3) 近似考虑标量相对论效应, 因为在 DKH3 近似下得到的总能量最接近四分量完全相对论结果^[19–21]. 更确切地说, 利用 cc-pV5Z-DK 基组并使用 DKH3 近似得到的势能值减去仅在 cc-pV5Z 基组下的势能值, 即得到势能的标量相对论修正值. 将这一修正值加到 MRCI+Q/Q5 理论水平下的势能计算结果

中, 便得到经标量相对论效应修正的势能曲线 (记为 MRCI+Q/Q5+DK).

利用 Molcas 7.4 程序包中的 VIBROT 模块^[22]拟合 MRCI+Q/Q5+DK 理论水平上的势能曲线, 即可得到这两个电子态的光谱常数, 其结果列于表 1 中. 为便于比较, 表 1 中也列出了实验结果^[3,5–9]和其他理论计算结果^[10–12].

3 结果与讨论

3.1 光谱常数

通过分析 HF 和 CASSCF 波函, 发现 SiSe 分子 $X^1\Sigma^+$ 态的电子组态为 $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma^{*2} 5\sigma^2 2\pi^{*4} 6\sigma^{*2} 7\sigma^2 3\pi^4 8\sigma^{*2} 9\sigma^2 1\delta^2 10\sigma^{*2} 4\pi^{*4} 11\sigma^2 12\sigma^{*2} 5\pi^4 13\sigma^2$. $13\sigma-6\pi^*$ 的激发形成激发电子态 $A^1\Pi$. SiSe 分子的 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 电子态的离解极限都是原子基态 $\text{Si}(^3P_g) + \text{Se}(^3P_g)$. 图 1 为 MRCI+Q/Q5+DK 水平上计算得到的这两个态的势能曲线.

表 1 MRCI+Q/Q5+DK 理论水平上 $^{28}\text{Si}^{80}\text{Se}$ ($X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$) 分子的光谱常数及与实验结果和其他理论结果的比较

数据来源	T_e/cm^{-1}	D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$10^3 \omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^3 \alpha_e/\text{cm}^{-1}$
$X^1\Sigma^+$								
本文计算	0	5.6728	0.20687	575.137	1.64297	22.1842	0.190096	0.767944
实验结果 ^[3]	0	—	—	580.000				
实验结果 ^[5]	0	—	—	579.100	1.60000			
实验结果 ^[6]	0	5.6759	0.20583	580.000	1.78000	—	0.192012	0.776700
实验结果 ^[7]	0	—	—	574.874	1.65970			
实验结果 ^[8]	0	—	—	579.030	1.67500			
实验结果 ^[9]	0	—	0.20583	578.470	1.76410	—	0.192011	0.776700
理论计算 ^[10]	0	—	0.20800	572.000				
理论计算 ^[11]	0	5.3300	0.20780	574.00				
理论计算 ^[12]	0	5.3900	0.20800	571.000	1.57000	—	0.190000	0.725000
$A^1\Pi$								
本文计算	32430.23	1.6522	0.22089	394.526	1.93297	4.7840	0.166727	1.092590
实验结果 ^[3]	32449.00	—	—	403.400				
实验结果 ^[5]	32449.50 ± 0.5	—	0.21980	398.900	1.70000			
实验结果 ^[6]	32450.30	1.6526	—	399.800	1.93000			
实验结果 ^[8]	32449.27	—	—	398.770	1.73000			
理论计算 ^[11]	32826.00	2.1711	0.22410	386.000				

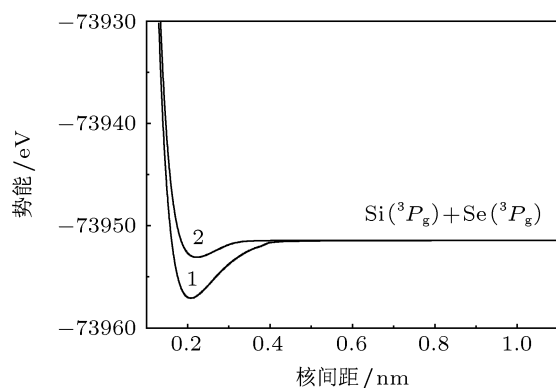


图1 SiSe分子两个态的势能曲线 1, $X^1\Sigma^+$; 2, $A^1\Pi$

为了确定 SiSe($X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$) 分子的光谱结果, 文献[10—12]对其进行了理论研究. 正如表1中所示, 总体上, 本文的计算结果比理论值^[10—12]更接近测量值^[3,5—9]. 例如, 对于基态, 本文计算所得的 D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e 和 α_e 与实验值^[3,5,9]的最大偏离分别为0.0031 eV (0.055%), 0.00104 nm (0.505%), 4.863 cm^{-1} (0.8384%), 0.13703 cm^{-1} (7.6983%), 0.001916 cm^{-1} (0.9979%) 和 $8.756 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$ (1.1273%). 对于 $A^1\Pi$ 态, 本文计算所得的 T_e , D_e , R_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 与实验值^[3,5,6,8]的最大偏离分别为20.07 cm^{-1} (0.0618%), 0.0004 eV (0.0242%), 0.00109 nm (0.496%), 8.874 cm^{-1} (2.1998%), 0.23297 cm^{-1} (13.704%). 由于没有实验和其他的理论文献报道 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的 $\omega_e y_e$ 以及 $A^1\Pi$ 态的 B_e 和 α_e 值, 因此, 计算结果的准确度无法进行比较.

通过以上比较可以看出, $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 电子态的主要光谱常数 (T_e , D_e , R_e , ω_e) 与实验结果^[3,5—9]非常符合, 说明 MRCI+Q/Q5+DK 下获得的 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 电子态的势能曲线是准确和可靠的.

3.2 分子常数

利用 MRCI+Q/Q5+DK 下计算得到的 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 电子态的势能曲线, 借助于 Molcas 7.4 程序包中的 VIBROT 模块^[22], 利用 Numerov's 方法通过求解核运动的振转 Schrödinger 方程, 计算了 $J=0$ 时该分子这两个电子态每一振动态的 B_v 和 D_v 等分子常数. 由于篇幅限制, 表2中仅分别列出 $J=0$ 时这2个电子态的前30个振动态的 B_v 和 D_v .

据我们所知, 迄今为止, 没有实验和理论文献报道 $X^1\Sigma^+$ 电子态 $J=0$ 时前30个振动态的 B_v

或 D_v , 仅 Lakshminarayana 和 Shetty^[8]1993 年报道了 $A^1\Pi$ 电子态前5个振动能级对应的 B_v 和 D_v . 为了便于比较, 我们把仅有的实验文献^[8]中 $A^1\Pi$ 电子态的 B_v 和 D_v 值列入表2. 不难发现本文计算的 B_v 和 D_v 值与实验值^[8]非常符合. 例如, 当 $v=0—4$ 时, 本文计算的 B_v 与实验^[8]的偏离仅为 0.00143 (0.856%), 0.00138 (0.828%), 0.00129 (0.777%), 0.00110 (0.672%) 和 0.00087 (0.535%). 由于 D_v 是高阶小量, 本文的计算结果与实验^[8]的差异并不大. 这些比较结果说明表2给出的 $A^1\Pi$ 态的低振动态的 B_v 和 D_v 值是相当准确的. 尽管对 $A^1\Pi$ 态较高的振动态的 B_v 和 D_v 来说, 目前暂无实验结果或其他理论计算结果可供比较, 由于本文方法已被证明十分可靠^[23—30], 并且表2列出的 $A^1\Pi$ 态的分子常数来自同一势能曲线和同一拟合方法, 因此我们有理由相信, 表2列出的 $A^1\Pi$ 态高振动态的 B_v 和 D_v 也是可靠的.

由上面的讨论可知, 本文在 MRCI+Q/Q5+DK 下获得的 $A^1\Pi$ 电子态的分子常数与实验值非常一致. 由于本文得到2个电子态分子常数所用的计算方法和拟合方法完全一样, 因此, 我们有理由相信表2列出的 $X^1\Sigma^+$ 电子态 B_v 和 D_v 值是准确和可靠的.

3.3 残余误差分析

尽管 MRCI+Q/Q5+DK 上计算的结果与实验结果^[3,5—9]符合得非常好, 但仍旧存在残余误差.

MRCI+Q 理论方法在计算中虽然修正了 MRCI 方法存在的“大小一致性”误差, 但在计算中截断了四级以上激发级别参考波函的展开式, 因此, 未考虑 MRCI+Q 方法存在的四级以上的电子激发是本文残余误差的第一个主要来源.

此外, 本文残余误差的第二个主要来源是未考虑核价相关效应, 如果在势能曲线的计算中考虑了 Si 和 Se 的核电子, 在一定意义上可以提高所得的光谱常数的精度. 但是为了得到这两个态光滑的势能曲线, 我们在计算中将1个额外的 a_1 轨道放入了活化空间. 额外的分子轨道将使核价相关修正消耗大量的内存时间, 因此, 在目前的研究中未考虑核价相关修正. 若在计算中纳入核价相关修正或多或少可以提高光谱常数的质量. 例如, 核价相关修正可以使 R_e 缩短, T_e 和 ω_e 增大^[27—30], 从而使 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 电子态的光谱常数更接近实验值^[3,5—6,8,9].

表 2 MRCI+Q/Q5+DK 理论水平得到的 $J=0$ 时 $^{28}\text{Si}^{80}\text{Se}$ 分子 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的 B_v 和 D_v 值及与实验结果的比较

v	$X^1\Sigma^+$		$A^1\Pi$			
	B_v/cm^{-1}	$10^7 D_v/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}		$10^7 D_v/\text{cm}^{-1}$	
	本文计算	本文计算	本文计算	实验结果 ^[8]	本文计算	实验结果 ^[8]
0	0.189711	0.830858	0.166183	0.167618	1.19290	1.228
1	0.188949	0.830925	0.165098	0.166476	1.19669	1.200
2	0.188181	0.832492	0.164012	0.165297	1.19708	1.189
3	0.187421	0.832949	0.162921	0.164024	1.20145	1.151
4	0.186664	0.833534	0.161841	0.162711	1.20342	1.057
5	0.185905	0.834518	0.160769		1.20611	
6	0.185147	0.834615	0.159700		1.20862	
7	0.184390	0.835463	0.158634		1.21085	
8	0.183638	0.835979	0.157573		1.21349	
9	0.182888	0.837172	0.156515		1.21755	
10	0.182142	0.839066	0.155461		1.22285	
11	0.181399	0.839849	0.154410		1.22783	
12	0.180660	0.841013	0.153362		1.23360	
13	0.179925	0.841983	0.152317		1.23984	
14	0.179196	0.841982	0.151274		1.24687	
15	0.178473	0.844108	0.150232		1.25373	
16	0.177755	0.845097	0.149194		1.26049	
17	0.177042	0.846947	0.148158		1.26759	
18	0.176337	0.847789	0.147126		1.27505	
19	0.175639	0.848995	0.146097		1.28264	
20	0.174950	0.850316	0.145072		1.28777	
21	0.174270	0.851776	0.144055		1.29493	
22	0.173600	0.853507	0.143047		1.30111	
23	0.172942	0.855387	0.142045		1.30804	
24	0.172295	0.857338	0.141048		1.32080	
25	0.171661	0.858833	0.140053		1.33673	
26	0.171042	0.861601	0.139052		1.36082	
27	0.170440	0.862921	0.138040		1.38652	
28	0.169856	0.865789	0.137014		1.41873	
29	0.169292	0.868651	0.135966		1.46544	

为了得到比较精确的结果,在本文的势能曲线计算中,采用 DKH3 近似进行标量相对论修正.由于在 DKH3 近似下得到的总能量最接近四分量完全相对论结果,因此,我们认为采用 DKH3 近似进行相对论修正来处理相对论效应的影响是足够的.也就是说,近似地处理相对论效应带来的残余误差可能非常小.

4 结论

本文利用 MRCI+Q 方法和相关一致基 AV5Z 和 AVQZ,在 0.105—1.095 nm 的核间距范围内分别计算了 SiSe 分子 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 电子态的势能曲线.为提高势能曲线的计算精度,利用两点总能量外推公式,将这两个电子态的势能曲线外推至完全基组

极限, 并对其进行了标量相对论修正, 相对论效应是在 cc-pV5Z 基组水平下使用三级 Douglas-Kroll-Hess 哈密顿算符计算的. 利用 MRCI+Q/Q5+DK 理论水平的势能曲线获得了这两个态的光谱常数 (T_e , D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e 和 α_e) 和 $J=0$ 时前 30 个

振动态的 B_v 和 D_v 等分子常数, 其值与已有的实验结果非常一致. 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.

- [1] Barrow R F 1939 *Proc. Phys. Soc.* **51** 267
- [2] Vago E E, Barrow R F 1946 *Proc. Phys. Soc.* **58** 538
- [3] Vago E E, Barrow R F 1946 *Nature* **157** 77
- [4] Hoelt J 1965 *Z. Naturforsch. A* **20** 1122
- [5] Bosser G, Lebreton J, Marsigny L 1977 *J. Chem. Phys.* **77** 13
- [6] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. 4) *Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold) p608
- [7] Lakshminarayana G, Shetty B J 1988 *J. Mol. Spectrosc.* **130** 155
- [8] Lakshminarayana G, Shetty B J 1993 *J. Mol. Spectrosc.* **161** 575
- [9] Giuliano B M, Bizzocchi L, Grabow J U 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **251** 261
- [10] Andrews L, Hassanzadeh P, Lanzisera D V, Brabson G D 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 16667
- [11] Chattopadhyaya S, Das K K 2003 *Chem. Phys. Lett.* **382** 249
- [12] Jiao D S, Wang H Y 2009 *J. Sichuan. Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **46** 999
- [13] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [14] Richartz A, Buenker R J, Peyerimhoff S D 1978 *Chem. Phys.* **28** 305
- [15] Woon D E, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [16] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [17] 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, <http://www.molpro.net>
- [18] Müller T 2006 *NIC Series* **31** 19
- [19] Reiher M, Wolf A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2037
- [20] Wolf A, Reiher M, Hess B A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9215
- [21] Hirata S, Yanai T, Jong W A, Nakajima T, Hirao K 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 3297
- [22] 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)
- [23] Shi D H, Xing W, Zhang X N, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2011 *Comput. Theor. Chem.* **969** 17
- [24] Shi D H, Xing W, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2011 *Comput. Theor. Chem.* **966** 44
- [25] Wang J M, Feng H Q, Sun J F, Shi D H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 023102
- [26] Wang J M, Zhang L, Shi D H, Zhu Z L, Sun J F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 153105 (in Chinese) [王杰敏, 张蕾, 施德恒, 朱遵略, 孙金锋 2012 物理学报 **61** 153105]
- [27] 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]
- [28] Xing W, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2012 *Int. J. Mol. Sci.* **13** 8189
- [29] 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]
- [30] Liu H, Xing W, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 203101 (in Chinese) [刘慧, 邢伟, 施德恒, 孙金锋, 朱遵略 2012 物理学报 **61** 203101]

MRCI+Q study on spectroscopic parameters and molecular constants of $X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi$ electronic states of the SiSe molecule*

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 30 July 2012; revised manuscript received 25 September 2012)

Abstract

The potential energy curves (PECs) of $X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi$ electronic states of the SiSe molecule are calculated using the internally contracted multireference configuration interaction approach with the Davidson modification (MRCI+Q) with the correlation-consistent basis sets, aug-cc-pV5Z and aug-cc-pVQZ. In order to improve the quality of the PEC, the PEC is extrapolated to the complete basis set limit by the two-point total-energy extrapolation scheme; and the scalar relativistic correction is included. Scalar relativistic correction calculations are carried out using the third-order Douglas-Kroll Hamiltonian approximation at the level of a cc-pV5Z basis set. The spectroscopic parameters (T_e , D_e , R_e , ω_e , ω_{e,x_e} , ω_{e,y_e} , B_e and α_e) of two states are calculated. The spectroscopic results are compared in detail with those reported in the previous literature. Excellent agreement is found between the present spectroscopic results and the experimental ones. Using the PECs obtained by the MRCI+Q/Q5+DK calculations, the B_v and D_v are calculated for each vibrational state of each electronic state, and their values of the first 30 vibrational states are reported for $X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi$ states of $^{28}\text{Si}^{80}\text{Se}$ molecule when $J = 0$. Comparison with the measurements demonstrates that the present vibrational manifolds are both reliable and accurate. They should be good predictions for the future experimental or theoretical research.

Keywords: potential energy curve, extrapolation and scalar relativistic corrections, spectroscopic parameter, molecular constant

PACS: 31.15.A–, 31.15.aj, 31.50.Bc, 31.50.Df

DOI: 10.7498/aps.62.043101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10874064, 61077073), the Program for Science and Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province, China (Grant No. 2008 HASTIT008), the Program for Science and Technology of Henan Province, China (Grant No. 122300410303), and the Natural Science Foundation of Educational Bureau of Henan Province, China (Grant No. 2011C140002).

† Corresponding author. E-mail: dh-shi@htu.cn