

SnO分子的 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的 势能曲线与光谱性质*

黄多辉[†] 王藩侯 杨俊升 万明杰 曹启龙 杨明超

(宜宾学院, 计算物理四川省高等学校重点实验室, 宜宾 644000)

(2013年10月11日收到; 2013年12月9日收到修改稿)

对O原子以aug-cc-pvTZ为基组, Sn原子以aug-cc-pvTZ-PP为基组, 分别采用多参考组态相互作用方法(MRCI)及运用Davidson修正的多参考组态相互作用方法对SnO分子基态 $X^1\Sigma^+$ 及两个激发态 $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能曲线进行计算, 进而得到了各态的平衡键长 R_e , 谐振频率 ω_e , 非谐振常数 $\omega_e\chi_e$, 转动常数 B_e , 垂直跃迁能 T_e 以及离解能 D_e , 通过群论原理确定了各电子状态和离解通道. 计算结果表明: 3个电子态有共同的离解通道, 即 $\text{Sn}(^3\text{P})+\text{O}(^3\text{P})$; 利用Level程序对势能曲线进行拟合得到的光谱数据表明, MRCI方法的计算结果与实验值符合更好; 通过求解核运动的Schrödinger方程得到了 $J=0$ 时这三个电子态的前30个振动态的 B_v 和 D_v 等分子常数和振动能级 E .

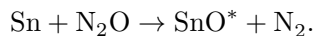
关键词: 势能曲线, 光谱常数, 分子常数, 振动能级

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

DOI: 10.7498/aps.63.083102

1 引言

多年来, 氧化锡(SnO)分子一直是实验和理论感兴趣的研究对象^[1,2]. 可见和紫外区的化学发光谱表明, 一些废气排放系统中存在SnO. 另外, SnO产生于Sn原子与 N_2O 分子的化学发光反应中, 即



该反应主要用于化学激光器的抽运反应中. 因此, 大量有关SnO分子基态及激发态的光谱数据被报道^[3-9]. Colin等^[3]利用质谱仪研究锡氧化物的蒸汽, 得到了SnO基态分子的离解能 $D_0^0 = (126.5 \pm 2)$ kcal/mole (即 $5.486 \text{ eV} \pm 0.087 \text{ eV}$). Balasubramanian和Piitzer^[4]采用考虑了组态相互作用与旋轨耦合相互作用的相对论量子方法研究了SnO的 $X^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^1\Pi$ 和 $^3\Delta$ 态的势能曲线, 并计算了这几个态的键长和谐振频率, 其值分别为 1.94 \AA , 800 cm^{-1} ; 2.14 \AA ,

540 cm^{-1} ; 2.13 \AA , 542 cm^{-1} ; 2.15 \AA , 530 cm^{-1} ; 2.06 \AA , 710 cm^{-1} ; 2.16 \AA , 493 cm^{-1} , 与文献^[5]给出的 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态键长和谐振频率的实验值误差分别为5.87%, 1.79%; 5.71%, 23.78%. Wolf等^[6]采用CCSD(T)/DKH5方法计算了SnO基态分子的势能曲线及光谱数据, 并与实验值进行了比较. Davico等^[7]对O原子和Sn原子分别以aug-cc-pVTZ和SDD为基函数, 采用B3LYP方法计算了SnO基态分子的键长和谐振频率. Giri等^[8]采用MRDCI/RECP方法计算了SnO的 $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的势能曲线与垂直跃迁能 T_e 、平衡键长 R_e 和谐振频率 ω_e , 其值分别为0, 1.883 \AA , 758 cm^{-1} ; 28174 cm^{-1} , 2.03 \AA , 502 cm^{-1} 和 24135 cm^{-1} , 1.970 \AA , 566 cm^{-1} . 而文献^[5]给出的 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的实验值分别为0, 1.8325 \AA , 814.6 cm^{-1} 和 29624 cm^{-1} , 2.03 \AA , 502 cm^{-1} , Giri等^[8]给出 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的相对误差分别为0, 2.76%, 6.95%; 4.89%, 4.17%, 12.48%. Jalbout

* 教育部全国大学生创新创业训练计划 (批准号: 201210641106) 和四川省教育厅科研基金 (批准号: 13ZA0198) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: hdhzy912@163.com

等^[9] 利用 LSDA/SDD, BLYP/SDD 和 B3LYP/SDD 方法对 SnO 基态分子的光谱常数和势能曲线进行了研究. 为获得更为准确的数据, 本文采用多参考组态相互作用 (MRCI) 方法及运用 Davidson 修正的多参考组态相互作用 (MRCI+Q) 方法对 SnO 分子的 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能曲线与离解通道进行了计算, 并利用 Level 程序计算了这些态的光谱常数和振动能级, 为这一体系的进一步研究提供参考.

2 计算方法

本文中所有与电子结构有关的计算均是在 Molpro 2009 程序^[10] 包中进行的. 振动能级的计算则是应用 Level 8.0 程序^[11] 求解原子核相关的 Schrödinger 方程得到的. 由于所使用的 Molpro 程序包自身的限制, 在实际计算中只能把对称性降低到 $C_{\infty v}$ 点群的一个子群 C_{2v} , C_{2v} 点群有 4 个不可约表示 (A_1 , B_1 , B_2 和 A_2), 由群论可知, $A_1 \rightarrow \Sigma^+$, $A_1+A_2 \rightarrow \Delta$, $B_1+B_2 \rightarrow \Pi$ 以及 $A_2 \rightarrow \Sigma^-$. 对于基组的选取, O 原子选 aug-cc-pvTZ, 由于 Sn 原子的电子数较多, 出于计算条件和计算花费来考虑, 选取赝势基组 aug-cc-pvTZ-PP^[12] (Sn: ECP28MDF). 为了计算 SnO 分子的 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能曲线, 首先选用 MRCI^[13,14] 方法及考虑了 Davidson 校正的 MRCI+Q 的方法对 SnO 的这三个态进行了单点能扫描计算, 在计算过程中用 Cowan-Griffin 算符计算相对论修正. 各电子态的势能曲线从 1.1 Å 到 8.0 Å, 步长为 0.1 Å, 在各个态的平衡位置附近选取步长为 0.05 Å. 在每一个单点计算中, 首先用自旋限制的 Hartree-Fock (RHF) 方法得到基态的分子轨道; 然后, 以此 RHF 轨道作为初始, 利用态平均的完全活性空间自洽 (CASSCF) 方法进行轨道优化, 再使用 CASSCF 方法优化得到的波函数作为参考态进行 MRCI 计算^[15], 进而得到了 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的能量. 具体地说, 由于对 Sn 原子采用赝势基组 aug-cc-pvTZ-PP, 冻结了 28 个电子, 即冻结了 Sn 原子的 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ 电子, 在采用 18 个分子轨道 ($9A_1$, $4B_1$, $4B_2$, A_2) 计算 SnO 分子的 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能曲线过程中, 选用 13 个分子轨道 (6, 3, 3, 1) 作为活性空间, 这些轨道对应于 O 原子的 $2s 2p$ 和 Sn 原子的 $4d 5s 5p$ 壳层的所有原子轨道, O 原子的 $2s^2 2p^4$ 和 Sn 原子的

$4d^{10} 5s^2 5p^2$ 电子均处于这个活性空间中. 选用的芯轨道为 (3, 1, 1), 冻结的电子包括 O 的 $1s^2$ 电子和 Sn 的 $4s^2 4p^6$ 电子. 在此基础上运用 Level 8.0 程序进行拟合, 根据拟合的参数得到了各态的光谱数据.

3 结果与讨论

3.1 势能曲线及离解通道

为了展示各态的关系, 采用 MRCI 及 MRCI+Q 方法得到 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能曲线与离解通道见图 1 和图 2. 从图中可以看出, SnO 分子的 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态具有共同的离解通道, 离解通道均为 $\text{Sn}(^3P) + \text{O}(^3P)$. 这是由于 SnO 的基态为 $X^1\Sigma^+$, Sn 原子与 O 原子的基电子状态均为 3P_g , 属于 $SU(n)$ 群, SnO 属于 $C_{\infty v}$ 群. 当 Sn (3P_g) 和 O (3P_g) 原子反应生成 SnO 分子时, 对称性降低, $SU(n)$ 群的不可约表示可分解为 $C_{\infty v}$ 群不可约表示的直和, 通过直积和约化可得出所形成分子的可能电子状态. 将 Sn (3P_g) 和 O (3P_g) 分解为 $C_{\infty v}$ 群表示, 即有

$$\begin{aligned} ^3P_g(\text{Sn}) &\rightarrow ^3\Sigma^- + ^3\Pi, \\ ^3P_g(\text{O}) &\rightarrow ^3\Sigma^- + ^3\Pi, \end{aligned}$$

直积结果为

$$\begin{aligned} &(^3\Sigma^- + ^3\Pi) \otimes (^3\Sigma^- + ^3\Pi) \\ &= 2^{1,3,5}\Sigma^+ + 2^{1,3,5}\Pi + ^{1,3,5}\Pi^- + ^{1,3,5}\Delta, \end{aligned}$$

也即 $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^3\Pi$ 和 $^1\Pi$ 态均是可能的状态. 所以 SnO 分子的 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 具有共同的离解通道 $\text{Sn}(^3P) + \text{O}(^3P)$ 是可能的.

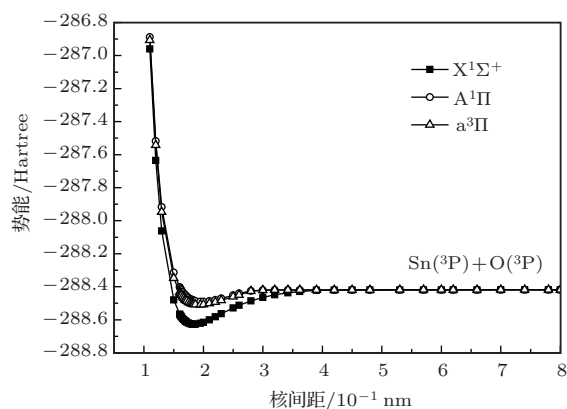


图1 MRCI方法得到SnO势能曲线与离解通道

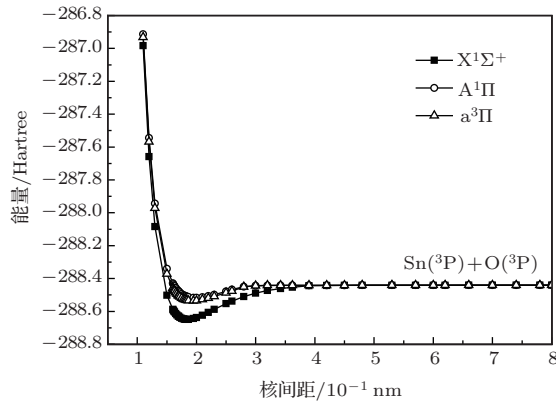


图2 MRCI+Q方法得到SnO势能曲线与离解通道

3.2 SnO分子X¹Σ⁺, a³Π和A¹Π的光谱数据

利用Level 8.0程序对SnO分子X¹Σ⁺, a³Π和A¹Π态的势能曲线进行拟合,得到这几个态的平衡键长R_e, 谐振频率ω_e, 非谐振常数ω_eχ_e, 转动常数B_e, 激发态到基态的垂直跃迁能T_e以及离解能D_e, 结果列入表1. 表中列出了采用MRCI方法及

MRCI+Q方法计算的各个态的光谱数据, 并和已有的实验值及其他理论值进行了比较.

从表1中可以看出, 本文的计算结果明显优于其他计算结果, 并与实验值符合较好, 总体来说MRCI方法计算的结果更接近文献[5]的实验值. 对基态, 采用MRCI和MRCI+Q得到的R_e分别为1.8461和1.8490 Å, 与实验值1.8325 Å的相对误差仅仅只有0.742%和0.900%; ω_e的误差分别为0.36%和0.589%; D_e的误差分别为2.95%和3.01%. 对A¹Π态, 采用MRCI和MRCI+Q得到的R_e分别为1.9479和1.9506 Å, 与实验值的误差分别为0.04%和0.097%; 计算的ω_e分别为568.19和561.60 cm⁻¹, 与实验值的误差分别为0.945%和2.09%; 计算的D_e分别为1.9479和2.0785 eV, 误差分别为0.041%和6.66%; 计算的T_e分别为29994和29064 cm⁻¹, 与实验值的误差分别为1.249%和1.889%. 对于a³Π态, 由于没有实验值, 仅与其他理论值进行比较, 根据前面的计算结果, 有理由相信本文对该电子态的预测结果是可靠的.

表1 SnO X¹Σ⁺, a³Π和A¹Π态的光谱数据

电子态	方法	R _e /Å	ω _e /cm ⁻¹	ω _e χ _e /cm ⁻¹	B _e /cm ⁻¹	α _e /10 ⁻⁴ cm ⁻¹	D _e /eV	T _e /cm ⁻¹
X ¹ Σ ⁺	MRCI	1.8461	817.53	3.7147	0.3513	0.0022	5.7039	0
	MRCI+Q	1.8490	809.80	3.7163	0.3503	0.0022	5.7072	0
	实验值 [5]	1.8325	814.6	3.73	0.3557	0.0021	5.5404	0
	文献 [4]	1.94	800	—	—	—	—	—
	文献 [6] ^a	1.836	812.3	3.88	—	—	—	—
	文献 [6] ^b	1.883	810	—	—	—	—	—
	文献 [8] ^c	1.883	758	—	—	—	—	—
a ³ Π	MRCI	1.9072	619.49	3.3810	0.3224	0.0028	2.5029	25863
	MRCI+Q	1.9123	615.31	3.4103	0.3209	0.0027	2.6224	24977
	文献 [8]	1.970	566	—	—	—	—	24135
A ¹ Π	MRCI	1.9479	568.19	3.2121	0.3071	0.0030	1.9479	29994
	MRCI+Q	1.9506	561.60	3.1707	0.3061	0.0029	2.0785	29064
	实验值 [5]	1.9487	573.6	3.08	0.3145	0.0025	1.9487	29624
	文献 [4]	2.06	710	—	—	—	—	—
	文献 [8]	2.03	502	—	—	—	—	28174

注: a CCSD(T)/DKH5方法; b B3LYP方法, Sn SDD, O aug-cc-pVTZ; c MRDCI/RECP; d QR-AIMP方法 (quasi-relativistic *ab initio* model potential)

3.3 振动能级和分子常数

利用MRCI方法计算得到的 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能曲线, 借助于Level 8.0程序通过求解核运动的振转Schrödinger方程, 计算了 $J=0$ 时该分子这三个电子态每一振动态的 B_v 和 D_v 等分子常数和振动能级 E , 由于篇幅限制, 表2中仅列出了 $J=0$ 时这三个电子态的前30个振动态的 E ,

B_v 和 D_v .

据我们所知, 到目前为止还未见有实验和理论文献报道 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态 $J=0$ 时前30个振动态的 E , B_v 和 D_v . 由于MRCI方法已被证明十分可靠^[17,18], 并且表2列出的分子常数来自前面计算的势能曲线, 因此我们有理由相信, 表2中列出的 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态高振动态的 E , B_v 和 D_v 值是准确和可靠的.

表2 SnO $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态振动能级和分子常数

v	$X^1\Sigma^+$			$a^3\Pi$			$A^1\Pi$		
	E/cm^{-1}	B_v/cm^{-1}	$10^7 D_v/\text{cm}^{-1}$	E/cm^{-1}	B_v/cm^{-1}	$10^7 D_v/\text{cm}^{-1}$	E/cm^{-1}	B_v/cm^{-1}	$10^7 D_v/\text{cm}^{-1}$
0	409.59	0.3502	2.5887	308.42	0.3212	3.4933	284.14	0.3058	3.5754
1	1221.1	0.3481	2.6341	921.56	0.3189	3.4887	846.86	0.3034	3.6822
2	2022.3	0.3460	2.5639	1527.9	0.3161	3.5101	1399.4	0.3011	3.5489
3	2819.6	0.3441	2.6149	2126.4	0.3134	3.4987	1948.2	0.2989	3.6476
4	3609.8	0.3421	2.5898	2718.2	0.3111	3.4476	2489.8	0.2962	3.5867
5	4393.9	0.3401	2.6588	3304.3	0.3084	3.5590	3025.7	0.2940	3.6025
6	5169.7	0.3379	2.6875	3882.4	0.3059	3.5014	3555.9	0.2917	3.6382
7	5936.9	0.3358	2.5906	4454.0	0.3035	3.4182	4079.8	0.2892	3.6392
8	6698.5	0.3339	2.6134	5020.2	0.3011	3.5642	4597.2	0.2868	3.7227
9	7453.8	0.3318	2.6171	5579.2	0.2986	3.5010	5107.8	0.2844	3.5944
10	8202.8	0.3298	2.7140	6131.4	0.2961	3.5958	5612.7	0.2821	3.5649
11	8943.8	0.3276	2.7044	6676.7	0.2937	3.4098	6112.8	0.2802	3.2982
12	9677.2	0.3256	2.6202	7216.5	0.2913	3.5175	6610.0	0.2782	3.3973
13	10404	0.3236	2.6506	7749.9	0.2889	3.4971	7103.4	0.2763	3.3232
14	11125	0.3216	2.6398	8277.3	0.2866	3.5363	7593.5	0.2745	3.2300
15	11840	0.3196	2.7059	8798.4	0.2842	3.4236	8080.8	0.2727	3.1513
16	12548	0.3175	2.7916	9314.0	0.2820	3.4635	8565.6	0.2711	2.9285
17	13247	0.3152	2.7097	9823.9	0.2796	3.4425	9049.2	0.2698	2.8283
18	13940	0.3133	2.6553	10328	0.2774	3.4364	9532.1	0.2684	2.9229
19	14626	0.3113	2.6585	10827	0.2752	3.4521	10013	0.2667	3.4021
20	15307	0.3094	2.6180	11321	0.2730	3.3742	10489	0.2642	4.0560
21	15982	0.3073	2.7261	11809	0.2708	3.3605	10957	0.2615	3.8584
22	16649	0.3052	2.8981	12293	0.2689	3.0513	11416	0.2591	3.5266
23	17309	0.3029	2.7790	12774	0.2673	2.6313	11870	0.2570	3.9421
24	17962	0.3008	2.7831	13254	0.2662	2.1840	12316	0.2539	4.7437
25	18607	0.2987	2.8622	13736	0.2657	1.6157	12751	0.2503	5.2296
26	19245	0.2965	2.8436	14222	0.2655	1.5231	13172	0.2461	6.0666
27	19876	0.2943	2.8331	14712	0.2651	2.0981	13577	0.2416	6.1575
28	20500	0.2922	2.8864	15203	0.2636	3.3579	13965	0.2363	8.4715
29	21117	0.2900	2.8445	15689	0.2608	4.3281	14328	0.2287	11.096

4 结 论

本文利用MRCI及MRCI+Q方法计算了SnO基态 $X^1\Sigma^+$ 以及2个低激发态 ($a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$) 的全空间势能曲线, 进而获得了这三个电子态的光谱常数 (R_e , ω_e , $\omega_e\chi_e$, B_e , T_e 以及 D_e) 和前30个振动态的振动能级 E 以及 B_v , D_v 等分子常数. 本工作可作为SnO分子的实验和其他理论研究的依据.

参考文献

- [1] Duan W H, Gu B L, Zhu J L 1990 Acta Phys. Sin. 39 437 in Chinese 1990 **39** 437 (in Chinese)[段文晖, 顾秉林, 朱嘉麟 1990 物理学报 **39** 437]
- [2] Tan X Y, Chen C L, Jin K X, Cao X S, Xing H 2011 Chin. Phys. B **20** 057101
- [3] Colin R, Drowart J, Verhaegen G 1965 Trans. Faraday Soc. **61** 1364
- [4] Balasubramanian K, Pitzer K S 1983 Chem. Phys. Lett. **100** 273
- [5] Huber K P, Herzberg G 1979 Molecular Spectra and Molecular Structure (Vol. 4) (New York: Van Nostrand Reinhold) p616
- [6] Wolf A, Reiher M, Hess A H 2004 J. Chem. Phys. **120** 8624
- [7] Davico G E, Ramond T M, Lineberger W C 2000 J. Chem. Phys. **113** 8852
- [8] Giri D, Buenker R J, Das K K 2002 J. Phys. Chem. A **106** 8790
- [9] Jalbout A F, Li X H, Abou-Rachid H 2007 Int. J. Quantum Chem. **107** 522
- [10] Werner H J, Knowles P J, Amos R D, Bernhardsson A, Berning A, Celani P, Cooper D L, Deegan M J O, Dobbyn A J, Eckert F, Hampel C, Hetzer G, Korona T, Lindh R, Lloyd A W, McNicholas S J, Manby F R, Meyer W, Mura M E, Nicklass A, Palmieri P, Pitzer R, Rauhut G, Schutz M, Schumann U, Stoll H, Stone A J, Tarroni R, Thorsteinsson T 2009 MOLPRO, a package of ab initio programs designed by Werner H J, Knowles P J Version 2009
- [11] Le Roy R J 2007 Level 8.0: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels' University of Waterloo Chemical Physics Research Report No. CP-663
- [12] Peterson K A, Figgen D, Goll E, Stoll H, Dolg M 2003 J. Chem. Phys. **119** 11113
- [13] Werner H J, Knowles P J 1988 J. Chem. Phys. **89** 5803
- [14] Knowles P J, Werner H J 1988 Chem. Phys. Lett. **145** 514
- [15] Wang M W, Wang B W, Chen Z D 2008 Sci. Chin. B: Chemistry **51** 521
- [16] Barandiarán Z, Seijo L, 1994 J. Chem. Phys. **101** 4049
- [17] Xing W, Liu H, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2013 Acta Phys. Sin. **62** 043101 (in Chinese)[邢伟, 刘慧, 施德恒, 孙金锋, 朱遵略 2013 物理学报 **62** 043101]
- [18] Liu D M, Zhang S D 2012 Acta Phys. Sin. **61** 033101 (in Chinese)[刘冬梅, 张树东 2012 物理学报 **61** 033101]

Potential energy curves and spectroscopic properties of SnO ($X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$) molecule*

Huang Duo-Hui[†] Wang Fan-Hou Yang Jun-Sheng Wan Ming-Jie
Cao Qi-Long Yang Ming-Chao

(Key Laboratory of Computational Physics of Sichuan Province, Yibin University, Yibin 644000, China)

(Received 11 October 2013; revised manuscript received 9 December 2013)

Abstract

Potential energy curves (PECs) for the ground state and the second excited state ($a^3\Pi$ and $A^1\Pi$) of SnO molecule are calculated by using the multi-reference configuration interaction method (MRCI) and also considering Davidson correction' multi-reference configuration interaction method with aug-cc-pvTZ basis for O atom, aug-cc-pvTZ-PP basis for Sn atom, respectively. On the basis of the PECs, the R_e , ω_e , $\omega_e\chi_e$, B_e , T_e and D_e are obtained. The symmetries and dissociation limits for these electronic states are determined by group theory. The results show that three electronic states are dissociated along the same channel, Sn (3P)+O (3P). And then the PECs are fitted by using level program. The spectroscopic constants are determined according to fitted results, which shows that MRCI results are in good agreement with the experimental values. By solving the radial Schrödinger equation of nuclear motion, the vibration levels can be obtained, molecular constant (B_v and D_v) are reported for the first time at $J = 0$.

Keywords: potential energy curves, spectroscopic constant, molecular constant, vibration level

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

DOI: 10.7498/aps.63.083102

* Project supported by the National Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program, China (Grant No. 201210641106) and the Science Research Foundation of Sichuan Educational Committee, China (Grant No. 13ZA0198).

[†] Corresponding author. E-mail: hzhzy912@163.com