

GeS 分子基态和低激发态的势能曲线与光谱性质

黄多辉 万明杰 王藩侯 杨俊升 曹启龙 王金花

Potential energy curves and spectroscopic properties of GeS molecules: in ground states and low-lying excited states

Huang Duo-Hui Wan Ming-Jie Wang Fan-Hou Yang Jun-Sheng Cao Qi-Long Wang Jin-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 063102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.063102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.063102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铯原子 $7S_{1/2}$ 态磁偶极超精细常数的测量

Measurement of the magnetic dipole hyperfine constant A_{hfs} of cesium $7S_{1/2}$ state

物理学报.2016, 65(7): 073103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073103>

一氟化碳电子态的光谱性质和预解离机理的理论研究

Theoretical study on spectroscopic properties and predissociation mechanisms of the electronic states of carbon monofluoride

物理学报.2015, 64(15): 153101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.153101>

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

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

物理学报.2014, 63(8): 083102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.083102>

AIC 分子 $X^4\Sigma^-$ 和 $B^4\Sigma^-$ 电子态的光谱性质

Spectroscopic properties of AIC ($X^4\Sigma^-$, $B^4\Sigma^-$) molecule

物理学报.2013, 62(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.113101>

理论研究 B_2 分子 $X^3\Sigma_g^-$ - $A^3\Pi_u$ 态的光谱性质

Study on spectroscopic properties of B_2 ($X^3\Sigma_g^-$, $A^3\Pi_u$) molecule

物理学报.2012, 61(20): 203101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.203101>

GeS分子基态和低激发态的势能曲线与光谱性质*

黄多辉 万明杰 王藩侯† 杨俊升 曹启龙 王金花

(宜宾学院, 计算物理四川省高等学校重点实验室, 宜宾 644000)

(2015年9月8日收到; 2016年1月7日收到修改稿)

本文以 aug-cc-pv5Z 为基组, 采用考虑 Davidson 修正的多参考组态相互作用方法 (MRCI+Q) 得到了 GeS 分子基态 ($X^1\Sigma^+$) 和 5 个低激发态 ($1^1\Sigma$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$, $1^5\Sigma^+$, $2^5\Sigma^+$) 的势能曲线. 计算结果表明: $2^5\Sigma^+$ 态为排斥态, 其余 5 个态为束缚态; 6 个态有着共同的离解通道, 离解极限均为 $\text{Ge}(^3\text{P})+\text{S}(^3\text{P})$. 利用计算得到的势能曲线得了 $X^1\Sigma^+$, $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$ 和 $1^5\Sigma^+$ 态的垂直跃迁能 T_e , 平衡键长 R_e , 离解能 D_e , 谐振频率 ω_e , 非谐性常数 $\omega_e x_e$ 及平衡位置的电偶极矩. $X^1\Sigma^+$ 态的 R_e 为 2.034 Å, D_e 为 5.728 eV, ω_e 为 571.73 cm^{-1} , $\omega_e x_e$ 为 1.6816 cm^{-1} , 平衡位置的电偶极矩为 1.9593 Debye. 激发态 $1^1\Sigma$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$, $1^5\Sigma^+$ 的 T_e 依次为 25904.81, 26209.22, 32601.19, 43770.26 cm^{-1} ; R_e 依次为 2.313, 2.322, 2.188, 2.8790 Å; D_e 依次为 2.524, 2.487, 1.694, 0.3036 eV, ω_e 依次为 358.90, 353.08, 376.32, 134.96 cm^{-1} ; $\omega_e x_e$ 依次为 1.2421, 1.2151, 1.6608, 1.9095 cm^{-1} ; 平衡位置的电偶极矩依次为 1.3178, 1.4719, 1.5917, -1.9785 Debye. 通过求解核运动的薛定谔方程得到了 $J=0$ 时 $X^1\Sigma^+$, $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$ 和 $1^5\Sigma^+$ 态前 30 个振动态的振动能级 G_v 和分子常数 B_v , 得到的结果和已有的实验值及其他理论值符合较好.

关键词: 势能曲线, 光谱常数, 偶极矩, 分子常数

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

DOI: 10.7498/aps.65.063102

1 引言

由第四主族元素 Ge 和第五主族元素 S 所构成的化合物 GeS 由于是窄带隙的半导体 (带隙约 1 eV), 在光电领域中有广泛的应用而备受关注 [1-5]. 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制备工艺中的光谱检测技术提供理论依据 [6]. 为了获得 GeS 分子精确的分子和光谱性质, 在过去的几十年里, 人们对此进行了大量的实验和理论研究 [7-21].

在实验方面, Shapiro 等 [7] 首次在紫外区 2782—2464 Å 和 3358—2709 Å 范围内观察到了 GeS 分子 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 的跃迁. Magat 等 [8] 利用转动分析法得到了 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的光谱常数.

Shetty 等 [9] 采用微波 (2450 MHz) 放电法得到了 ^{70}GeS 分子的发射光谱, 并利用高分辨率的艾伯特光栅摄谱仪 (10.6 m) 拍摄 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 的跃迁, 得到了这两个态的光谱常数和分子常数等性质. Uehara 等 [1] 观察到了高温 (900 K) GeS 分子的发射光谱. 不久, Uehara 等 [11] 利用二极管激光光谱仪观测到了 GeS 分子振转谱, 并利用傅里叶变换对所得的振转谱进行处理, 得到了 $^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$, $^{72}\text{Ge}^{32}\text{S}$, $^{70}\text{Ge}^{32}\text{S}$, $^{73}\text{Ge}^{32}\text{S}$, $^{76}\text{Ge}^{32}\text{S}$, $^{74}\text{Ge}^{34}\text{S}$, $^{72}\text{Ge}^{34}\text{S}$ 和 $^{70}\text{Ge}^{34}\text{S}$ 分子基态的谐振频率. Coppens 等 [12] 运用质谱分析方法得到了 GeS 分子基态的离解能. Hoefl 等 [14] 利用高精度斯塔克效应的光谱仪测得了 GeO 和 GeS 纯转动跃迁谱和基态电偶极矩, 其值分别为 3, 28 ± 0 , 10 和 2.0 ± 0.24 Debye.

* 四川省教育厅科研基金 (批准号: 13ZA0198)、宜宾市重点科技资助项目 (批准号: 2012SF034) 和宜宾学院科研项目 (批准号: 2013QD10) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fanhouwangyibin@163.com

在理论方面,对GeS分子的研究主要集中在基态^[15-18],对其激发态的研究很少,到目前为止作者仅见有两篇相关报道^[19,20]. Koppe和Schnockel^[15]运用Hartree-Fock (HF)方法对GeS分子基态的谐振频率和几何结构进行了研究. Leszczynski和Kwiatkowski^[16]以triple- ζ 为基组,采用HF方法和MP2方法对GeS分子基态的转动常数、平衡结构进行了计算. Martin和Sundermann^[17]采用CCSD(T)方法对GeS分子基态的平衡键长 R_e 、谐振频率 ω_e 和离解能 D_e 进行了计算,并与其他理论结果进行了比较. Jalbout等^[18]以SDD为基组,运用密度泛函方法中的LSDA, BLYP, B3LYP三种方法对GeS分子基态结构进行了计算,结果表明采用LSDA/SDD方法得到的结果与实验值最为符合,计算的 R_e 为2.10 Å, ω_e 为573.680 cm^{-1} , 转动常数 B_e 为0.1724 cm^{-1} . Dutta等^[19]运用MRDCI方法并考虑了Ge和S原子的相对论有效核势计算了GeS分子的27个 Λ -S电子态的势能曲线,拟合得到了 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$, $1^1\Delta$, $3^1\Delta$, $3^1\Sigma^-$, $1^1\Sigma^-$, $A^1\Pi$, $b^3\Pi$ 和 $E^1\Sigma^+$ 态平衡位置的光谱常数及基态的电偶极矩,在此基础上作者还计算了 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$, $E^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 的跃迁性质与辐射寿命;其给出的 $X^1\Sigma^+$ 态平衡键长 R_e 、谐振频率 ω_e 和电偶极矩 μ 分别为2.039 Å, 549 cm^{-1} 和2.5 Debye, 而实验值为2.012 Å^[21], 575.8 cm^{-1} ^[21]和(2.0±0.24) Debye^[13,14], 所给基态数据的相对误差分别为1.34%, 4.66%, 25%;其给出的 $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$ 态的激发能 T_e 、平衡键长 R_e 和谐振频率 ω_e 分别为25487 cm^{-1} , 2.372 Å, 326 cm^{-1} ; 25702 cm^{-1} , 2.379 Å, 315 cm^{-1} ; 32960 cm^{-1} , 2.233 Å, 341 cm^{-1} ;文献^[21]给出 $A^1\Pi$ 态的 T_e 与 ω_e 的实验值分别为32889.5 cm^{-1} , 375 cm^{-1} , 所给基态数据的相对误差分别为0.21%, 9.07%. Shi^[20]以aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ, aug-cc-pV5Z为基组,分别采用多参考态相互作用(MRCI)与修正的多参考态相互作用(MRCI+Q)方法并考虑了核与价电子相关、相对论和非绝热修正等得到GeS分子 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$, $1^3\Sigma^-$, $A^1\Pi$, $b^3\Pi$, $1^5\Sigma^+$ 态的光谱常数,并与其他结果进行了比较.

到目前为止,有关GeS分子 $1^1\Delta$ 态的精确光谱数据, $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$ 和 $1^5\Sigma^+$ 态前30个振动态的 B_v , G_v 及电偶极矩随核间距的变化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GeS

分子这些态的光谱特性和分子特性.为获得更为准确的数据,本文采用MRCI方法及考虑MRCI+Q方法对GeS分子 $X^1\Sigma^+$, $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$, $1^5\Sigma^+$, $2^5\Sigma^+$ 态的势能曲线和电偶极矩进行了计算,并利用Level程序计算了这些态的光谱常数和分子常数,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相关的计算均在Molpro 2009程序包^[22]中进行.分子常数的计算则是通过求解原子核相关的Schrödinger方程的Level 8.0程序^[23]得到.由于Molpro程序的限制,在计算时只能把对称性降低到 C_{2v} 群, C_{2v} 点群中有4个不可约表示即 a_1 , b_1 , b_2 和 a_2 ,由群论的知识可知有如下关系: $a_1 \rightarrow \Sigma^+$, $a_2 \rightarrow \Sigma^-$, $b_1+b_2 \rightarrow \Pi$ 及 $a_1+a_2 \rightarrow \Delta$.为得到GeS分子基态($X^1\Sigma^+$)和5个低激发态($1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$ 和 $1^5\Sigma^+$, $2^5\Sigma^+$)的势能曲线,对Ge与S原子均采用aug-cc-pv5Z^[24,25]基组.势能曲线的计算则在1.2—6.0 Å的核间距内进行,计算选取的步长为0.1 Å,为使得到的势能曲线更加光滑,在平衡位置附近,步长取为0.02 Å.

在计算中,先采用自旋限制的Hartree-Fock (RHF)方法得到基态的分子轨道,然后以RHF方法得到的轨道作为初始猜测,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及MRCI+Q计算^[26].在CASSCF方法及MRCI方法计算过程中均选用9个分子轨道(5,2,2,0)作为活性空间,这些轨道对应于Ge原子的4s4p和S原子的3s3p壳层的所有原子轨道,Ge原子的4s²4p²5s和S原子的3s²3p⁴电子均处于这个活性空间中;选用的芯轨道为(10, 4, 4, 1),冻结的电子包括Ge的1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰电子和S的1s²2s²2p⁶电子.在此基础上利用Level 8.0程序进行拟合,根据拟合的参数得到了各电子态的光谱数据与分子常数等性质.

3 结果与讨论

3.1 势能曲线及离解极限

采用MRCI及MRCI+Q方法得到了GeS分子 $X^1\Sigma^+$, $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$, $1^5\Sigma^+$ 和 $2^5\Sigma^+$ 态的势能

曲线, 采用MRCI+Q方法得到的势能曲线绘于图1中. 从图中可以看出六个电子态具有共同的离解极限, 离解极限均为 $\text{Ge}(^3\text{P})+\text{S}(^3\text{P})$; 所计算的 $X^1\Sigma^+$, $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$ 和 $1^5\Sigma^+$ 态为束缚态; $2^5\Sigma^+$ 态的势能曲线由于没有极小值为排斥态.

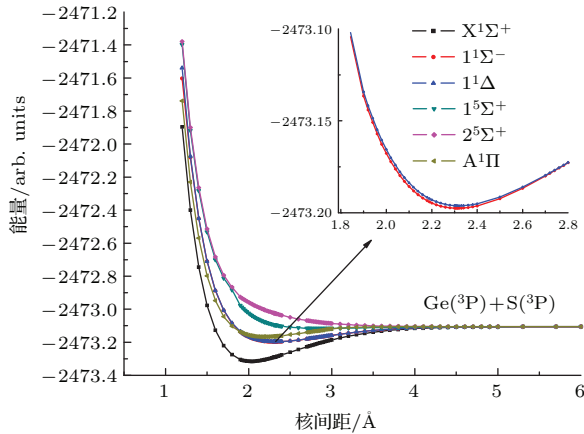


图1 (网刊彩色) MRCI+Q方法得到GeS分子基态和5个低激发态的势能曲线

Fig. 1. (color online) The PECs of GeS molecule at MRCI+Q method for the ground states and five low-lying excited states.

3.2 光谱数据

应用Level程序拟合GeS分子 $X^1\Sigma^+$, $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$ 和 $1^5\Sigma^+$ 5个束缚态的势能曲线得到了相应电子态的光谱数据, 包括激发能 T_e , 平衡键长 R_e , 简谐振动频率 ω_e , 非简谐振动频率 $\omega_e x_e$, 转动常数 B_e 和离解能 D_e , 所得结果列于表1中. 表1列出了采用MRCI方法及MRCI+Q方法计算的各态光谱数据并和其他理论值及已有的实验值进行了比较.

从表1中可以看出, 本文的计算结果与其他理论结果及已有的实验值均符合较好, 总体来说采用MRCI+Q方法得到的计算结果更接近已有的实验值. 对基态, 采用MRCI+Q方法得到的 R_e , D_e , ω_e 和 B_e 分别为2.034 Å, 5.728 eV, 571.73 cm^{-1} 和 0.1841 cm^{-1} , 与实验值^[21]的相对误差分别为1.09%, 0.39%, 0.71%和1.39%; Jalboub等^[18]给出的计算值分别为2.10 Å, 6.531 eV, 573.68 cm^{-1} 和 0.1866 cm^{-1} , 相对误差分别为4.37%, 14.46%, 0.37%和0.05%; 文献^[20]给出的计算值分别为2.028 Å, 5.8 eV, 573.41 cm^{-1} 和 0.1842 cm^{-1} , 相对误差分别为0.80%, 1.65%, 0.42%和1.34%; 文献^[17]给出的 R_e , D_e 和 ω_e 计算

值分别为2.0192 Å, 5.68 eV和 572.3 cm^{-1} , 相对误差分别为0.36%, 0.46%和0.61%; 文献^[19]给出 R_e 和 ω_e 的计算值分别为2.039 Å和 549 cm^{-1} , 相对误差分别为1.34%和4.65%. 本文的计算结果明显优于文献^[18]和^[19]的计算值, 与文献^[17]和文献^[20]的理论值及与实验结果^[21]均符合较好. 此外, 我们还计算了基态的非谐性参数 $\omega_e x_e$, 计算值为 1.6816 cm^{-1} , 文献^[18]和^[20]给出的理论值分别为1.3883和 1.4198 cm^{-1} , 明显本文的计算结果与文献^[9]的实验值 1.6872 cm^{-1} 和文献^[11]的实验值 1.6585 cm^{-1} 符合较好. 对 $1^1\Sigma^-$ 态, 采用MRCI+Q方法得到的 T_e , R_e , D_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 B_e 分别为 25904.81 cm^{-1} , 2.313 Å , 2.524 eV, 358.90 cm^{-1} , 1.2421 cm^{-1} 和 0.1423 cm^{-1} ; 文献^[19]给出的 T_e , R_e 和 ω_e 计算值分别为 25487 cm^{-1} , 2.372 Å 和 326 cm^{-1} . 对 $1^1\Delta$ 态, 采用MRCI+Q方法得到的 T_e , R_e , D_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 B_e 分别为 26209.22 cm^{-1} , 2.322 Å , 2.487 eV, 353.08 cm^{-1} , 1.2151 cm^{-1} 和 0.1413 cm^{-1} ; 文献^[19]给出的 T_e , R_e 和 ω_e 计算值分别为 25702 cm^{-1} , 2.379 Å 和 315 cm^{-1} . 对 $A^1\Pi$ 态, 我们计算的 T_e , R_e , D_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 B_e 分别为 32601.19 cm^{-1} , 2.188 Å , 1.694 eV, 376.32 cm^{-1} , 1.6608 cm^{-1} 和 0.1591 cm^{-1} , 文献^[8]给出的 T_e , ω_e 和 B_e 实验值分别为 32888.88 cm^{-1} , 373.87 cm^{-1} 和 0.1609 cm^{-1} , 与实验值的相对误差分别为0.87%, 0.66%和1.12%; 文献^[20]给出的计算值分别为 32884.02 cm^{-1} , 2.183 Å , 1.718 eV, 371.96 cm^{-1} 和 0.1585 cm^{-1} , 与实验值的相对误差分别为0.01%, 0.51%和1.49%; 文献^[19]给出的 T_e , R_e 和 ω_e 计算值分别为 32960 cm^{-1} , 2.233 Å 和 341 cm^{-1} , T_e 和 ω_e 相对误差为0.22%和8.79%; 本文的计算结果明显优于文献^[19]给出的结果, 并与文献^[20]给出的理论值及实验结果^[21]符合较好; 对于 $\omega_e x_e$, 文献^[20]给出的理论值为 1.5165 cm^{-1} , 本文的计算结果与文献^[9]的实验值 1.65 cm^{-1} 符合较好, 误差仅为0.65%. 对 $1^5\Sigma^+$ 态, 本文计算的 T_e , R_e , D_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 B_e 分别为 43770.26 cm^{-1} , 2.8790 Å , 0.3036 eV, 134.96 cm^{-1} , 1.9095 cm^{-1} 和 0.0924 cm^{-1} , 文献^[20]给出的计算值分别为 43819.28 cm^{-1} , 2.8235 Å , 0.3282 eV, 145.43 cm^{-1} , 2.1937 cm^{-1} 和 0.0946 cm^{-1} .

表1 GeS分子 $X^1\Sigma^+$, $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$ 和 $1^5\Sigma^+$ 态的光谱数据
Table 1. Spectroscopic data of $X^1\Sigma^+$, $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$ and $1^5\Sigma^+$ states for GeS molecule.

电子态	方法	T_e/cm^{-1}	$R_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	D_e/eV	B_e/cm^{-1}
$X^1\Sigma^+$	MRCI	0	2.0330	572.07	1.6900	5.688	0.1842
	MRCI+Q	0	2.0340	571.73	1.6816	5.728	0.1841
文献 [16]		0	2.028	578	—	—	—
文献 [17]		0	2.0192	572.3	—	5.68	—
文献 [18]		0	2.10	573.68	1.3883	6.531	0.1724
文献 [19]		0	2.039	549	—	—	—
文献 [20]		0	2.026	573.41	1.4198	5.8	0.1842
实验 [8]		0.0	—	574.19	1.631	—	0.1867
实验 [9]		0.0	2.013	579.20	1.6872	—	0.1898
实验 [11]		0	—	574.27	1.6585	—	0.1826
实验 [21]		0	2.012	575.8	1.8	5.706	0.1867
实验 [27]		0	—	573.72	1.625	—	—
$1^1\Sigma^-$	MRCI	26289.76	2.317	357.18	1.2455	2.435	0.1418
	MRCI+Q	25904.81	2.313	358.90	1.2421	2.524	0.1423
文献 [19]		25487	2.372	326	—	—	—
$1^1\Delta$	MRCI	26496.73	2.323	353.03	1.2244	2.410	0.1411
	MRCI+Q	26209.22	2.322	353.08	1.2151	2.487	0.1413
文献 [19]		25702	2.379	315	—	—	—
$A^1\Pi$	MRCI	32942.48	2.184	379.83	1.7099	1.599	0.1597
	MRCI+Q	32601.19	2.188	376.32	1.6608	1.694	0.1591
文献 [19]		32960	2.233	341	—	—	—
文献 [20]		32884.02	2.1829	371.96	1.5165	1.7178	0.1585
实验 [8]		32888.88	—	373.87	1.314	—	0.1609
实验 [9]		32885.66	2.166	379.18	1.65	—	0.1638
实验 [21]		32889.5	—	375.0	1.51	—	—
$1^5\Sigma^+$	MRCI	43556.71	2.8920	127.07	1.8623	0.277	0.0911
	MRCI+Q	43770.26	2.8790	134.96	1.9095	0.3036	0.0924
文献 [20]		43819.28	2.8235	145.43	2.1937	0.3282	0.0946

3.3 振动能级和分子常数

利用 Level 8.0 程序对采用 MRCI+Q 方法计算得到的 GeS 分子 $X^1\Sigma^+$, $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$ 和 $1^5\Sigma^+$ 态的势能曲线进行拟合, 得到了 $J = 0$ 时该分子这五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—表 5 中仅列出了 $J = 0$ 时这五个电子态的前 30 个振动态的 B_v 和 D_v , 表中同时

还列出了其他文献值及可获得的实验值.

表 2 为采用 MRCI+Q/AV5Z 方法得到的 GeS 分子基态的分子常数 B_v . 从表 2 中可以看出计算的 ^{74}GeS 分子基态的 B_v 与来自 RKR 势能曲线的数据 [28] 符合较好, 即便到 $v = 70$ 这样的高振动态相差也仅为 3.41%. 采用同样的方法, 我们也计算了 ^{70}GeS 分子基态的 B_v , 从表 2 可以看出计算结果与实验结果符合较好, 最大误差为 1.83%.

表2 MRCI+Q/AV5Z 理论水平得到的 GeS 分子基态的分子常数 B_v

Table 2. The inertial rotation constants B_v of GeS molecule at MRCI+Q/AV5Z level when $J = 0$ for the ground states.

v	^{74}GeS	文献值 [28] ^a	^{70}GeS	实验值 [9]
0	0.18223	0.18619	0.18537	0.18940
1	0.18150	0.18544	0.18462	0.18863
2	0.18077	0.18469	0.18387	0.18786
3	0.18003	0.18394	0.18312	0.18709
4	0.17929	0.18319	0.18236	0.18633
5	0.17854	0.18245	0.18158	0.18556
6	0.17777	0.18170	0.18080	0.18479
7	0.17700	0.18095	0.18000	0.18402
8	0.17624	0.18020	0.17922	0.18326
9	0.17548	0.17945	0.17845	0.18249
10	0.17473	0.17870	0.17767	0.18172
11	0.17398	0.17795	0.17690	0.18094
12	0.17322	0.17720	0.17613	0.18018
13	0.17247	0.17645	0.17536	0.17940
14	0.17173	0.17570	0.17460	0.17863
15	0.17099	0.17495	0.17384	0.17786
16	0.17024	0.17421	0.17307	0.17709
17	0.16950	0.17346	0.17231	0.17629
18	0.16876	0.17271	0.17155	
19	0.16802	0.17196	0.17079	
20	0.16727	0.17121	0.17003	
21	0.16653	0.17046	0.16927	
22	0.16579	0.16971	0.16851	
23	0.16505	0.16896	0.16775	
24	0.16431	0.16821	0.16699	
25	0.16357	0.16746	0.16623	
26	0.16283	0.16671	0.16547	
27	0.16210	0.16597	0.16471	
28	0.16136	0.16522	0.16396	
29	0.16062	0.16447	0.16320	

^a 来自 RKR 势能曲线.

表3为采用MRCI+Q/AV5Z方法计算得到的GeS分子 $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$ 和 $1^5\Sigma^+$ 4个低激发态 B_v , 遗憾的是我们仅找到了 $A^1\Pi$ 的几组实验数据, 从表3中可以看出计算值与实验值符合较好, 最大误差为2.01%. 表4为采用MRCI+Q/AV5Z方法得到的GeS分子基态的振动能级 G_v . 从表4中可以看出, 计算的 ^{74}GeS 分子基态的 G_v 与来自RKR势能曲线的数据[28]符合较好, 即便到 $v = 70$ 这样的高振动态相差也仅为1.71%; 采用同样的方

表3 MRCI+Q/AV5Z 理论水平得到的 GeS 分子 4 个低激发态的分子常数 B_v

Table 3. The inertial rotation constants B_v of ^{74}GeS molecule at MRCI+Q/AV5Z level when $J = 0$ for the four low-lying excited states.

v	$1^1\Sigma^-$	$1^1\Delta$	$A^1\Pi$	$A^1\Pi$ 实验值 [8]	$1^5\Sigma^+$
0	0.14079	0.13982	0.15729		0.09074
1	0.14006	0.13909	0.15629		0.08939
2	0.13934	0.13838	0.15529	0.15845	0.08802
3	0.13862	0.13766	0.15429	0.15745	0.08661
4	0.13789	0.13694	0.15330	0.15645	0.08523
5	0.13717	0.13622	0.15231		0.08391
6	0.13645	0.13550	0.15132		0.08253
7	0.13574	0.13479	0.15033		0.08096
8	0.13502	0.13407	0.14935		0.07939
9	0.13430	0.13336	0.14837		0.07789
10	0.13358	0.13264	0.14740		0.07634
11	0.13286	0.13193	0.14643		0.07474
12	0.13215	0.13122	0.14545		0.07314
13	0.13143	0.13051	0.14449		0.07151
14	0.13072	0.12979	0.14352		0.06984
15	0.13001	0.12906	0.14255		0.06815
16	0.12931	0.12831	0.14158		0.06643
17	0.12864	0.12754	0.14061		0.06469
18	0.12799	0.12678	0.13963		0.06291
19	0.12729	0.12614	0.13866		0.06109
20	0.12646	0.12562	0.13767		0.05924
21	0.12554	0.12502	0.13668		0.05736
22	0.12478	0.12420	0.13568		0.05544
23	0.12419	0.12345	0.13469		0.05349
24	0.12341	0.12289	0.13371		0.05151
25	0.12256	0.12215	0.13286		0.04948
26	0.12194	0.12135	0.13230		0.04743
27	0.12118	0.12077	0.13219		0.04529
28	0.12036	0.11998	0.13243		0.04312
29	0.11974	0.11926	0.13257		0.04091

法, 我们也计算了 ^{70}GeS 分子基态的 G_v , 从表4可以看出计算结果与实验结果符合较好, 最大误差为0.70% ($v = 17$). 表5为采用MRCI+Q/AV5Z方法计算得到的 ^{74}GeS 分子 $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$ 和 $1^5\Sigma^+$ 4个低激发态 G_v , 遗憾的是我们未能找到这几个态的其他理论结果与实验值. 采用同样的方法我们计算了 ^{70}GeS 分子 $A^1\Pi$ 态的 G_v , 从表5可以看出计算值与实验值符合较好, 最大误差仅为0.60% ($v = 9$). 据我们所知, 到目前为止尚未见有

文献报道 GeS 分子 $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$ 和 $1^5\Sigma^+$ 态 $J = 0$ 时前 30 个振动态的 B_v 和 D_v 等分子常数的理论值及实验值. 根据前面得到的计算结果及 MRCI+Q 方法已被证明十分可靠 [29,30], 因此我们有理由相信表中所给出的低振动态的 B_v 和 D_v 等分子常数值是准确和可靠的.

表 4 MRCI+Q/AV5Z 理论水平得到的 GeS 分子基态的振动能级 G_v (cm^{-1})

Table 4. The vibrational levels G_v of GeS molecule at MRCI+Q/AV5Z level when $J = 0$ for the ground states.

v	^{74}GeS	文献 [28] ^a	^{70}GeS	^{70}GeS 实验值 [9]
0	284.16	286.81	286.60	289.18
1	849.95	857.72	857.22	865.01
2	1412.43	1425.03	1424.48	1437.47
3	1971.64	1988.74	1988.41	2006.57
4	2527.71	2548.85	2549.15	2572.30
5	3080.77	3105.36	3106.84	3134.67
6	3630.95	3658.27	3661.60	3693.68
7	4178.29	4207.58	4213.46	4249.34
8	4722.69	4753.29	4762.32	4801.59
9	5263.97	5295.40	5308.01	5350.57
10	5802.06	5833.91	5850.45	5896.20
11	6336.94	6368.82	6389.62	6438.47
12	6868.60	6900.13	6925.51	6977.39
13	7396.99	7427.84	7458.07	7512.99
14	7922.11	7951.95	7987.31	8045.23
15	8443.94	8472.46	8513.19	8574.15
16	8962.49	8989.37	9035.74	9099.70
17	9477.74	9502.58	9554.93	9621.96
18	9989.69	10012.39	10070.76	
19	10498.32	10518.5	10583.22	
20	11003.64	11021.01	11092.31	
21	11505.65	11519.92	11598.03	
22	12004.36	12015.23	12100.39	
23	12499.75	12506.94	12599.38	
24	12991.85	12995.05	13095.02	
25	13480.64	13479.56	13587.29	
26	13966.13	13960.47	14076.21	
27	14448.32	14437.78	14561.78	
28	14927.22	14911.49	15043.99	
29	15402.83	15381.6	15522.87	

^a 来自文献 [28] 中的 RKR 势能曲线.

3.4 电偶极矩

图 2 给出了 GeS 分子 $X^1\Sigma^+$, $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$, $1^5\Sigma^+$ 和 $2^5\Sigma^+$ 态的电偶极矩随核间距的变化情

况. 从图 2 可以看到, GeS 分子基态 $X^1\Sigma^+$ 的电偶极矩为 1.9593 Debye, Hoefft 等 [14] 给出的实验值为 1.9999 Debye, 计算值与实验值的相对误差为 2.03%; Molski [31] 运用四种方法得到了 $X^1\Sigma^+$ 态平衡位置处的电偶极矩, 其值分别为 2.1528, 2.0832, 2.0832 和 1.8050 Debye, 相对误差分别为 7.65%, 4.17% 和 9.75%, 本文的计算结果明显比 Molski 的更接近实验值, 所有结果列于表 6 中. 表 6 还列出了 $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$, $1^5\Sigma^+$ 态平衡位置处的电偶极矩, 虽然没有实验值和其他理论值进行比较, 但我们有理由相信本文的计算结果是精确可信的. 从图 2 中还可以看出: 所计算的 6 个电子态的电偶极矩在较大的核间距位置处均趋向于零, 这说明 GeS 分子的最低解离极限的解离产物为中性原子; 而且 $X^1\Sigma^+$, $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$ 和 $A^1\Pi$ 态的电偶极矩的变化趋势相同, 它们都有一个极大值.

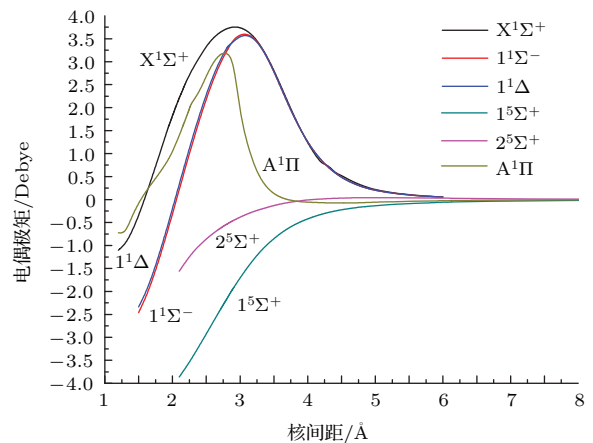


图 2 (网刊彩色) GeS 分子基态和 5 个激发态电偶极矩随核间距的变化

Fig. 2. (color online) The dipole moments of GeS molecule at MRCI+Q method for the ground states and five low-lying excited states.

4 结 论

本文利用 MRCI 及 MRCI+Q 的方法计算了 GeS 分子基态 ($X^1\Sigma^+$) 和 5 个低激发态 ($1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$, $1^5\Sigma^+$, $2^5\Sigma^+$) 的势能曲线和偶极矩曲线. 基于计算得到的电子态的势能曲线, 通过求解径向 Schrödinger 方程, 得到了束缚电子态的光谱常数和前 30 个振动态的分子常数. 本理论结果可作为 GeS 分子的实验和其他理论研究的依据.

表5 MRCI+Q/AV5Z 理论水平得到的 GeS 分子 4 个低激发态的振动能级 G_v (cm^{-1})

Table 5. The vibrational levels G_v of ^{74}GeS molecule at MRCI+Q/AV5Z level when $J = 0$ for the four low-lying excited states.

v	$1^1\Sigma^-$	$1^1\Delta$	$^{74}\text{GeS } A^1\Pi$	$^{70}\text{GeS } A^1\Pi$	$^{70}\text{GeS } A^1\Pi$ 实验值 [9]	$1^5\Sigma^+$
0	178.05	175.05	186.77	188.37	189.19	66.39
1	532.20	523.35	557.88	562.64	565.05	196.12
2	883.87	869.23	925.59	933.45	937.66	321.96
3	1233.12	1212.68	1289.90	1300.81	1306.97	443.90
4	1579.81	1553.70	1650.87	1664.76	1673.05	561.90
5	1923.98	1892.29	2008.50	2025.32	2035.87	676.60
6	2265.67	2228.44	2362.81	2382.50	2395.43	788.18
7	2604.87	2562.14	2713.80	2736.30	2751.72	895.72
8	2941.60	2893.41	3061.51	3086.78	3104.79	998.75
9	3275.86	3222.24	3405.96	3433.93	3454.75	1097.84
10	3607.64	3548.67	3747.17	3777.80		1193.20
11	3936.95	3872.69	4085.15	4118.38		1284.65
12	4263.77	4194.28	4419.93	4455.69		1372.26
13	4588.12	4513.44	4751.48	4789.74		1456.10
14	4910.01	4830.16	5079.82	5120.50		1536.17
15	5229.48	5144.38	5404.94	5448.00		1612.48
16	5546.59	5455.97	5726.85	5772.23		1685.11
17	5861.49	5764.68	6045.53	6093.17		1754.05
18	6174.43	6070.42	6360.96	6410.80		1819.34
19	6485.31	6373.82	6673.11	6725.09		1881.04
20	6793.32	6676.07	6981.94	7035.99		1939.16
21	7097.32	6977.37	7287.41	7343.47		1993.76
22	7397.66	7276.14	7589.50	7647.51		2044.88
23	7696.15	7571.57	7888.16	7948.06		2092.59
24	7992.69	7865.25	8183.49	8245.27		2136.94
25	8285.60	8157.20	8475.94	8539.78		2178.00
26	8575.97	8445.86	8766.92	8833.27		2215.84
27	8864.52	8732.44	9059.00	9128.55		2250.51
28	9149.67	9017.00	9355.01	9428.27		2282.02
29	9432.57	9298.42	9655.90	9732.57		2310.54

表6 GeS 分子基态和 4 个激发态在平衡位置的偶极矩 (Debye)

Table 6. The dipole moments at equilibrium internuclear distance of GeS molecule ($X^1\Sigma^+$, $1^1\Sigma^-$, $1^1\Delta$, $A^1\Pi$, $1^5\Sigma^+$).

电子态	实验值 [14]	DUN [31]	SPF [31]	OGI [31]	NEW [31]	文献 [16]	文献 [13]	计算值
$X^1\Sigma^+$	1.9999	2.1528	2.0832	2.0832	1.805	1.97	2.0276	1.9593
$1^1\Sigma^-$	—	—	—	—	—	—	—	1.3178
$1^1\Delta$	—	—	—	—	—	—	—	1.4719
$A^1\Pi$	—	—	—	—	—	—	—	1.5917
$1^5\Sigma^+$	—	—	—	—	—	—	—	-1.9785

参考文献

- [1] Wiley J D, Buckel W J, Braun W, Fehrenbach G W, Himpsel F J, Koch E E 1976 *Phys. Rev. B* **14** 697
- [2] Dipankar G, Kalyan K D 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 7207
- [3] Singh J P, Bedi R K 1991 *Thin Solid Films* **199** 9
- [4] Loferski J J 1956 *J. Appl. Phys.* **27** 777
- [5] Parentau M, Carlone M 1990 *Phys. Rev. B* **41** 5227
- [6] 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]
- [7] Shapiro C V, Gibbs R C, Laubengayer A W 1932 *Phys. Rev.* **40** 354
- [8] Magat P, Floch A C L, Lebreton J 1980 *J. Phys. B* **13** 4143
- [9] Shetty B J, Krishnakumar S, Balasubramanian T K 2001 *J. Mol. Spectrosc.* **207** 25
- [10] Uehara H, Horiai K, Sueoka K, Nakagawa K 1989 *Chem. Phys. Lett.* **160** 149
- [11] Uehara H, Horiai K, Ozaki Y, Konno T 1995 *J. Mol. Struct.* **352–353** 395
- [12] Coppens P, Smoes S, Drowart J 1967 *Trans. Faraday Soc.* **63** 2140
- [13] Ogilvie J F 1996 *Mol. Phys.* **88** 1055
- [14] Hoeft J, Lovas F J, Tiemann E, Tischer R, Törring T 1969 *Z. Naturforsch* **24a** 1217
- [15] Koppe R, Schnockel H 1990 *J. Mol. Struct.* **238** 429
- [16] Leszczynski J, Kwiatkowski J S 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 12189
- [17] Martin J M L, Sundermann A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 3408
- [18] Jalbout A F, Li X H, Hakima A R 2007 *J. Quantum. Chem.* **107** 522
- [19] Dutta A, Chattopadhyaya S, Das K K 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 3232
- [20] Shi D H 2011 *J. Mol. Spectrosc.* **269** 143
- [21] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules* (Vol.4) (New York: Van Nostrand Reinhold)
- [22] 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
- [23] 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
- [24] Woon D E, Dunning Jr T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [25] Wilson A K, Woon D E, Peterson K A, Dunning T H 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 7667
- [26] Huang D H, Wang F H, Yang J S, Wan M J, Cao Q L, Yang M C 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 083102 (in Chinese) [黄多辉, 王藩侯, 杨俊升, 万明杰, 曹启龙, 杨明超 2014 物理学报 **63** 083102]
- [27] Linton C 1980 *J. Mol. Spectrosc.* **79** 90
- [28] Balfour W J, Shetty B J 1993 *Can. J. Chem.* **71** 1622
- [29] Liu X J, Miao F J, Li R, Zhang C H, Li Q N, Yan B 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 123101 (in Chinese) [刘晓军, 苗凤娟, 李瑞, 张存华, 李奇楠, 闫冰 2015 物理学报 **64** 123101]
- [30] Wang M W, Wang B W, Chen Z D 2008 *Sci. China: Series B: Chemistry* **51** 521
- [31] Molski M 1999 *J. Mol. Spectrosc.* **193** 244

Potential energy curves and spectroscopic properties of GeS molecules: in ground states and low-lying excited states*

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

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

(Received 8 September 2015; revised manuscript received 7 January 2016)

Abstract

The potential energy curves (PECs) for ground state ($X^1\Sigma^+$) and five low-lying electronic states ($1^1\Sigma^-, 1^1\Delta, A^1\Pi, 1^5\Sigma^+, 2^5\Sigma^+$) of the GeS molecule have been studied by multi-reference configuration interaction (MRCI) plus Davidson correction (+ Q) with all-electron basis set aug-cc-pv5Z. Results show that the $2^5\Sigma^+$ state is an unstable repulsive state, and the others are bound states, and the six electronic states are dissociated along the same channel, $\text{Ge}(^3\text{P})+\text{S}(^3\text{P})$. The adiabatic transition energy T_e equilibrium bond length R_e , dissociation energy D_e , harmonic frequency ω_e , anharmonic constant $\omega_e x_e$, and equilibrium dipole moments are obtained by fitting the PECs for the $X^1\Sigma^+, 1^1\Sigma^-, 1^1\Delta, A^1\Pi$ and $1^5\Sigma^+$ states. While R_e is 2.034 Å, D_e 5.728 eV, ω_e 571.73 cm^{-1} , $\omega_e x_e$ 1.6816 cm^{-1} , the equilibrium dipole moment is 1.9593 Debye for the ground state. The values of T_e are 25904.81, 26209.22, 32601.19, 43770.26 cm^{-1} for $1^1\Sigma, 1^1\Delta, A^1\Pi$ and $1^5\Sigma^+$ states, respectively; the values of R_e are 2.313, 2.322, 2.188, 2.8790 Å for $1^1\Sigma, 1^1\Delta, A^1\Pi$ and $1^5\Sigma^+$ states, respectively; the values of D_e are 2.524, 2.487, 1.694, 0.3036 eV for $1^1\Sigma^-, 1^1\Delta, A^1\Pi$ and $1^5\Sigma^+$ states, respectively; the values of ω_e are 358.90, 353.08, 376.32, 134.96 cm^{-1} for $1^1\Sigma^-, 1^1\Delta, A^1\Pi$ and $1^5\Sigma^+$ states, respectively; the values of $\omega_e x_e$ are 1.2421, 1.2151, 1.6608, 1.9095 cm^{-1} for $1^1\Sigma, 1^1\Delta, A^1\Pi$ and $1^5\Sigma^+$ states, respectively, and the values of equilibrium dipole moments are 1.3178, 1.4719, 1.5917, -1.9785 Debye for $1^1\Sigma^-, 1^1\Delta, A^1\Pi$ and $1^5\Sigma^+$ states, respectively. By solving the radial Schrödinger equation of nuclear motion, the 30 vibration levels and 30 inertial rotation constants ($J = 0$) for $X^1\Sigma^+, 1^1\Sigma^-, 1^1\Delta, A^1\Pi$ and $1^5\Sigma^+$ states are also obtained, and all of are in good agreement with the available experimental and other theoretical values.

Keywords: potential energy curve, spectroscopic constants, dipole moments, molecular constants

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

DOI: 10.7498/aps.65.063102

* Project supported by the Scientific Research Fund of Sichuan Provincial Education Department, China (Grant No. 13ZA0198), the Major Project of Yibin City of China (Grant No. 2012SF034), and the Scientific Research Key Project of Yibin University, China (Grant No. 2013QD10).

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