

$\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ 的势能曲线、光谱常数、振转能级和自旋-轨道耦合理论研究

高峰 张红 张常哲 赵文丽 孟庆田

Accurate theoretical study of potential energy curves, spectroscopic parameters, vibrational energy levels and spin-orbit coupling interaction on $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ ion

Gao Feng Zhang Hong Zhang Chang-Zhe Zhao Wen-Li Meng Qing-Tian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 153301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210450

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210450>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

O₂分子B_{3u}-态势能曲线的从头计算

Ab initio calculation of the potential curve of B_{3u}- state of O₂

物理学报. 2017, 66(10): 103101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.103101>

BH⁺离子基态及激发态的势能曲线和跃迁性质的研究

Potential energy curves and transition properties for the ground and excited states of BH⁺ cation

物理学报. 2018, 67(4): 043101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172409>

Na₂⁺离子较低电子态势能曲线和光谱常数的理论研究

Theoretical study on potential curves and spectroscopic constants of low-lying electronic states of Na₂⁺ cation

物理学报. 2018, 67(24): 243101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181690>

环形势阱中自旋-轨道耦合旋转玻色-爱因斯坦凝聚体的基态

Ground state of spin-orbit coupled rotating ferromagnetic Bose-Einstein condensate in toroidal trap

物理学报. 2020, 69(14): 140301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200372>

icMRCI+Q理论研究BF⁺离子电子态的光谱性质和预解离机理

icMRCI+Q study on spectroscopic properties and predissociation mechanisms of electronic states of BF⁺ cation

物理学报. 2018, 67(6): 063301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172114>

梯度磁场中自旋-轨道耦合旋转两分量玻色-爱因斯坦凝聚体的基态研究

Ground state of spin-orbit coupled rotating two-component Bose-Einstein condensate in gradient magnetic field

物理学报. 2018, 67(11): 110302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180539>

SiH⁺(X¹Σ⁺) 的势能曲线、光谱常数、振转能级和自旋-轨道耦合理论研究*

高峰¹⁾ 张红¹⁾ 张常哲²⁾ 赵文丽^{1)†} 孟庆田^{2)‡}

1) (山东农业大学信息科学与工程学院, 泰安 271018)

2) (山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250358)

(2021年3月8日收到; 2021年3月24日收到修改稿)

基于 Molpro 2012 程序包, 应用包含 Davidson 修正的多参考组态相互作用方法, 使用 AVXZ 和 AVXdZ ($X = T, Q, 5, 6$) 基组进行单点能从头算, 然后采用 Aguado-Paniagua 函数进行拟合, 得到了 SiH⁺(X¹Σ⁺) 离子在不同基组、不同方法和是否考虑自旋-轨道耦合 (SOC) 情况下的解析势能函数 (APEFs). 以 APEFs 为基础, 计算了 SiH⁺(X¹Σ⁺) 离子的解离能 D_e , 平衡键长 R_e , 振动频率 ω_e , 光谱常数 B_e , α_e 和 $\omega_e \chi_e$, 同时讨论了 SOC 对该体系的影响. 本文的计算结果与其他理论计算符合得较好, 与实验数值也基本吻合. 基于 SOC-AV6dZ 方法下的 APEF, 通过求解径向薛定谔方程, 给出了 SiH⁺(X¹Σ⁺) 离子的前 23 个振动能级 ($j = 0$), 并详细列出了每 1 个振动能级及其相应的经典拐点, 每个振动态的转动常数和 6 个离心畸变常数, 且提供了振动能级图. 该工作对于实验和后续的理论工作有参考和指导作用.

关键词: SiH⁺(X¹Σ⁺) 离子, 势能曲线, 光谱常数, 自旋-轨道耦合

PACS: 31.15.A-, 34.20.Cf, 31.50.Bc, 33.20.Tp

DOI: 10.7498/aps.70.20210450

1 引言

分子离子是自然界中普遍存在的物质形态. 在星际化学研究中, 分子离子的电子结构和光谱特性对了解在恒星大气和星际空间中发生的物理和化学过程有重要意义^[1-6]. 例如, CH⁺离子, 作为星云扩散过程中形成的较大碳氢化合物, 研究者在理论和实验上对其进行了大量的研究^[7-9]. 由于在星际空间中含有丰富的 Si 和 H 元素^[10], 从理论上讲, SiH⁺离子应广泛存在于星际介质和恒星大气中, 实际上, 在太阳光球层的光谱中已观测到了 SiH⁺离子的存在^[1]. 考虑到 SiH⁺离子在星际化学和等离子体物理中重要性^[1-4], 不论是在实验还是

在理论上对其都予以了足够的关注.

实验上, Douglas 和 Lutz^[2] 首先在含硅烷的氦的空心阴极放电发射谱中观察到了 SiH⁺离子的不同电子态 A¹Π—X¹Σ⁺ 跃迁光谱带, 并测量了 (1, 0), (2, 1) 和 (2, 0) 的谱线位置. 1970 年, Grevesse 和 Sauval^[1,3] 在太阳光谱中观测到 SiH⁺离子 A¹Π—X¹Σ⁺ 的吸收光谱, 确认了太阳光球层 SiH⁺的存在, 同时计算出了 SiH⁺离子 A¹Π—X¹Σ⁺ 光谱带中 (0, 0) 和 (0, 1) 跃迁以及 SiH⁺离子 A²Δ—X²Π 光谱带中 (0, 0) 跃迁的振子强度. 1977 年, Singh 和 Vanlandingham^[11] 在实验室中测量了 SiH⁺基态振动跃迁 (1, 0), (2, 1) 和 (2, 0) 的谱线位置, 并计算了其振动能级. Carlson 等^[12] 确认并分析了 SiH⁺离子 A¹Π—X¹Σ⁺ 的 (2, 0) 和 (3, 0) 振动跃迁光谱

* 国家自然科学基金 (批准号: 11674198, 11804195) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zwl@sdau.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: qtmeng@sdmu.edu.cn

带, 测定了 $A^1\Pi$ 态的 $\nu = 0, 1, 2$ 和 3 时的寿命, 并把他们转换成 $A-X$ 跃迁的振子强度的表达形式. Hishikawa 和 Karawajczyk^[13] 测定了 SiH^+ 离子的 $(0, 3)$ 和 $(0, 4)$ 的 $A-X$ 跃迁光谱带, 并结合 $(0, 0)$, $(0, 1)$, $(0, 2)$, $(1, 0)$, $(1, 1)$ ^[2], $(2, 0)$, $(3, 0)$ ^[12] 光谱带的跃迁数据计算出了 $\text{SiH}^+(X^1\Sigma^+)$ 的光谱常数. Davies 和 Martineau^[14] 使用激光光谱学的方法在硅烷的等离子体中测量了 SiH^+ 基态 $X^1\Sigma^+$ 态的基本振转光谱带. 2016 年, Mosnier 等^[15] 测量了 SiH^+ 离子 L-内壳层光谱中主要共振的能量和光解离截面, 并通过组态相互作用的方法对光谱特征进行了理论分析.

理论上, 人们也对 SiH^+ 离子开展了一系列高水平的从头算研究. 1986 年, Hirst 等^[16] 用多参考组态相互作用 (MRCI) 的方法^[17] 计算了 SiH^+ 离子 $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$, $a^3\Pi$ 和 $1^3\Sigma^+$ 态的势能曲线, 并给出了 $X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi$ 的光谱常数. 1998 年, Matos 等^[18] 采用完全活性空间的自洽场 (CASSCF) 和多体微扰理论的方法计算了 SiH^+ 离子的 $X^1\Sigma^+$ 态的势能曲线和光谱常数, 同时使用完全活性空间的耦合簇方法和 MRCI 的方法研究了 SiH^+ 离子的 $A^1\Pi$ 态. Sannigrahi 等^[19] 使用大高斯基组, 应用组态相互作用的方法计算了 SiH^+ 离子 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的光谱常数, 同时计算了激发态 $A^1\Pi$ 的寿命和 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 的跃迁振子强度 f_{00} , 并且与实验进行了对比. 2018 年, 应用 Molpro 2015 程序包^[20], Zhang 等^[21] 采用包含 Davidson 修正的多参考组态相互作用方法 (MRCI(Q)) 计算了 SiH^+ 离子最低的 7 个 $\Lambda-S$ 态的势能曲线和光谱常数, 计算中使用了 AWCV5Z-DK 基组. 同年, 应用 ORCA2.9.0 程序^[22], Biglari 等^[23] 采用包含标量相对论效应的 MRCI 方法计算了 SiH^+ 离子的基态和低激发态的势能函数, 同时计算了自旋允许的 Einstein 跃迁系数 A 和激发态的束缚振动能级的寿命.

尽管已经对 SiH^+ 离子的各个电子态进行了大量的理论和实验研究, 但是精确的 SiH^+ 离子 $X^1\Sigma^+$ 态的解析势能函数 (APEF)、光谱常数、振转能级和自旋-轨道耦合 (SOC) 等方面仍然缺乏系统的研究. 本文基于 Molpro 2012 程序包^[24], 应用 MRCI (Q) 的方法, 使用 aug-cc-pVXZ (AVXZ) 和 aug-cc-pV(X+d)Z (AVXdZ) 基组进行能量点的从头计算, 其中 $X = Q, 5, 6$. 然后应用 Aguado-Paniagua 函数^[25,26] 拟合势能曲线函数, 并对 AVXZ 和 AVXdZ

($X = Q, 5$) 基组的能量点应用外插到完全基组集极限 (CBS) 方法^[27,28] 进行修正. 基于该势能函数, 计算了 SiH^+ 离子基态 $X^1\Sigma^+$ 态的光谱常数和振动能级, 并研究了 SOC 效应对该体系的影响. 该工作对于实验和后续的理论工作有参考价值和指导作用.

2 理 论

2.1 单点能计算

$\text{SiH}^+(X^1\Sigma^+)$ 离子所有的单点能都采用 MRCI (Q) 方法进行从头算, 计算采用 AVXZ 和 AVXdZ ($X = Q, 5, 6$) 基组. SiH^+ 离子是双原子离子, 对称点群是 $C_{\infty v}$, 在 Molpro 2012 程序包中使用其阿贝尔点群 C_{2v} 子群. 在本文的计算中将 5 个分子轨道确定为活化空间, 分别是 3 个 a1, 1 个 b1 和 1 个 b2 分子轨道. Si^+ 原子在 3S3P 轨道上的 3 个电子, H 原子 1S 轨道上的 1 个电子被放在活化空间, 即这 4 个电子分布在上述 5 个分子轨道上, 剩下的 10 个电子放在 5 个闭壳层轨道, 包括 3 个 a1, 1 个 b1, 1 个 b2. 除此之外, 还有 310 个外部轨道, 分别是 108 个 a1, 76 个 b1, 76 个 b2 和 50 个 a2 分子轨道. SiH^+ 离子的核间距都选择在 $0.8a_0-29a_0$ 之间.

2.2 CBS 方法

计算电子结构时通常采用 1 个高斯型轨道展开基组, 基组的不完备性产生基组重叠误差 (BSSE)^[29,30], 影响计算的准确性. Varandas^[27,28] 提出, BSSE 误差可以通过有限基组单点能计算外推到完备基组 (CBS) 极限来纠正, 其基于 Dunning 的相关一致基组外推电子能量的方案如下.

MRCI 计算水平下的能量可写成

$$E_X(\mathbf{R}) = E^{\text{CAS}}(\mathbf{R}) + E^{\text{dc}}(\mathbf{R}), \quad (1)$$

其中下标 X 表示计算中使用的 AVXZ 基组的类型, \mathbf{R} 是空间坐标的向量, 上标 CAS 和 dc 分别表示完备活性空间能量及动态相关能量.

应用 Karton 和 Martin^[31] 提出的 KM 方案可得 CAS 能量

$$E_X^{\text{CAS}}(\mathbf{R}) = E_{\infty}^{\text{CAS}}(\mathbf{R}) + B/X^{\alpha}, \quad (2)$$

其中 $\alpha = 5.34$ 是衰变指数, $E_{\infty}^{\text{CAS}}(\mathbf{R})$ 为 $X \rightarrow \infty$ 的能量, 参数 B 和 $E_{\infty}^{\text{CAS}}(\mathbf{R})$ 可通过原始 CAS 能量点

拟合得到.

根据 Varandas^[27,28] 提出的统一的单重态和三重态外推方案, 动态相关 (dc) 能量为

$$E_X^{\text{dc}}(\mathbf{R}) = E_\infty^{\text{dc}}(\mathbf{R}) + \frac{A_3}{(X + \alpha)^3} + \frac{A_5}{(X + \alpha)^5}, \quad (3)$$

其中系数 A_5 满足下式关系

$$A_5 = A_5(0) + cA_3^{5/4}; \quad (4)$$

E_∞^{dc} 和 A_3 由能量点拟合得到; $\alpha = -3/8$; $c = -1.17847713E_h^{-5/4}$; $A_5(0) = 0.0037685459E_h$.

2.3 势能曲线函数

本文中的势能函数曲线采用的是 Aguado-Paniagua 函数, 即双原子势能函数 V_{AB} 可以表示为短程势和长程势之和^[25,26]:

$$V_{\text{AB}} = V_{\text{short}} + V_{\text{long}} = \frac{a_0}{R_{\text{AB}}} e^{-\beta_1 R_{\text{AB}}} + \sum_{i=1}^n a_i (R_{\text{AB}} e^{-\beta_2 R_{\text{AB}}})^i, \quad (5)$$

这种函数形式可以保证双原子势能 V_{AB} 在 $R_{\text{AB}} \rightarrow 0$ 时为无限大, 同时保证原子势能在解离极限时 ($R_{\text{AB}} \rightarrow \infty$) 趋于 0. (5) 式中的线性参量 a_i ($i = 0, 1, 2, \dots, n$) 和非线性参量 β_i ($i = 1, 2$) 可以从拟合过程中得到, 本文中取 $n = 12$, 这是综合考虑后拟合的最优结果.

3 结果和讨论

3.1 势能函数

分别使用几种不同的基组和方法 (AVQZ, AV-5Z, AV6Z, CBS(Q, 5), AVQdZ, AV5dZ, AV6dZ, CBS(Qd, 5d)), 获得了 $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ 离子的 $0.8a_0$ — $29a_0$ 范围内的 112 个从头算能量点. 基于这些能量点, 应用 Aguado-Paniagua 函数拟合得到 APEF. 为了提高精确度, 使用了 12 个参数, 得到了几种不同基组 and 不同方法下的 APEFs, 函数的具体参数列于表 1 (表中只列出了主要讨论的 AV6Z, CBS(Q, 5), AV6dZ 和 CBS(Qd, 5d)).

图 1 是使用 AV6Z 基组和 CBS(Q, 5) 方法得到的 $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ 离子的从头算能量点 (蓝色圆点) 和拟合给出的势能曲线 (红色实线). 两幅图中的上部区域是短程作用范围, 由于在该范围内能量变化范围较大, 因此纵坐标采用对数标度, 横坐标的取值范围是 $1a_0$ — $2a_0$, 纵坐标的取值范围为 $10^2 E_h$ — $10^1 E_h$. 中间区域横坐标取值范围是 $2a_0$ — $10a_0$, 纵坐标的取值范围为 0 至 $-0.14 E_h$, 其内插图为长程作用范围, 相应的横坐标取值范围是 $6a_0$ — $26a_0$ 和纵坐标的取值范围为 0 至 $-0.005 E_h$. 通过将曲线纵坐标标度的减小和横坐标标度的增大, 清晰地展示出渐近区域内势能曲线和从头算能量点相

表 1 $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ APEFs 的拟合参数
Table 1. Parameters of APEFs for $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$.

	AV6Z	CBS(Q, 5)	AV6dZ	CBS(Qd, 5d)	SA-AV6dZ	SOC-AV6dZ
a_0	0.50876826×10^1	0.50552062×10^1	0.50858283×10^1	0.50691706×10^1	0.50773275×10^1	0.50772768×10^1
a_1	-0.13804619×10^0	-0.14563907×10^0	-0.13801387×10^0	-0.14215220×10^0	-0.13720269×10^0	-0.15322183×10^0
a_2	-0.13563746×10^1	-0.14531223×10^1	-0.13570613×10^1	-0.14215828×10^1	-0.16375066×10^1	0.30937784×10^0
a_3	-0.51802913×10^2	-0.49687570×10^2	-0.51738027×10^2	-0.50317640×10^2	-0.42586263×10^2	-0.92938545×10^2
a_4	0.62749955×10^3	0.59645776×10^3	0.62624067×10^3	0.60422890×10^3	0.45856480×10^3	0.11152320×10^4
a_5	-0.48068238×10^4	-0.45486708×10^4	-0.47942732×10^4	-0.45972031×10^4	-0.30344319×10^4	-0.81653091×10^4
a_6	0.26148147×10^5	0.24858810×10^5	0.26073093×10^5	0.24994077×10^5	0.14706913×10^5	0.40426343×10^5
a_7	-0.98935973×10^5	-0.94946694×10^5	-0.98651660×10^5	-0.94886015×10^5	-0.51962969×10^5	-0.13681997×10^6
a_8	0.24960293×10^6	0.24200403×10^6	0.24891691×10^6	0.24047472×10^6	0.12676883×10^6	0.31028426×10^6
a_9	-0.39722347×10^6	-0.38879401×10^6	-0.39620641×10^6	-0.38442238×10^6	-0.19927330×10^6	-0.44979467×10^6
a_{10}	0.35937312×10^6	0.35468541×10^6	0.35853489×10^6	0.34921672×10^6	0.18029764×10^6	0.37617755×10^6
a_{11}	-0.14069370×10^6	-0.13986829×10^6	-0.14040272×10^6	-0.13721966×10^6	-0.71149416×10^6	-0.13802294×10^6
β_1	0.6890	0.6800	0.6890	0.6840	0.6870	0.6870
β_2	0.7470	0.7470	0.7470	0.7470	0.7470	0.7470
$\Delta E_{\text{rmsd}} / (\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$1.60176420 \times 10^{-2}$	$1.61755859 \times 10^{-2}$	$1.60042370 \times 10^{-2}$	$1.627559848 \times 10^{-2}$	$9.45767662 \times 10^{-3}$	$1.11170443 \times 10^{-2}$

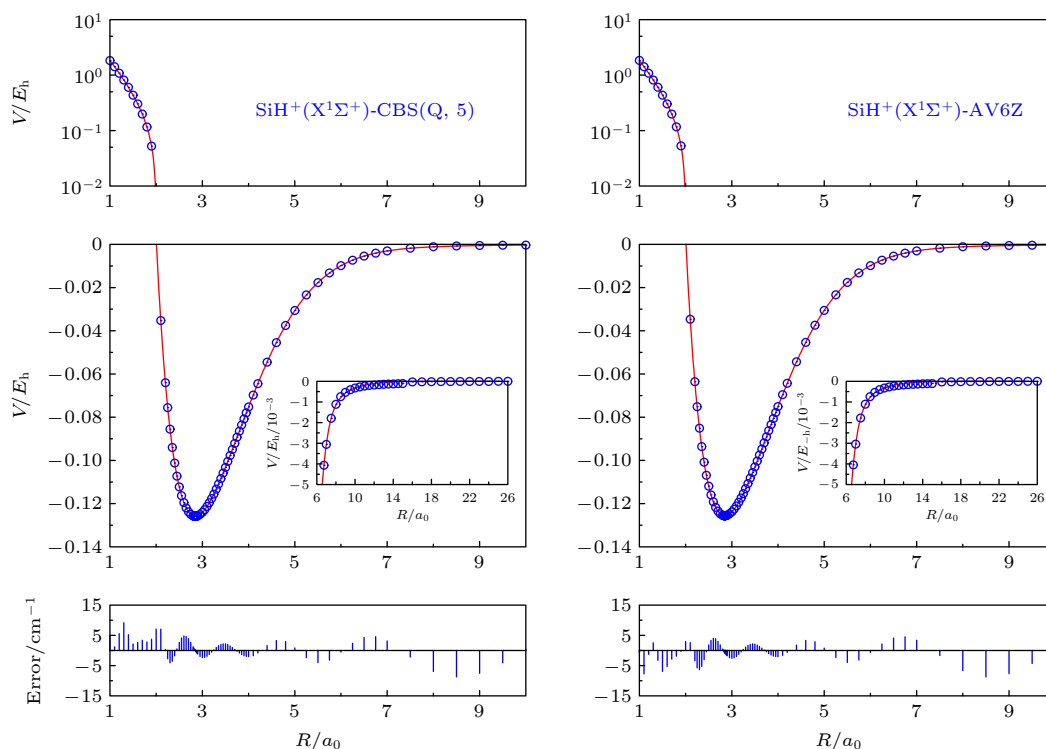


图 1 $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ 在 CBS(Q, 5) 和 AV6Z 基组下的势能曲线和从头算能量点
 Fig. 1. Potential energy curves and *ab initio* points at CBS(Q, 5) and AV6Z results.

吻合的特征. 底部是拟合的势能曲线与从头算能量点之间的误差, 单位为 cm^{-1} . 从整体来看, 两种方案拟合得到的 APEFs 不论是在短程区域还是长程区域都表现出平滑的行为特征, 从头算能量点和拟合曲线之间符合得非常好, 误差均小于 10 cm^{-1} . 从表 1 可以看出, 使用 CBS(Q, 5) 和 AV6Z 基组的方均根误差 (RMSD) 为 $1.61755859 \times 10^{-2}$ 和 $1.60176420 \times 10^{-2} \text{ kcal/mol}$.

为了提高计算精度, 本文还使用了 AVQdZ, AV5dZ, AV6dZ 基组及 CBS(Qd, 5d) 方法计算和拟合了 $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ 离子的势能曲线. AVXZ 和 AVXdZ 基组二者都属于 Dunning 的关联一致基组, 而后者在 AVXZ 基础上加入了扩散函数, 得到了紧凑的扩充集. 需要说明的是, 在使用 AVQdZ 和 AV5dZ 基组计算时, 对于 Si 和 H 元素都是使用 AVQdZ 和 AV5dZ 基组; 当使用 AV6dZ 基组计算时, 由于 Molpro 程序基组使用的限定, 对于 Si 和 H 元素分别使用 AV6dZ 基组和 AV6Z 基组计算.

图 2 给出了分别使用 CBS(Qd, 5d) 方法和 AV6dZ 基组所得势能曲线和从头算能量点, 蓝色圆点是从头计算得到的能量点, 红色实线是拟合得

到的势能曲线函数. 从图 2 可以看出, 不论是在长程区还是在短程区, 使用 CBS(Qd, 5d) 方法和 AV6dZ 基组所得势能曲线光滑且与从头算能量点都符合较好, RMSD 较小, 分别为 $1.60042370 \times 10^{-2} \text{ kcal/mol}$ 和 $1.627559848 \times 10^{-2} \text{ kcal/mol}$. 在短程区域, 应用 AV6dZ 基组的拟合曲线和从头算能量点的误差上限为 15 cm^{-1} , CBS(Qd, 5d) 方法的误差上限为 10 cm^{-1} , CBS(Qd, 5d) 方法相对于应用较耗费机时的 AV6dZ 基组计算更有优势.

3.2 自旋-轨道耦合计算

关于 $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ 离子的 SOC 效应的讨论涉及到到对应同一解离极限 $\text{Si}^+(\text{P}_u) + \text{H}(\text{S}_g)$ 的 $\text{X}^1\Sigma^+$, $\text{A}^1\Pi$, $\text{b}^3\Sigma^+$ 和 $\text{a}^3\Pi$ 分子态 [19,21]. 应用 AV6dZ 基组, 在限定这 4 个分子态的态平均多组态自洽场 (SA-CASSCF) 和包含 Davidson 修正的多参考组态相互作用 (SA-AV6dZ) 的计算基础上, 再考虑 SOC 的影响, 所得从头算能量点 (SOC-AV6dZ) 如图 3 所示.

基于 SA-AV6dZ 和 SOC-AV6dZ 两种方法得到的单点能, 应用 Aguado-Paniagua 函数进行拟

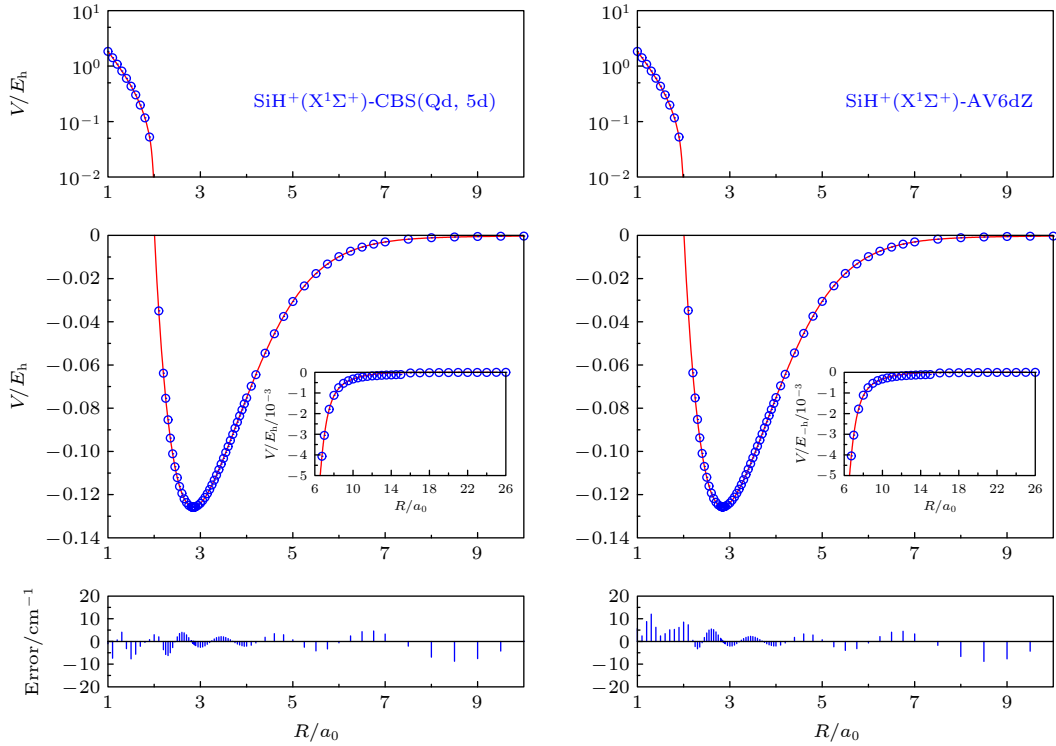


图2 $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ 应用 CBS(Qd, 5d) 和 AV6dZ 基组的势能曲线和从头算能量点
Fig. 2. Potential energy curves and *ab initio* points at CBS(Qd, 5d) and AV6dZ results.

合, 拟合的参数如表 1 所列. 从表 1 可以看出, SA-AV6dZ 和 SOC-AV6dZ 两种方法的 RMSD 分别为 $9.45767662 \times 10^{-3}$ 和 $1.11170443 \times 10^{-2}$ kcal/mol, 是略小于使用基组 AV6Z, AV6dZ 以及应用 CBS(Q, 5), CBS(Qd, 5d) 方法的结果. 图 4 为相应的从头算单点能和拟合势能曲线, 可以看出, 在长程区和短程区域, 使用 SA-AV6dZ 和 SOC-AV6dZ 方法所得的势能曲线光滑且与单点能量点符合都比较好, 误差上限分别为 10 cm^{-1} 和 20 cm^{-1} , 其中单纯的态平均计算结果 (SA-AV6dZ) 更优.

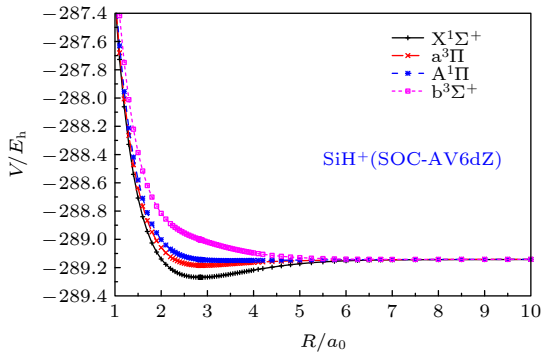


图3 SiH^+ 离子的 $\text{X}^1\Sigma^+$, $\text{A}^1\Pi$, $\text{b}^3\Sigma^+$ 和 $\text{a}^3\Pi$ 态在 SOC-AV6dZ 基组下的从头算能量点

Fig. 3. The *ab initio* points of $\text{X}^1\Sigma^+$, $\text{A}^1\Pi$, $\text{b}^3\Sigma^+$ and $\text{a}^3\Pi$ states for SiH^+ cation at SOC-AV6dZ results.

3.3 光谱常数

基于不同的基组和拟合方法 (AVQZ, AV5Z, AV6Z, CBS(Q, 5), AVQdZ, AV5dZ, AV6dZ, CBS(Qd, 5d), SA-AV6dZ 和 SOC-AV6dZ) 得到的 AP-EFs, 本文计算了 $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ 离子的平衡键长 R_e , 解离能 D_e , 振动频率 ω_e , 光谱常数 $\omega_e\chi_e$, α_e , β_e . 各个光谱常数的公式如下:

$$B_e = \frac{h}{8\pi c\mu R_e^2}, \quad (6)$$

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 m c^2}}, \quad (7)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(\frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right), \quad (8)$$

$$\omega_e\chi_e = \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2} \right)^2 \right], \quad (9)$$

其中, f_2 , f_3 和 f_4 分别是二阶、三阶和四阶力常数 [32,33].

$\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ 离子的光谱常数列于表 2, 表中同时列出了实验 [12,34] 和其他一些理论研究结果 [16,18,21,23]. 通过对比发现, 本文的计算结果与其他理论计算 [16,18,21,23] 符合得较好, 与实验数值 [12,34]

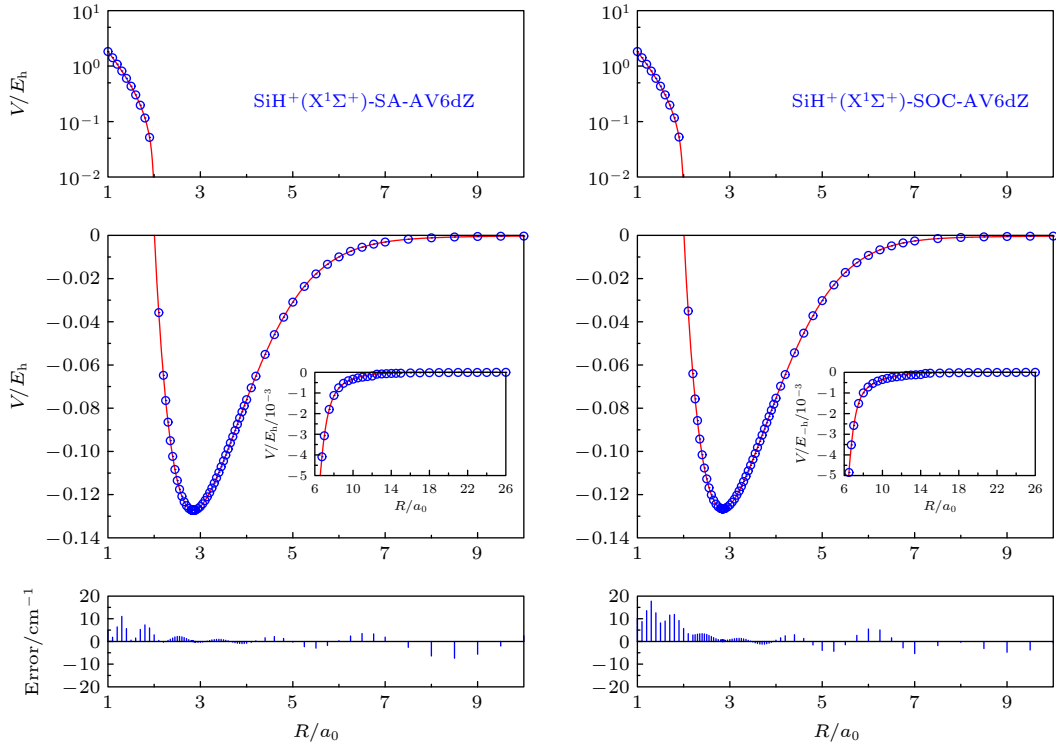


图 4 $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ 在 SA-AV6dZ 和 SOC-AV6dZ 基组下的从头算能量点与拟合势能曲线
 Fig. 4. Potential energy curves and *ab initio* points at SA-AV6dZ and SOC-AV6dZ results.

表 2 $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ 的平衡键长 R_e , 解离能 D_e , 振动频率 ω_e , 光谱常数 $\omega_e\chi_e$, α_e 和 β_e

Table 2. Spectroscopic constants compared with the experimental values and other theoretical results for $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$.

基组	$D_e(E_h)$	$R_e(a_0)$	ω_e/cm^{-1}	β_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$
AVQZ	0.124640	2.851925	2153.245	7.607440	0.219327	42.373
AV5Z	0.125388	2.848589	2155.792	7.625272	0.218960	42.220
AV6Z	0.125584	2.848001	2156.686	7.628410	0.218833	42.189
CBS(Q, 5)	0.125856	2.847053	2157.189	7.633502	0.218622	42.117
AVQdZ	0.125067	2.848877	2156.187	7.623729	0.219427	42.343
AV5dZ	0.125461	2.848067	2156.737	7.628067	0.219011	42.232
AV6dZ	0.125622	2.847728	2157.046	7.629881	0.218849	42.190
CBS(Qd, 5d)	0.125801	2.847782	2156.602	7.629593	0.218534	42.112
SA-AV6dZ	0.127264	2.848531	2163.448	7.625581	0.216725	41.893
SOC-AV6dZ	0.126533	2.848382	2164.033	7.626378	0.217885	42.158
Expe ^[12,34]	0.123203	2.842338	2157.17	7.6603	0.2096	34.24
Theory ^[16]	0.118665	2.834590	2155.4	7.6786	0.2082	38.8
Theory ^[18]	0.123982	2.844039	2172.0	—	—	—
Theory ^[21]	0.125317	2.834590	2177.9	7.6984	—	36.7
Theory ^[23]	0.124980	2.842149	2154.3	7.6609	0.2032	35.0

也基本吻合. 需要说明的是, 就解离能 D_e 而言, 与实验最接近的是使用 AVQZ 基组得到的结果, 实验值^[12,34] D_e 为 $0.123203E_h$, 用 AVQZ 基组得到的 D_e 为 $0.124640E_h$, 与实验值的误差为 1.166367%, 理论计算值和实验值差别较大. Zhang 等^[21] 计算

结果是 $0.125317E_h$, 与实验值的误差是 1.715867%; Biglari 等^[23] 的数值是 $0.124980E_h$, 与实验值的误差为 1.442335%, 与实验同样偏差较大, 而与本工作的计算结果符合较好. 另外, 应用更巨大的基组、更高级的方法和考虑 SOC 效应 (AV5Z, AV6Z,

CBS(Q, 5), AVQdZ, AV5dZ, AV6dZ, CBS(Qd, 5d), SA-AV6dZ 和 SOC-AV6dZ), 本应得到更精确的结果, 却发现其理论计算值与实验值的偏差反而增大. 基于此, 有理由对实验结果提出疑问, 建议实验工作者重新测定 SiH⁺ 离子的包含解离能在内的各项光谱常数.

从表 2 还可知, 基于态平均技术的 SA-AV6dZ 方法的平衡键长 R_e 、解离能 D_e 分别是 $2.848531a_0$ 和 $0.127264E_h$, 考虑 SOC 效应后的 (SOC-AV6dZ) 的 R_e 和 D_e 分别是 $2.848382a_0$ 和 $0.126533E_h$, 平衡位置基本吻合, 误差为 0.005231%, 解离能误差为 0.577715%, 偏差较小. 基于 SA-AV6dZ 方法的振动频率 ω_e , 光谱常数 $\omega_e x_e$, α_e , β_e 分别为 2163.448 cm^{-1} , 7.625581 cm^{-1} , 0.216725 cm^{-1} 和 41.893 cm^{-1} , 考虑 SOC 效应后的数值分别为 2164.033 cm^{-1} , 7.626378 cm^{-1} , 0.217885 cm^{-1} 和 42.158 cm^{-1} , 误差分别为 0.027033%, 0.010451%, 0.532391% 和 0.628588%, 偏差均较小. 根据以上数值对比, 发现 SOC 效应对 SiH⁺ 离子光谱常数各项的影响较小.

3.4 振动能级

基于 SiH⁺(X¹Σ⁺) 离子的 APEF, 核运动的径向薛定谔方程^[35]为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} j(j+1) + V(r) \right] \psi_{v,j}(r) = E_{v,j} \psi_{v,j}(r), \quad (10)$$

其中, μ 是约化质量, j 是转动量子数, v 是振动量子数, r 是核间距, $V(r)$ 是该体系的 APEF. 在给定振动能级的基础上, 转动能级表达形式如下:

$$\begin{aligned} E_{v,j} = & G(v) + B_v [j(j+1)] + D_v [j(j+1)]^2 \\ & + H_v [j(j+1)]^3 + L_v [j(j+1)]^4 \\ & + M_v [j(j+1)]^5 + N_v [j(j+1)]^6 \\ & + O_v [j(j+1)]^7, \end{aligned} \quad (11)$$

式中, $G(v)$ 为体系的振动能级; B_v 为体系惯性转动常数; D_v , H_v , L_v , M_v , N_v 和 O_v 分别为为 6 个离心畸变常数.

表 3 和表 4 列出了 SiH⁺(X¹Σ⁺) 离子在 SOC-AV6dZ 方法下, 转动量子数 $j = 0$ 时的前 23 个振动能级 $G(v)$, 经典拐点, 转动常数 B_v 和 6 个离心畸变常数 D_v , H_v , L_v , M_v , N_v 和 O_v . 理论上说, SOC-

AV6dZ 方法的计算结果由于采用更巨大的基组 (AV6dZ)、更高级的方法 (SA-MRCI(Q)) 和考虑 SOC 效应可以得到最高精度的 APEF、光谱常数和振动能级. 图 5 给出了 SiH⁺(X¹Σ⁺) 离子在 SOC-AV6dZ 方法下, $j = 0$ 时的前 23 个振动能级图.

表 3 SiH⁺(X¹Σ⁺) 离子在 SOC-AV6dZ 方法下, $j = 0$ 时的前 23 个振动能级 $G(v)$ 、经典拐点和惯性转动常数 B_v .

Table 3. Vibrational levels $G(v)$, classical turn point and rotational constant B_v for SiH⁺(X¹Σ⁺) when $j = 0$ at SOC-AV6dZ result.

v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	$R_{\min}(a_0)$	$R_{\max}(a_0)$	B_v/cm^{-1}
0	1074.467	2.62981	3.11141	7.530487
1	3171.224	2.49347	3.33862	7.336827
2	5200.543	2.40984	3.51594	7.142529
3	7162.231	2.34756	3.67498	6.947281
4	9055.742	2.29761	3.82512	6.750433
5	10880.124	2.25595	3.97091	6.551101
6	12634.005	2.22031	3.91505	6.348250
7	14315.600	2.18934	4.26009	6.140735
8	15922.726	2.16213	4.40742	5.927312
9	17452.802	2.13803	4.55893	5.706603
10	18902.835	2.11661	4.71650	5.477032
11	20269.364	2.09752	4.88227	5.236702
12	21548.363	2.08051	5.05888	4.983201
13	22735.066	2.06540	5.24986	4.713296
14	23823.694	2.05206	5.46016	4.422419
15	24807.010	2.04041	5.69731	4.103776
16	25675.599	2.03041	5.97379	3.746622
17	26416.625	2.02208	6.31278	3.332604
18	27011.579	2.01553	6.76545	2.826988
19	27432.546	2.01096	7.48310	2.158867
20	27650.956	2.00861	9.05975	1.323582
21	27734.462	2.00771	11.47553	0.838944
22	27769.256	2.00734	16.60576	0.360244

从表 3 可以看出, 对于 $j = 0$ 的前 23 个能级, 其经典拐点的取值范围较大, 从 $v = 0$ 的 $R_{\min} = 2.62981a_0$, $R_{\max} = 3.11141a_0$ 到 $v = 22$ 的 $R_{\min} = 2.00734a_0$, $R_{\max} = 16.60576a_0$, 这与能级较多相关. $v = 22$ 的振动能级 ($27769.256 \text{ cm}^{-1}$) 与解离极限 (27770.8 cm^{-1}) 非常接近, 二者差值仅为 1.544 cm^{-1} . 并且 $v = 22$ 和 $v = 21$ 的振动能级差值非常小, 为 34.794 cm^{-1} , 仅为 $v = 22$ 的振动能级的 0.125%, 以至于在图 5 的能级图中几乎区别不出这两个振动能级.

表 4 SiH⁺(X¹Σ⁺) 离子在 SOC-AV6dZ 方法下, $j = 0$ 时的前 23 个振动能级的 6 个离心畸变常数 D_v , H_v , L_v , M_v , N_v 和 O_v
 Table 4. Six centrifugal distortion constants D_v , H_v , L_v , M_v , N_v 和 O_v for the top 23 vibrational states of SiH⁺(X¹Σ⁺) when $j = 0$ at SOC-AV6dZ result.

v	$D_v (\times 10^{-4})$	$H_v (\times 10^{-8})$	L_v	M_v	N_v	O_v
0	-3.7712102	1.4824556	-9.1045×10^{-13}	4.1069×10^{-17}	-2.4011×10^{-21}	6.9631×10^{-26}
1	-3.7362090	1.4243863	-8.8032×10^{-13}	3.5297×10^{-17}	-4.1863×10^{-21}	1.8363×10^{-25}
2	-3.7039865	1.3618539	-8.9866×10^{-13}	2.9262×10^{-17}	-5.1444×10^{-21}	1.9171×10^{-25}
3	-3.6778687	1.2884893	-9.4914×10^{-13}	2.3397×10^{-17}	-5.8593×10^{-21}	9.6796×10^{-26}
4	-3.6608093	1.2011917	-1.0216×10^{-12}	1.6648×10^{-17}	-6.8904×10^{-21}	-1.1678×10^{-25}
5	-3.6553038	1.0982022	-1.1140×10^{-12}	6.8522×10^{-18}	-8.7371×10^{-21}	-4.8697×10^{-25}
6	-3.6635199	0.9774540	-1.2320×10^{-12}	-9.1302×10^{-18}	-1.2003×10^{-20}	-1.1229×10^{-24}
7	-3.6875661	0.8351772	-1.3901×10^{-12}	-3.5900×10^{-17}	-1.7702×10^{-20}	-2.2781×10^{-24}
8	-3.7298613	0.6645057	-1.6143×10^{-12}	-8.0925×10^{-17}	-2.7799×10^{-20}	-4.5064×10^{-24}
9	-3.7936180	0.4536483	-1.9481×10^{-12}	-1.5748×10^{-16}	-4.6321×10^{-20}	-9.0505×10^{-24}
10	-3.8835055	1.8293995	-2.4663×10^{-12}	-2.9088×10^{-16}	-8.1928×10^{-20}	-1.8869×10^{-23}
11	-4.0066389	-0.1804552	-3.3026×10^{-12}	-5.3251×10^{-16}	-1.5445×10^{-19}	-4.1577×10^{-23}
12	-4.1741837	-0.6927552	-4.7113×10^{-12}	-9.9426×10^{-16}	-3.1311×10^{-19}	-9.8710×10^{-23}
13	-4.4041727	-1.4546951	-7.2135×10^{-12}	-1.9417×10^{-15}	-6.9300×10^{-19}	-2.5871×10^{-22}
14	-4.7268845	-2.6591579	-1.1978×10^{-11}	-4.0783×10^{-15}	-1.7160×10^{-18}	-7.7417×10^{-22}
15	-5.1961278	-4.7106022	-2.1959×10^{-11}	-9.5527×10^{-15}	-4.9431×10^{-18}	-2.7809×10^{-21}
16	-5.9157772	-8.5688303	-4.5904×10^{-11}	-2.6336×10^{-14}	-1.7665×10^{-17}	-1.2991×10^{-20}
17	-7.1117968	-16.938203	-1.1615×10^{-10}	-9.3420×10^{-14}	-8.7454×10^{-17}	-9.0301×10^{-20}
18	-9.3643712	-39.467832	-3.9578×10^{-10}	-4.9264×10^{-13}	-7.1396×10^{-16}	-1.1444×10^{-18}
19	-14.323856	-114.68916	-1.7949×10^{-9}	-3.4005×10^{-12}	-7.1696×10^{-15}	-1.6154×10^{-17}
20	-18.399913	-47.324191	1.5501×10^{-9}	-7.5768×10^{-13}	-3.7548×10^{-14}	-1.9274×10^{-17}
21	-14.637253	-291.40012	-2.0665×10^{-8}	-1.4452×10^{-10}	-1.3084×10^{-12}	-1.3806×10^{-14}
22	-57.213156	-20756.133	-1.6655×10^{-5}	-1.7512×10^{-6}	-2.1241×10^{-7}	-2.8187×10^{-8}

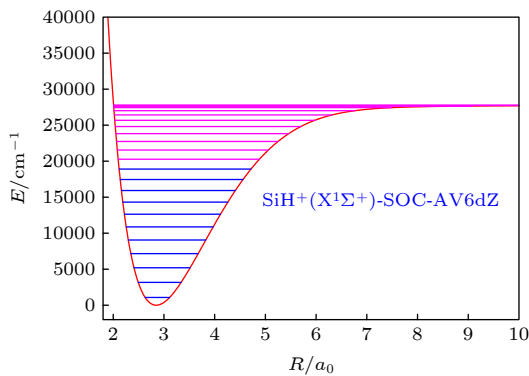


图 5 SiH⁺(X¹Σ⁺) 离子在 SOC-AV6 dZ 方法下, $j = 0$ 时的前 23 个振动能级

Fig. 5. Top 23 vibrational energy levels of SiH⁺(X¹Σ⁺) when $j = 0$ at SOC-AV6 dZ result.

由表 4 可以看出, 在这 6 个离心畸变常数中, 除 D_v 范围变化较小外 ($-3.7712102 \times 10^{-4}$ — -5.721315×10^{-3}), 其余的 5 个数值变化范围非常大, 例如, O_v 的范围为 6.9631×10^{-26} — $-2.8187 \times$

10^{-8} , 横跨了 18 个数量级. 所以在表 4 中只有 D_v 和 H_v 把数量级标注在第 1 行, 其余各常数的数量级都附在数值后.

4 结 论

本文基于 Molpro 2012 程序包, 应用 MRCI (Q) 的方法进行单点能从头算, 然后采用 Aguado-Paniagua 函数进行拟合, 得到了 SiH⁺(X¹Σ⁺) 离子的不同基组、不同方法和是否考虑 SOC 情况 (AVQZ, AV5Z, AV6Z, CBS(Q, 5), AVQdZ, AV5dZ, AV6dZ, CBS(Qd, 5d), SA-AV6dZ 和 SOC-AV6dZ) 下的 APEFs. 基于 APEFs 计算了光谱常数 D_e , R_e , ω_e , B_e , α_e 和 $\omega_e \chi_e$, 本文的计算结果与其他理论计算 [16,18,21,23] 符合得较好, 与实验数值 [12,34] 也基本吻合, 同时讨论了 SOC 效应对光谱常数的影响. 基于 SOC-AV6dZ 方法下的 APEF,

通过求解径向薛定谔方程, 首次计算了 SiH^+ ($X^1\Sigma^+$) 离子前 23 个振动态 ($j = 0$), 并详细列出了每一个振动能级及其相应的经典拐点, 每个振动态的转动常数和 6 个离心畸变常数并提供了振动能级图. 该工作对于实验和后续的理论工作有参考和指导作用.

参考文献

- [1] Grevesse N, Sauval A J 1970 *Astron. Astrophys.* **9** 232
- [2] Douglas A E, Lutz B L 1970 *Can. J. Phys.* **48** 247
- [3] Grevesse N, Sauval A J 1971a *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **11** 65
- [4] Almeida A A, Sing P D 1978 *Astrophys. Space Sci.* **56** 415
- [5] Gao W, Wang B B, Hu X J, Chai S, Han Y C, Greenwood J B 2017 *Phys. Rev. A* **96** 013426
- [6] Wang B B, Han Y C, Gao W, Cong S L 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 22926
- [7] Moore P L, Browne J C, Matsen F A 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 903
- [8] Cosby P C, Helm H, Moseley J T 1980 *Astrophys. J.* **235** 52
- [9] Barinovs G, Hemert M C V 2006 *Astrophys. J.* **636** 923
- [10] Ram R S, Engleman R, Bernath P F 1998 *J. Mol. Spectrosc.* **190** 341
- [11] Singh P D, Vanlandingham F G 1978 *Astron. Astrophys.* **66** 87
- [12] Carlson T A, Copley J, Duric N, Elander N, Erman P, Larsson M, Lyyra M 1980 *Astron. Astrophys.* **83** 238
- [13] Hishikawa A, Karawajczyk A 1993 *J. Mol. Spectrosc.* **158** 479
- [14] Davies P B, Martineau P M 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 485
- [15] Mosnier J P, Kennedy E T, Kampen P V, Cubaynes D, Guilbaud S, Sisourat N, Puglisi A, Carniato S, Bizau J M 2016 *Phys. Rev. A* **93** 061401
- [16] Hirst D M 1986 *Chem. Phys. Lett.* **128** 504
- [17] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Che.* **8** 61
- [18] Matos J M O, Kello V, Roos B O, Sadlej A J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 423
- [19] Sannigrahi A B, Buenker R J, Hirsch G, Gu J P 1995 *Chem. Phys. Lett.* **237** 204
- [20] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schutz M, et al. *Molpro, A Package of ab initio Programs* (Version 2015.1) <http://www.molpro.net> [2021-03-08]
- [21] Zhang Y G, Dou G, Cui J, Yu Y 2018 *J. Mol. Struct.* **1165** 318
- [22] Neese F 2011 *Wiley Interdisci. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2** 73
- [23] Biglari Z, Shayesteh A, Ershadifar S 2018 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **221** 80
- [24] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schutz M, et al. *Molpro, A Package of ab initio Programs* (Version 2012.1) <http://www.molpro.net> [2021-03-08]
- [25] Aguado A, Paniagua M 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1265
- [26] Aguado A, Tablero C, Paniagua M 1998 *Comput. Phys. Commun.* **108** 259
- [27] Varandas A J C 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 244105
- [28] Varandas A J C 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 8880
- [29] Jansen H B, Ross P 1969 *Chem. Phys. Lett.* **3** 140
- [30] Liu B, McLean A D 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 4557
- [31] Karton A, Martin J M L 2006 *Theor. Chem. ACC.* **115** 330
- [32] Yang C L, Huang Y J, Zhang X, Han K L 2003 *J. Mol. Struct. Theochem.* **625** 289
- [33] Yang C L, Zhang X, Han K L 2004 *J. Mol. Struct. Theochem.* **676** 209
- [34] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. IV) (New York: Springer) p600
- [35] Roy R J L 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **186** 167

Accurate theoretical study of potential energy curves, spectroscopic parameters, vibrational energy levels and spin-orbit coupling interaction on $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ ion*

Gao Feng¹⁾ Zhang Hong¹⁾ Zhang Chang-Zhe²⁾
Zhao Wen-Li^{1)†} Meng Qing-Tian^{2)‡}

1) (*School of Information Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China*)

2) (*School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China*)

(Received 8 March 2021; revised manuscript received 24 March 2021)

Abstract

The analytical potential energy function (APEF) of $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ is fitted by Aguado-Paniagua function with 112 *ab initio* energy points, which are calculated by Molpro 2012 Package with the multi-reference configuration interaction including the Davidson correction method using AVXZ and AVXdZ ($X = \text{Q}, 5, 6$) basis sets. Moreover, the calculated *ab initio* energy points are subsequently extrapolated to complete basis set (CBS) limit to avoid the basis set superposition error. All the fitting parameters of APEFs for AV6Z, CBS(Q, 5), AV6dZ, CBS(Qd, 5d), SA-AV6dZ and SOC-AV6dZ methods are gathered. The potential energy curves (PEC) and the corresponding *ab initio* points are also shown. As can be seen, the PECs show excellent agreement with the *ab initio* points and a smooth behavior both in short range and long range, which ensures the high quality of fitting process for the current APEFs.

Based on these APEFs of different basis sets and methods including AVQZ, AV5Z, AV6Z, CBS(Q, 5), AVQdZ, AV5dZ, AV6dZ and CBS(Qd, 5d), the spectral constants D_e , R_e , ω_e , B_e , α_e and $\omega_e\chi_e$ are obtained. In addition, the effects of spin-orbit coupling interaction (SOC) on the system are also investigated. By comparing the spectral constants of SA-AV6dZ with the ones of SOC-AV6dZ, it is found that the effect of SOC on $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ is small and can be ignored. We also compare the spectral constants in this work with the experimental values and other theoretical results. The results of this work accord well with the corresponding experimental and other theoretical results. It is worth noting that the deviation of dissociation energy between the theoretical calculations and experimental values is relatively large. Based on this conclusion, we suggest that the spectral constants including the dissociation energy for $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ should be remeasured.

Based on the APEF of SOC-AV6dZ which should be more accurate than others in theory, the top 23 vibrational states ($j = 0$) of $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ are calculated first by solving the radial Schrödinger equation. All the vibrational energy levels, classical turning points, rotation constants and six centrifugal distortion constants are also provided. The results of this work can provide significant references for the experimental and other theoretical work.

Keywords: $\text{SiH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ ion, potential energy curve, spectral constant, spin-orbit coupling interaction

PACS: 31.15.A-, 34.20.Cf, 31.50.Bc, 33.20.Tp

DOI: 10.7498/aps.70.20210450

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11674198, 11804195).

† Corresponding author. E-mail: zwl@sdau.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: qtmeng@sdmu.edu.cn