

SbS 电子基态及激发态的势能曲线和振动能级的理论研究*

王新宇 王艺霖 石虔韩 汪庆龙 于洪洋 金园园 李松[†]

(长江大学, 物理与光电工程学院, 荆州 434023)

摘要

运用 MRCI+Q 方法对 SbS 能量最低的 3 个 Λ -S 离解极限的所有电子态及考虑自旋-轨道耦合效应后分裂所得的 Ω 态进行了计算.首次获得了 27 个 Λ -S 束缚态及能量最低的 12 个 Ω 态的电子结构、光谱常数、振动能级等信息.本文所得 Sb 与 S 原子能级与实验值相符很好.分析表明自旋-轨道耦合效应对光谱常数与振动能级的影响总体上并不显著.对 $X(3/2) \rightarrow X(1/2)$ 、 $2(1/2) \rightarrow X(1/2)$ 、 $4(1/2) \rightarrow X(1/2)$ 、 $5(1/2) \rightarrow X(1/2)$ 及 $6(1/2) \rightarrow X(1/2)$ 跃迁的振动光谱进行了模拟与分析, 其中 $X(3/2) \rightarrow X(1/2)$ 谱带位于中红外波段, 其它谱带均位于可见光波段.模拟的光谱有助于对 SbS 开展光谱探测及相关研究.此外, 本文还对氮族元素硫化物的电子态进行了验证计算, 计算结果不仅体现了同族元素代换后相关物性的渐变规律性, 而且与已有实验结果吻合较好也证明了本文 SbS 计算的可信度.

关键词: SbS; 电子结构; 自旋-轨道耦合效应; 光谱常数

PACS: 31.15.vn, 31.50.Df, 31.15.aj

基金: 国家自然科学基金(批准号: 11804031)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: lsong@yangtzeu.edu.cn 电话: 18986707903

第一作者. E-mail: 603281300@qq.com

1 引言

含硫双原子体系在天体物理学、大气化学、燃烧化学、分子反应动力学等众多领域承担着重要的角色, 因此一直是相关领域的关注对象.硫化锑具备优异的稳定性和丰富的元素储存, 因有较大的吸收系数和 1.7eV 的带隙宽度, 作为良好的半导体材料和光敏材料得到了广泛应用^[1-5], 而且锑基硫族化合物也满足叠层太阳能电池的要求, 有助于提高光电转换效率^[6].对硫化锑自由基的电子结构与光谱只有 Shimauchi 和 Nishiyama 于 1968 年对其发射电子光谱的报道^[7].文中确定了 7

个电子激发态至基态的电子跃迁谱带的带头波长,但对激发态没有进行标识. Ω 基态的谐振频率分别为 480 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} , 而 7 个激发态的谐振频率介于 $296\text{--}442\text{ cm}^{-1}$ 之间.除此以外的其它光谱常数目前仍然未知.

对氮族元素硫化物自由基的研究始于 1932 年对 NS 的 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ 和 $A^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ 谱带的实验探测^[8].1951 年和 1954 年, Zeeman 等人分别对这两个谱带进行了实验光谱转动分析^[9,10].此后开展的微波谱^[11]、紫外与可见光^[12-14]实验获得了丰富的电子激发态光谱常数与基态的精细结构常数.对 PS 自由基的光谱研究源于对紫外与可见光波段 $C^2\Sigma - X^2\Pi$ 和 $B^2\Pi - X^2\Pi$ 谱带的实验探测.1955 年至 1979 年间^[15-20],若干工作组探测到了这两个谱带的大量谱线,通过转动分析确定了各电子态的光谱常数.随后,该体系的近红外^[21]、毫米波^[22]与亚毫米波^[23]光谱也陆续被探测获得.Shimauchi 研究组在 1969 年至 1973 年对 AsS 的光谱开展了系列研究^[24-28],获得了 $A^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ 跃迁的大量数据及各电子态的分子常数.1967 年 Barrow 等人首次对 BiS 的可见光谱进行了探测^[29].Patiño 等人于 1984 年研究了 BiS 的 $A^2\Pi_{1/2} - X^2\Pi_{1/2}$ 谱带高 J 量子数跃迁的超精细双分裂结构^[30],确定了 $X^2\Pi_{1/2}$ 态的分子常数.借助傅里叶变换光谱仪, BiS 的近红外^[31,32]、微波谱^[31]和可见光光谱^[32]也被探测到,涉及 $X^2\Pi_{1/2}$ 和 $X^2\Pi_{3/2}$ 态的分子常数得以确定.

在理论研究方面, Hartree-Fock 方法(HF)^[33]、组态相互作用(CI)^[34]、多参考双重激发组态相互作用(MRDCI)^[35-37]、密度泛函(DFT)DFT^[38]、广义价键(GVB)^[39]、二阶 Møller-Plesset 微扰理论(MP2)^[39]、完全活性空间-平均耦合对泛函(CAS-ACPF)^[40]、单双迭代包括三重激发的耦合簇[CCSD(T)]^[41,42]及其显关联方法 CCSD(T)-F12^[43]、 Gaussian-3(G3)^[44]、多参考组态相互作用(MRCI)^[45-52]及 Rydberg-Klein-Rees (RKR)^[53]等计算方法均被用于确定 NS、PS、AsS 和 BiS 四种含硫双原子体系各电子态的结构参数、光谱常数、振动能级、跃迁性质等,所得

计算数据分别与各自的实验数据进行了比对.在实验中没有涉及到的 Λ -S 态及 Ω 激发电子态的特性也得到了预测, 获得了这些态的跃迁矩、弗兰克-康登因子、爱因斯坦系数及自发辐射寿命等数据.

相比以上对氮族元素硫化物自由基的结构与光谱的众多研究获得了丰富的数据与结论, 对 SbS 自由基的相关研究则明显不足.除了前文提到的一篇实验研究报道^[7]外, 到目前为止还没有理论研究.因此, 本文将对 SbS 的结构与电子态开展系统研究, 以填补相关数据空白.

2 计算方法

基于完全活性空间自洽场方法^[54]构建了CI波函数, 借助包含Davidson修正的多参考组态相互作用(MRCI+Q)方法^[55], 计算了SbS前三个离解极限27个 Λ -S电子态的能量.对S和Sb原子分别选用aug-cc-pwCV5Z全电子基组^[56]与aug-cc-pwCV5Z-PP标量相对论基组^[57], 其中Sb的1s至3d电子用相对论有效原子实势ECP28MDF取代.计算中将Sb的4s4p与S的1s电子作为芯电子, Sb的4d和S的2s2p原子轨道作为闭壳层分子轨道, Sb的5s5p与S的3s3p原子轨道作为活性分子轨道.以 C_{2v} 群替代SbS的简并对称性 $C_{\infty v}$ 群, 用其不可约表示 a_1 、 b_1 、 b_2 和 a_2 表示的双占据闭壳层轨道和活性轨道分别为(4,2,2,1)与(4,2,2,0).能量点的计算范围是1.7Å至10Å, 最小扫描步长为0.05Å, 每条势能曲线计算了51个数据点.

在考虑核价相关修正和标量相对论修正后, 通过Murrell-Sorbie(M-S)势能函数^[58]拟合单点能得到电子态的势能曲线, 然后通过均方根值(RMS)来评估拟合效果.M-S函数被认为是能够较好地反映双原子体系势能函数的解析表达式之一, 本研究组也已经基于该势能函数研究了 NS^{-} ^[59]、 SCI^{+} ^[60,61]、 SCI^{-} ^[60]、 $SF^{\pm}$ ^[62]、 MgS^{+} ^[63]、 SH^{-} ^[64]等若干含硫双原子体系.M-S势能函数由下式进行描述:

$$V(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right) \exp(-a_1 \rho). \quad (1)$$

其中, $\rho = R - R_e$, R 与 R_e 分别是核间距以及平衡核间距, D_e 是离解能, a_i 是拟合参量.

通过Breit-Pauli算符^[65]考虑自旋-轨道耦合(SOC)效应可以计算得到 Ω 电子态的能量.在核价相关修正和标量相对论修正的基础上,将能量点通过最小二乘拟合法得到势能函数,并计算出各电子态的光谱常数.以上所有能量计算均基于MOLPRO软件^[66]完成.利用Level程序^[67]还计算得出每个电子态的振动能级与转动常数.

鉴于SbS还没有实验数据可做比较,本文还计算了PS、AsS、BiS三种氮族元素硫化物的若干电子态.采用的方法与计算SbS的方法相同,均通过MRCI+Q方法进行.对S、N和P采用aug-cc-pwCV5Z基组^[56],对As和Bi采用aug-cc-pwCV5Z-PP基组^[57],其中分别包含ECP10MDF和ECP60MDF相对论有效原子实势.得到了每一种体系第一离解极限的 Λ -S电子态及其对应的 Ω 电子态能量,进一步计算出每个电子态的光谱常数与振动能级.

3 分析与讨论

3.1 Λ -S态的势能曲线与光谱常数

SbS前三个离解极限相对能量的计算值及对应的电子态如表1所列,本文计算值与实验值相比符合很好.例如S原子第一激发态 1D_g 相对基态 3P_g 的能量为9346 cm^{-1} ,与实验值^[68]相差约1.2%,而Sb原子第一激发态 2D_u 与基态 4S_u 能量间隔为10022 cm^{-1} ,高于实验值^[68]约1.7%.所有 Λ -S电子态的势能曲线如图1所示,其中 $1^4\Sigma^+$ 、 $1^6\Sigma^+$ 、 $1^6\Pi$ 、 $2^2\Delta$ 、 $3^4\Sigma^+$ 、 $3^4\Delta$ 、 $1^4\Phi$ 、 $3^4\Pi$ 、 $4^4\Pi$ 和 $5^4\Pi$ 为排斥态,其余电子态均为束缚态.

表 1 SbS 的 Λ -S 态离解极限

Table 1 Dissociation relationships of the Λ -S states of SbS.

原子态	Λ -S 态	ΔE (单位: cm^{-1})	
		实验值 ^[68]	本文计算值
$\text{Sb}(^4\text{S}_u)+\text{S}(^3\text{P}_g)$	$1^2\Sigma^+, \text{X}^2\Pi, 1^4\Sigma^+, 1^4\Pi, 1^6\Sigma^+, 1^6\Pi$	0	0
$\text{Sb}(^4\text{S}_u)+\text{S}(^1\text{D}_g)$	$1^4\Sigma^-, 1^4\Delta, 2^4\Pi$	9238.609	9346
$\text{Sb}(^2\text{D}_u)+\text{S}(^3\text{P}_g)$	$2^2\Sigma^+, 3^2\Sigma^+, 1^2\Sigma^-, 1^2\Delta, 2^2\Delta, 2^2\Pi, 3^2\Pi, 4^2\Pi, 1^2\Phi, 2^4\Sigma^+, 3^4\Sigma^+, 2^4\Sigma^-, 2^4\Delta, 3^4\Delta, 3^4\Pi, 4^4\Pi, 5^4\Pi, 1^4\Phi$	9854.018	10022

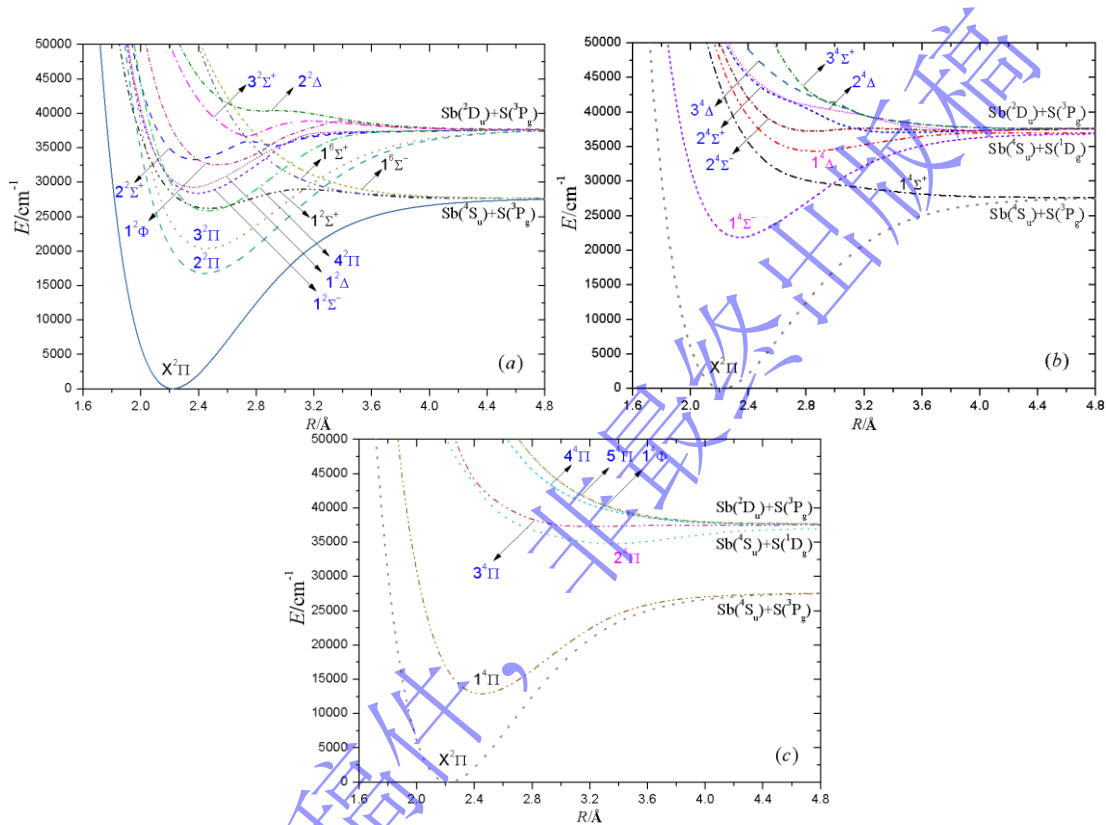


图 1 SbS 的 Λ -S 态势能曲线. (a) 二重、六重态; (b)、(c) 四重态.

Fig. 1. Potential energy curves of Λ -S states of SbS: (a) doublet and sextet states; (b) and (c) quartet states.

基态 $\text{X}^2\Pi$ 与第一激发态 $1^4\Pi$ 在 R_e 附近的能量差超过了 12800cm^{-1} , 并且没有其它电子态势能曲线与基态曲线交叉, 表明与其对应的 Ω 态不会受到其它 $\Omega=1/2$ 或 $3/2$ 电子态的影响, 其光谱常数也不会有大的变化. 在 $R=2.4\text{-}3.4\text{ \AA}$ 、 $E=25000\text{-}40000\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 激发态势能曲线产生了复杂的曲线(避免)交叉, 预示了在此范围内对其 Ω 态的分析将具有很大的挑战性.

束缚态的完整的光谱常数列于表 2. 需要说明的是, 本文所得电子激发态的谐

振频率总体上与文献[7]的数据（介于 $296\text{--}442\text{ cm}^{-1}$ 之间）是相符的，但是由于文献[7]没有标识电子态，我们也无法与其数据进行逐一比对。拟合的 RMS 值均较小，表明拟合质量较高。基态 $X^2\Pi$ 主要由 $15\sigma^{\alpha\beta}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ 电子组态构成，相比激发态其势阱最深，但 R_e 最小。第一激发态 $1^4\Pi$ 通过 $7\pi_y \rightarrow 8\pi_y$ 电子迁移形成，虽然其 R_e 与第二、第三激发态 $2^2\Pi$ 和 $3^2\Pi$ 的 R_e 非常接近，但均与基态相差超过 9%，因此可预测这几个低激发态至基态跃迁的弗兰克-康登因子偏小。 $2^2\Pi$ 和 $3^2\Pi$ 均呈现多组态特征，贡献最大的电子组态分别由自旋取向不同的电子保持自旋方向性并从 $7\pi_y$ 迁移至 $8\pi_y$ 轨道而形成。 $1^4\Sigma^-$ 的主要电子组态为 $15\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ ，所占权重为 83%。 $8\pi \rightarrow 16\sigma$ 的电子迁移形成 $1^2\Sigma^+$ 电子态。除个别电子态以外，大多数电子态均表现出较明显的多参考特性。

表 2 SbS 的 Λ -S 态光谱常数

Table 2 Spectroscopic constants of the Λ -S states of SbS.

Λ -S态	$R_e/\text{\AA}$	D_e/eV	B_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	T_e/cm^{-1}	RMS/ cm^{-1}	电子组态(组态系数)
$X^2\Pi$	2.2199	3.44	0.1348	479.8	1.51	0	0.57	$15\sigma^{\alpha\beta}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (72.77)
$1^4\Pi$	2.4481	1.84	0.1108	343.6	1.17	12884	0.65	$15\sigma^{\alpha\beta}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (84.83)
$2^2\Pi$	2.4388	2.60	0.1117	356.3	0.89	16721	0.64	$15\sigma^{\alpha\beta}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (52.26)
$3^2\Pi$	2.4513	2.16	0.1106	341.8	0.97	20306	0.88	$15\sigma^{\alpha\beta}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (31.90)
$1^4\Sigma^-$	2.3354	1.88	0.1218	361.1	2.54	21870	1.53	$15\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (83.08)
$4^2\Pi$	2.4554	1.49	0.1109	341.1	1.97	25796	2.85	$15\sigma^{\alpha\beta}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (59.44)
$1^2\Sigma^+$ 第一势阱	2.4699	0.45	0.1089	254.4	0.88	26185	3.64	$15\sigma^{\alpha\beta}16\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (52.15)
$1^2\Sigma^-$	2.3735	1.17	0.1179	340.1	6.30	28350	7.03	$15\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (61.23)
$1^2\Delta$	2.3545	1.04	0.1198	343.5	2.51	29271	1.80	$15\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (60.01)
$1^2\Phi$	2.5497	1.45	0.1022	265.1	1.96	32508	6.63	$15\sigma^{\alpha\beta}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (50.92)
$2^2\Sigma^+$	2.3678	0.63	0.1185	337.0	1.73	33250	2.19	$15\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (38.05)
								$15\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (38.05)
$1^4\Delta$	2.8462	0.34	0.0820	188.3	2.40	34389	0.84	$15\sigma^{\alpha\beta}16\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (35.39)
								$15\sigma^{\alpha\beta}16\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (35.39)
$2^4\Pi$	3.3555	0.28	0.0590	134.1	1.52	34791	0.38	$15\sigma^{\alpha}16\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (27.31)
$3^2\Sigma^+$	3.0478	0.32	0.0715	189.7	4.99	36554	3.79	$15\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (16.85)
								$15\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (16.85)
$2^4\Sigma^+$	3.4574	0.09	0.0556	87.1	1.80	37047	0.84	$15\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (14.08)
								$15\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (14.08)
$2^4\Sigma^-$ 第一势阱	2.8356	0.06	0.0826	184.4	6.87	37260	1.01	$15\sigma^{\alpha\beta}16\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (35.84)
								$15\sigma^{\alpha\beta}16\sigma^{\alpha}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (35.84)
$2^4\Delta$	3.9570	0.05	0.0424	95.3	7.03	37339	0.96	$15\sigma^{\alpha}16\sigma^{\alpha\beta}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (17.70)
								$15\sigma^{\alpha}16\sigma^{\alpha\beta}7\pi_x^{\alpha\beta}8\pi_y^{\alpha}$ (17.70)

表3汇总了氮族元素硫化物自由基的光谱常数.通过比较发现该系列硫化物基态 $X^2\Pi$ 的光谱常数体现了同族元素代换后的渐变规律性.随着氮族元素核电荷数的增加, R_e 逐渐变大, 这源于氮族元素 np^3 价电子的弥散性渐强, 而氮族元素与S原子之间的化学键减弱则导致谐振频率 ω_e 逐渐减小.

表 3 $XS(X=N,P,As,Sb,Bi)$ 自由基电子基态 $X^2\Pi$ 的光谱常数

Table 3 Spectroscopic constants of the ground Λ -S state of $XS(X=N,P,As,Sb,Bi)$ radicals.

	$R_e / \text{\AA}$	D_e / eV	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	B_e / cm^{-1}
NS				
理论值[35] ^a	1.515	-	1220.5	0.7542
理论值[40] ^b	1.5058	-	1202.4	0.742
理论值[46] ^c	1.4962	4.8504	1216.17	0.77323
理论值[47] ^d	1.498	-	1220.9	0.7715
实验值[9]	1.495(7)	-	-	0.7736(4)
实验值[11]	1.4938(2)	-	-	-
PS				
理论值[36] ^e	1.944	-	735.6	0.2836
理论值[40] ^b	1.9148	-	728.0	0.292
理论值[43] ^f	1.879	-	732.0	0.2936
理论值[48] ^g	1.8972	4.5272	741.0	0.2979
理论值[52] ^h	1.918	-	708	-
实验值[15]	1.92	-	739.5	0.29
实验值[18]	1.900(7)	-	-	-
实验值[21]	1.8977405(45)	-	739.13(42)	0.2975216(14)
本文工作	1.9014	4.41	739.5	0.2960
AsS				
理论值[53] ⁱ	-	4.15(13)	-	-
理论值[40] ^b	2.0395	-	559.2	0.181
理论值[44] ^j	2.045	3.94	-	-
理论值[49] ^k	2.0180	4.0554	565.19	0.18472
实验值[28]	2.0174	-	567.94	0.18476
本文工作	2.0208	3.83	564.4	0.1839
SbS				
本文工作	2.2199	3.44	479.8	0.1348
BiS				
本文工作	2.3118	3.12	424.9	0.1135

^a MRSDCI/modified basis sets.

^b CAS-ACPF/cc-pVQZ.

^c MRCI+Q/AV5Z+CV+DK.

^d MRCI+Q/aug-cc-pV5Z.

^e MRSDCI/modified basis sets.

^f MRCI/aug-cc-pV5Z.

^g MRCI+Q/56+CV+DK.

^h MRCI/modified basis sets.

ⁱ Obtained from the RKR method.

^j MP2(full)/6-31G(d).

^k MRCI+Q/Q5+CV+DK.

3.2 Ω 态的势能曲线与光谱常数

由于SbS电子态数量多且曲线(避免)交叉复杂, 本文仅对基态及部分低激发 Ω 态开展计算与讨论, 其势能曲线如图2所示. 计算涉及的 Ω 态离解极限, 即S原子 $^3P_{2,1,0}$ 原子态的能级间隔与实验数据^[68]吻合很好, 第二、第三离解极限的计算值与实验值相差为~3.6%和~5.6%, 如表4所列.各电子态的光谱常数列于表5.其中, 仅有 Ω 基态的谐振频率有实验值^[7]可做比较, 本文计算值与实验值相符很好.各势能曲线拟合的RMS值也比较令人满意.

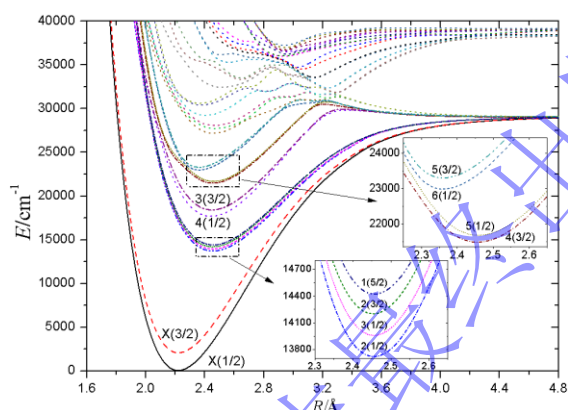


图 2 SbS 的 Ω 态势能曲线.

Fig. 2. Potential energy curves of Ω states of SbS.

表 4 SbS 自由基 Ω 态的离解极限

Table 4 Dissociation relationships of the Ω states of SbS.

原子态	Ω 态	ΔE (单位: cm^{-1})	
		实验值 ^[68]	本文计算值
$\text{Sb}(^4S_{3/2}) + \text{S}(^3P_2)$	$7/2, 5/2(2), 3/2(3), 1/2(4)$	0.0	0.0
$\text{Sb}(^4S_{3/2}) + \text{S}(^3P_1)$	$5/2, 3/2(2), 1/2(3)$	396.055	410.46
$\text{Sb}(^4S_{3/2}) + \text{S}(^3P_0)$	$3/2, 1/2$	573.640	605.81

表 5 SbS 自由基的 Ω 态光谱常数Table 5 Spectroscopic constants of the Ω states of SbS.

Ω 态	$R_e/\text{\AA}$	D_e/eV	B_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	T_e/cm^{-1}	RMS/ cm^{-1}
X(1/2)	2.2195	3.62	0.1348	476.3	1.36	0	2.36
实验值[7]	-	-	-	480	1.2	-	-
X(3/2)	2.2201	3.36	0.1348	477.3	1.97	2025	2.25
实验值[7]	-	-	-	470	1.6	-	-
2(1/2)	2.4527	1.93	0.1104	341.4	0.43	13646	2.70
3(1/2)	2.4538	1.90	0.1103	342.2	0.62	13888	2.28
2(3/2)	2.4503	1.86	0.1106	346.5	1.17	14123	0.30
1(5/2)	2.4537	1.83	0.1103	344.6	1.16	14346	0.38
3(3/2)	2.4428	2.56	0.1113	364.7	1.46	17632	2.94
4(1/2)	2.4467	2.48	0.1110	367.3	2.46	18340	9.74
4(3/2)	2.4524	2.18	0.1105	339.7	0.41	21413	3.17
5(1/2)	2.4560	2.13	0.1101	342.8	1.03	21610	2.17
6(1/2)	2.3462	1.95	0.1207	352.3	1.41	22947	6.01
5(3/2)	2.3476	1.91	0.1205	356.6	2.74	23268	8.04

在SOC作用下, Λ -S基态 $X^2\Pi$ 分裂为X(1/2)与X(3/2), 其中前者能量更低, 并且根据二者间能量差可预计其自旋-轨道耦合常数约为2025 cm^{-1} . $1^4\Pi$ 分裂为2(1/2)、3(1/2)、2(3/2)和1(5/2), 裂距较小, 两相邻 Ω 态间的裂距只有基态裂距的11%. $2^2\Pi$ 分裂为裂距约700 cm^{-1} 的3(3/2)和4(1/2)电子态. 与 $1^4\Sigma^-$ 和 $3^2\Pi$ 对应的 Ω 态势能曲线在约2.25 $\text{\AA}$ 处产生了避免交叉. 对比表2的 Λ -S态及表5中对应 Ω 态的数据, 发现光谱常数的变化不大, 证实了我们之前的预测. 以 R_e 为例, Ω 基态X(1/2)与X(3/2)相比 Λ -S基态 $X^2\Pi$ 的变化分别为0.02%和0.01%, 在表中所列电子态中是最小的, 因此可预测这两个态之间的跃迁会有较大的弗兰克-康登因子. R_e 变化率最大的态是6(1/2)和5(3/2), 不过二者也只分别比 $1^4\Sigma^-$ 减小了0.46%和0.52%. 从总体上看, SOC效应对这些电子态光谱常数的影响较小. 此外, 由于 Ω 基态与激发态 R_e 相差达到了0.2 $\text{\AA}$, 表明这些 Ω 态间跃迁的弗兰克-康登因子均较小.

表6列出了氮族元素硫化物自由基 Ω 基态的光谱常数, 本文的验证计算结果也列于表中. 可见本文计算值与实验值非常相符. 以BiS为例, 本文计算的X(1/2)与X(3/2)态的 R_e 均只与实验值^[31,32]相差小于0.2%, ω_e 则高估了5%和2%左右. 计算值

与实验值的一致性从侧面证明本文对SbS的计算结果具有很高的精度.

表 6 $\underline{XS}(X=N,P,As,Sb,Bi)$ 自由基 Ω 基态的光谱常数

Table 6 Spectroscopic constants of the ground Ω state of $\underline{XS}(X=N,P,As,Sb,Bi)$ radicals.

Ω 态		$R_e / \text{\AA}$	D_e / eV	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	B_e / cm^{-1}	T_e / cm^{-1}
NS						
X(1/2)	理论值[46] ^a	1.4962	4.8562	1216.43	0.77320	0
	理论值[51] ^b	1.4976	4.7586	1213.30	-	0
	实验值[12]	1.4955	-	1219.14	0.7730	0
	实验值[13]	1.4955	-	1218.97	0.7730	0
	实验值[14]	1.4931	-	1218.1	0.7758(11)	0
X(3/2)	理论值[46] ^a	1.4962	4.8446	1215.93	0.77326	223.64
	理论值[51] ^b	1.4975	4.7412	1213.02	-	221.67
	实验值[12]	1.4901	-	1218.90	0.7777	223.15
	实验值[13]	1.4901	-	1218.90	0.7777	222.98
	实验值[14]	1.4884	-	1218.0	0.7807(2)	220.4
PS						
X(1/2)	实验值[19]	1.899	-	739.54(2)	0.29724(5)	0
	本文工作	1.9015	4.40	738.8	0.2960	0
X(3/2)	实验值[19]	1.897	4.566	739.45(2)	0.29765(5)	321.93
	本文工作	1.9014	4.37	738.6	0.2960	324.8
AsS						
X(1/2)	实验值[24]	-	-	567.9(4)	0.18476	0
	本文工作	2.0206	3.89	565.6	0.1839	0
X(3/2)	实验值[24]	2.0174	-	566.1(3)	0.18492	-
	实验值[25]	2.0216(3)	-	562.40(16)	0.18408(4)	-
	本文工作	2.0210	3.78	563.3	0.1838	893.3
SbS						
X(1/2)	本文工作	2.2195	3.62	476.3	0.1348	0
X(3/2)	本文工作	2.2201	3.36	477.3	0.1348	2025.0
BiS						
X(1/2)	理论值[45] ^c	2.365	-	407	-	0
	实验值[29]	2.3194	-	408.71	0.11301	0
	实验值[30]	2.3122(10)	-	404.68(8)	0.11371(10)	0
	实验值[31]	2.3188(1)	-	408.67(7)	0.113063(10)	0
	实验值[32]	-	-	408.66(3)	-	0
	本文工作	2.3131	3.58	429.5	0.1134	0
X(3/2)	理论值[45] ^c	2.361	-	404	-	7076
	实验值[31]	2.31525(13)	-	403.95(21)	0.113411(13)	6905.02(18)
	实验值[32]	2.31489(11)	-	404.501(94)	-	-
	本文工作	2.3191	2.87	413.8	0.1128	5781

^a MRCI+Q/AV5Z+CV+DK+SO.

^b MRCI+Q/56+CV+DK+SO.

^c MRDCI+Q/modified basis sets.

3.3 Λ -S态与 Ω 态的振动能级和转动常数

通过求解核运动的径向薛定谔方程,得到了SbS的 $X^2\Pi$ 、 $1^4\Pi$ 、 $2^2\Pi$ 、 $3^2\Pi$ 、 $1^4\Sigma^-$ 电子态及其对应 Ω 态的全部振动态.表7列出了 $v=0-5$ 的振动能级、转动常数和离心畸变常数.受SOC效应影响, Ω 态中6(1/2)和5(3/2)的振动能级相比 Λ -S态均降

低了15%左右，是这些低激发态中变化最大的.该现象源于这两个态分别与 $5(1/2)$ 和 $4(3/2)$ 在 R_e 附近产生曲线避免交叉，使得 $6(1/2)$ 和 $5(3/2)$ 的势能曲线在 R_e 处相比 $1^4\Sigma^-$ - Λ -S态的绝对能量降低了约 300 cm^{-1} .总体上看，SOC效应对SbS四重态如 $1^4\Pi$ 和 $1^4\Sigma^-$ 影响相对更为显著，而对二重态的影响则不明显.

表 7 SbS 的 Λ -S 及其对应 Ω 态的振动能级、转动常数和离心畸变常数(单位: cm^{-1}).

Table 7 Vibrational energy levels, rotational constants and centrifugal distortion constants for the Ω and its respective Λ -S states of SbS (in cm^{-1}).

v	G_v	B_v	$10^8 D_v$	G_v	B_v	$10^8 D_v$	G_v	B_v	$10^8 D_v$
X(1/2)				X(3/2)			$X^2\Pi$		
0	205.3	0.1350	4.30	200.7	0.1349	4.37	212.4	0.1351	4.18
1	682.7	0.1345	4.32	673.6	0.1344	4.39	696.4	0.1344	4.38
2	1156.9	0.1340	4.32	1143.1	0.1338	4.40	1171.8	0.1339	4.40
3	1628.2	0.1334	4.33	1609.4	0.1332	4.41	1642.2	0.1334	4.32
4	2096.6	0.1329	4.35	2072.6	0.1327	4.44	2110.0	0.1328	4.28
5	2561.9	0.1323	4.39	2532.6	0.1321	4.48	2575.7	0.1323	4.31
3(3/2)				4(1/2)			$2^2\Pi$		
0	160.5	0.1118	4.32	165.5	0.1113	4.44	153.7	0.1119	4.42
1	519.5	0.1114	4.31	517.2	0.1109	4.44	508.8	0.1114	4.38
2	876.8	0.1109	4.29	866.9	0.1104	4.42	862.3	0.1108	4.37
3	1232.5	0.1105	4.29	1214.7	0.1100	4.43	1214.1	0.1104	4.33
4	1586.4	0.1101	4.32	1560.6	0.1095	4.46	1564.3	0.1099	4.34
5	1938.3	0.1097	4.34	1904.3	0.1090	4.49	1912.9	0.1095	4.35
4(3/2)				5(1/2)			$3^2\Pi$		
0	169.7	0.1106	4.58	170.6	0.1103	4.59	163.4	0.1108	4.73
1	512.3	0.1101	4.59	511.8	0.1098	4.60	501.1	0.1102	4.54
2	852.6	0.1096	4.59	850.7	0.1093	4.60	839.6	0.1096	4.57
3	1190.7	0.1091	4.60	1187.4	0.1089	4.61	1176.7	0.1091	4.58
4	1526.5	0.1086	4.62	1521.9	0.1084	4.63	1512.0	0.1086	4.61
5	1860.0	0.1081	4.62	1854.0	0.1079	4.64	1845.0	0.1081	4.64
6(1/2)				5(3/2)			$1^4\Sigma^-$		
0	131.6	0.1204	5.73	128.3	0.1203	5.80	151.1	0.1215	5.33
1	479.4	0.1197	5.60	473.6	0.1196	5.72	517.9	0.1214	5.42
2	826.2	0.1190	5.66	817.0	0.1189	5.75	881.0	0.1204	6.22
3	1170.2	0.1183	5.85	1157.7	0.1182	5.86	1230.6	0.1194	6.24
4	1510.2	0.1177	5.91	1494.9	0.1175	5.91	1571.7	0.1186	5.89
5	1846.6	0.1171	5.66	1828.6	0.1169	5.82	1909.2	0.1179	5.87
2(1/2)				3(1/2)			$1^4\Pi$		
0	170.1	0.1106	4.55	170.3	0.1106	4.55	160.2	0.1111	4.73
1	514.3	0.1102	4.55	514.0	0.1101	4.56	499.2	0.1104	4.56
2	856.3	0.1097	4.56	855.5	0.1096	4.57	838.7	0.1099	4.63
3	1196.0	0.1092	4.57	1194.7	0.1091	4.58	1176.2	0.1094	4.65
4	1533.5	0.1087	4.58	1531.6	0.1086	4.59	1511.4	0.1089	4.67
5	1868.7	0.1082	4.58	1866.2	0.1081	4.60	1844.2	0.1084	4.69
2(3/2)				1(5/2)					
0	168.8	0.1108	4.56	170.4	0.1105	4.57			
1	513.4	0.1103	4.57	513.2	0.1100	4.58			
2	855.6	0.1098	4.58	853.6	0.1095	4.58			
3	1195.5	0.1093	4.59	1191.7	0.1090	4.60			
4	1533.0	0.1088	4.60	1527.5	0.1085	4.61			
5	1868.2	0.1083	4.61	1860.8	0.1080	4.62			

为证明本文计算结果的准确性，我们对开展验证计算并已获得光谱常数的PS、AsS和BiS进行了振动分析，本文数据及相应实验结果列于表8.可见，本文计算的PS自由基X(1/2)与X(3/2)的转动常数及离心畸变常数与实验值^[19]符合得非常好，其中偏差最大的是X(3/2)态 $v=7$ 的转动常数(约0.8%)，其它能级转动常数与实验值的偏差均在0.5%左右.对于AsS，X(3/2)态 $v=3-7$ 能级的转动常数与实验值^[25]相差不到0.1%.BiS仅X(1/2)的振动能级有实验值^[29]，本文计算值高估了实验值约0.6%.

表 8 XS(X=P,As,Bi)自由基 Ω 基态的振动能级、转动常数和离心畸变常数(单位: cm^{-1}).

Table8 Vibrational energy levels, rotational constants and centrifugal distortion constants for the ground Ω state of XS(X=P,As,Bi) radicals (in cm^{-1}).

v	G_v	B_v	$10^7 D_v$	G_v	B_v	$10^7 D_v$	v	G_v	B_v	$10^8 D_v$
PS X(1/2)				PS X(3/2)			AsS X(3/2)			
0	368.4	0.29550	1.91	368.2	0.29551	1.91	3	1952.3	0.18108	7.90
	-	0.29649 ^a	1.85 ^a		-	0.29695 ^a	4	-	0.18116(8) ^b	8.6(5) ^b
1	1101.3	0.29394	1.92	1100.8	0.29394	1.92	5	2501.2	0.18024	7.93
	-	0.29469 ^a	1.7 ^a		-	0.29543 ^a	6	-	0.18033(4) ^b	8.7(8) ^b
2	1828.2	0.29237	1.92	1827.2	0.29237	1.92	7	3046.0	0.17939	7.93
	-	0.29333 ^a	1.9 ^a		-	0.29385 ^a	8	-	0.17950(4) ^b	8.8(7) ^b
3	2549.0	0.29078	1.92	2547.6	0.29078	1.92	9	3587.0	0.17853	7.89
	-	0.29161 ^a	1.85 ^a		-	0.29223 ^a	10	-	0.17865(5) ^b	9.1(9) ^b
4	3264.0	0.28918	1.92	3262.2	0.28917	1.93	11	4124.1	0.17765	7.85
	-	0.29015 ^a	1.9 ^a		-	0.29065 ^a	12	-	0.17782(4) ^b	9.7(8) ^b
5	3973.2	0.28756	1.93	3971.0	0.28755	1.93	BiS X(1/2)			
	-	0.28855 ^a	2.0 ^a		-	0.28933 ^a	0	213.9	0.11344	3.19
6	4676.7	0.28595	1.94	4674.0	0.28594	1.94		-	0.112764(5) ^c	3.34(4) ^c
	-	0.28710 ^a	1.9 ^a		-	0.28740 ^a	1	641.0	0.11302	3.19
7	5374.2	0.28434	1.95	5371.0	0.28432	1.95	2	1065.6	0.11260	3.19
	-	-	-		-	0.28653 ^a	3	1488.0	0.11218	3.20
8	6065.7	0.28273	1.96	6061.9	0.28271	1.96				
	-	-	-		-	0.28416 ^a				

^a 文献[19]实验值.

^b 文献[25]实验值.

^c 文献[29]实验值.

3.4 Ω 态的振动跃迁

借助Level程序计算了若干 Ω 激发态至基态振动跃迁的爱因斯坦系数 $A_{v'J'v''J''}$

及跃迁频率 $\nu_{v'J'v''J''}$.通过式(2)计算了跃迁强度 $I_{v'J'v''J''}$ ，式中 J' 是上态转动量子数，

$E_{v''J''}$ 是下态能量， $Q(T)$ 是对应温度 T 的配分函数， h 、 c 、 k 是基本常量.

$$I_{v'J'v''J''} = \frac{(2J'+1)\exp(-\frac{hcE_{v'J'}}{kT})}{8\pi c\nu_{v'J'v''J''}^2 Q} \times A_{v'J'v''J''} \quad (2)$$

如图3(a)-(c)所示, 在所有计算的谱带中, $2(1/2) \rightarrow X(1/2)$ 的 $v' \rightarrow v''=0,1,2$ 跃迁强度相对更大, 主要分布范围在 540nm 至 750nm 之间. $4(1/2) \rightarrow X(1/2)$ 与 $5(1/2) \rightarrow X(1/2)$ 谱带则主要位于 400nm 至 550nm 波段, 其中前者除 $v' \rightarrow v''=0$ 外跃迁强度均较小, 而后者 $v'=0,1,2,3,4 \rightarrow v''$ 跃迁则分布较密集. $6(1/2) \rightarrow X(1/2)$ 跃迁的最强谱带位于 430nm 附近, $v' \rightarrow v''=0,1,2$ 跃迁的强度随 v'' 的增加而渐大. 以上四个激发态至 Ω 基态的跃迁均位于可见光区域.

图3(d)绘制了 $X(3/2) \rightarrow X(1/2)$ 跃迁的 $\Delta v = -1, 0, 1$ 谱带 (仅绘制出 $v' \leq 15$). 三个谱带均位于中红外波段, 其分布与位于近红外波段的 BiS 相应谱带分布 (文献[31]图2) 非常相似. 强度最大的 $\Delta v = 0$ 谱带位于 $\Delta v = -1$ 与 $\Delta v = 1$ 谱带之间, $\Delta v = 1$ 谱带的强度最小, 在三个谱带中位于长波长一端. 以上数据与结论均能够对 SbS 的光谱探测提供理论支持和数据支撑.

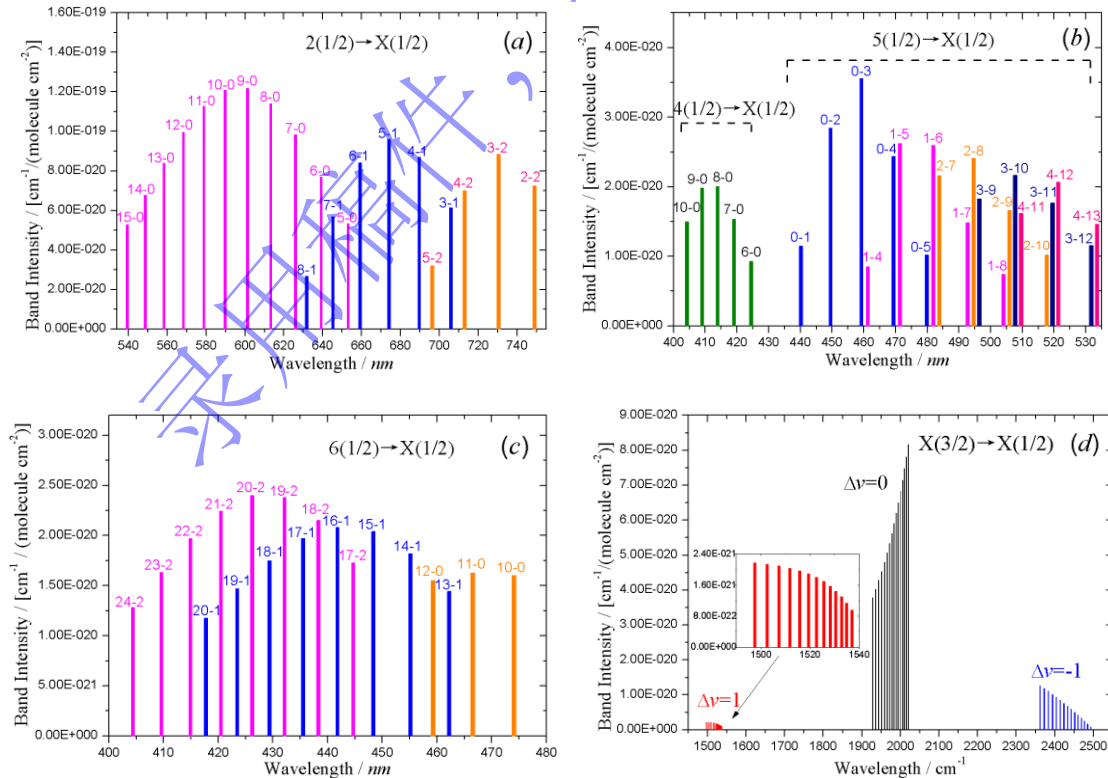


图3 SbS 的振动谱带 (a) $2(1/2) \rightarrow X(1/2)$; (b) $4(1/2) \rightarrow X(1/2)$ 与 $5(1/2) \rightarrow X(1/2)$; (c) $6(1/2) \rightarrow X(1/2)$; (d) $X(3/2) \rightarrow X(1/2)$.

Fig. 3. Vibrational transition bands of SbS. (a) $2(1/2) \rightarrow X(1/2)$; (b) $4(1/2) \rightarrow X(1/2)$ and $5(1/2) \rightarrow X(1/2)$; (c) $6(1/2) \rightarrow X(1/2)$; (d) $X(3/2) \rightarrow X(1/2)$.

4 结 论

通过MRCI+Q方法计算了SbS电子基态及低激发态的电子结构,得到了能量最低的三个 Λ -S离解极限的所有电子态及部分 Ω 态的势能曲线.通过离解极限处的能量计算所得Sb与S的原子能级与实验值相符很好.计算出了各电子态的光谱常数、振动能级,模拟了 Ω 激发态至基态的振动光谱,为后续开展光谱探测提供了参考依据.由于是首次对SbS进行系统研究,无参考文献数据可做比对,本文还对PS、AsS、BiS的电子态开展了验证计算,所得光谱常数和振动能级均与已有实验结果相符,间接证明了本文SbS计算结果的可信度.

参考文献

- [1] Lian W T, Jiang C H, Yin Y W, Tang R F, Li G, Zhang L J, Che B, Chen T 2021 *Nat. Commun.* **12** 3260.
- [2] Zhao R M, Yang X L, Shi H L, Du M H 2021 *Phys. Rev. Materials* **5** 054605.
- [3] Yang Y, Shi C W, Lv K, Wang Q, Sun X, Chen W C 2021 *New J. Chem.* **45** 10357-10361.
- [4] Y Grad L, von Rohr F O, Hengsberger M, Osterwalder J 2021 *Phys. Rev. Materials* **5** 075401.
- [5] Hu X K, Ma Y X, Pang Z X, Li P 2019 *Chem. Phys.* **523** 110-113.
- [6] Zhang J W, Lian W T, Yin Y W, Wang X M, Tang R F, Qian C, Hao X J, Zhu C F, Chen T 2020 *Solar RRL* **4** 2000048.
- [7] Shimauchi M, Nishiyama Y 1968 *Sci. Light* **17** 76.
- [8] Fowler A, Bakker C J 1932 *Proc. Roy. Soc. (London) A* **136** 28-36.
- [9] Zeeman P B 1951 *Can. J Phys.* **29** 174-85.
- [10] Barrow R F, Drummond G, Zeeman P B 1954 *Proc. Roy. Soc. (London) A* **67**

- [11]Amano T, Saito S, Hirota E, Morino Y 1969 *J. Mol. Spectrosc.* **32** 97-107.
- [12]Jenouvrier A, Pascat B 1973 *Can. J. Phys.* **51** 2143-2161.
- [13]Jenouvrier A, Pascat B 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1275-1290.
- [14]Wang T T, Li C Y, Zheng X F, Chen Y 2007 *Chin. Sci. Bull.* **52** 596-602.
- [15]Dressler K, Miescher E 1955 *Proc. Roy. Soc. (London) A* **68** 542.
- [16]Dressler K 1955 *Helv. Phys. Acta* **28** 563.
- [17]Narasimham N A, Subramanian T K B 1969 *J. Mol. Spectrosc.* **29** 294-304.
- [18]Narasimham N A, Subramanian T K B 1971 *J. Mol. Spectrosc.* **37** 371-372.
- [19]Jenouvrier A, Pascat B 1978 *Can. J. Phys.* **56** 1088-1097.
- [20]Balasubramanian T K, Dixit M N, Narasimham N A 1979 *Pramana* **12** 707-716.
- [21]Kawaguchi K, Hirota E, Ohishi M, Suzuki H, Takano S, Yamamoto S, Saito S
1988 *J. Mol. Spectrosc.* **130** 81-85.
- [22]Ohishi M, Yamamoto S, Saito S, Kawaguchi K, Suzuki H, Kaifu N, Ishikawa S,
Takano S, Tsuji T, Unno W 1988 *Astrophys. J* **329** 511-516.
- [23]Klein H, Klisch E, Winnewisser G 1999 *Z. Naturforschung A* **54** 137-145.
- [24]Shimauchi M, 1969 *Sci. Light* **18** 90-95.
- [25]Shimauchi M, 1971 *Can. J. Phys.* **49** 1249-1254.
- [26]Shimauchi M, Sakaba Y, Kikuchi S 1972 *Sci. Light* **21** 1-5.
- [27]Shimauchi M, Iwata H, Matsuno T, Sakaba Y, Lee S K, Karasawa S 1972 *Sci.
Light* **21** 145-148.
- [28]Shimauchi M, Karasawa S 1973 *Sci. Light* **22** 127-130.
- [29]Barrow R F, Stobart O V, Vaughan H 1967 *Proc. Phys. Soc. Lond.* **90** 555-561.
- [30]Pati ño P, Eland J H D, Barrow R F 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17** 1009-1014.
- [31]Izumi K, Cohen E A, Setzer K D, Fink E H, Kawaguchi K 2008 *J. Mol. Spectrosc.*
252 198-204.

- [32] Setzer K D, Meinecke F, Fink E H 2009 *J. Mol. Spectrosc.* **258** 56-70.
- [33] O'Hare P A G 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 2992-2996.
- [34] Bialski M, Grein F 1976 *J. Mol. Spectrosc.* **61** 321-331.
- [35] Karna S P, Grein F 1986 *J. Mol. Spectrosc.* **120** 284-291.
- [36] Karna S P, Bruna P J, Grein F 1988 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21** 1303-1313.
- [37] Karna S P, Grein F 1992 *Mol. Phys.* **77** 135-141.
- [38] Chong D P 1994 *Chem. Phys. Lett.* **220** 102-108.
- [39] Moussaoui Y, Ouamerali O, De Maré G R 1998 *J Mol. Struct. THEOCHEM* **425** 237-247.
- [40] Kalcher J 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 3311-3317.
- [41] Peebles L R, Marshall P 2002 *Chem. Phys. Lett.* **366** 520-524.
- [42] Czernek J, Živný O 2004 *Chem. Phys.* **303** 137-142.
- [43] Yaghlane S B, Francisco J S, Hochlaf M 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 244309.
- [44] Yang, J, Kang Y, Wang X, Bai X 2013 *J. Mol. Model* **19** 5199-5211.
- [45] Lingott R M, Liebermann H P, Alekseyev A B, Buenker R J 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 11294-11302.
- [46] Shi D H, Xing W, Sun J F, Zhu Z L 2012 *Eur. Phys. J. D* **66** 173.
- [47] Gao Y F, Gao T, Gong M 2013 *J Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **129** 193-198.
- [48] Liu H, Xing W, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 203104. (in Chinese) [刘慧, 邢伟, 施德恒, 孙金锋, 朱遵略 2013 物理学报 **62** 203104]
- [49] Shi D H, Song Z Y, Niu X H, Sun J F, Zhu Z L 2016 *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **153** 30-44.
- [50] Prajapat L, Jagoda P, Lodi L, Gorman M N, Yurchenko S N, Tennyson J 2017 *MNRAS* **472** 3648-3658.
- [51] Zhou D, Shi D H, Sun J F 2019 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **230** 120-130.
- [52] de Almeida A A, Andreazza C M, Borin A C 2020 *Theor. Chem. Acc.* **139** 33.

- [53]Reddy R R, Reddy A S R, Rao T V R 1985 *Pramana* **25** 187-190.
- [54]Knowles P J, Werner H J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053.
- [55]Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803.
- [56]Peterson K A, Dunning Jr. T H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10548.
- [57]Peterson K A, Yousaf K E 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 174116.
- [58]Murrell J N, Sorbie K S 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 1552.
- [59]Li S, Han L B, Chen S J, Duan C X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 113102. (in Chinese)
- [李松, 韩立波, 陈善俊, 段传喜 2013 物理学报 **62** 113102]
- [60]Li S, Chen S J, Zhu D S, Fan Q C 2013 *Comput. Theor. Chem.* **1017**, 136-143.
- [61]Lu N, Wu W Q, Zhang C Z, Wan M J, Jin Y Y, Zhang W B, Chen S J, Li S 2020 *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **237** 118301.
- [62]Li S, Chen S J, Chen Y, Chen P 2016 *Chin. Phys. B.* **25** 033101.
- [63]Chen P, Wang N, Li S, Chen S J 2017 *J Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **201** 104-114.
- [64]Wan M J, Li S, Jin C G, Luo H F 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 063103. (in Chinese)
- [万明杰, 李松, 金成国, 罗华锋 2019 物理学报 **62** 063103]
- [65]Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823.
- [66]Werner H J, Knowles P J, Knizia G, *et al.* MOLPRO, version 2015.1, a package of *ab initio* programs, 2015, see <http://www.molpro.net>.
- [67]Le Roy R J 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **186** 167.
- [68]Sansonetti J E, Martin W C 2005 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34** 1559-2259.

Theoretical study of the potential energy curves and vibrational levels of low-lying electronic states of SbS^{*}

Wang Xin-Yu Wang Yi-Lin Shi Qian-Han Wang Qing-Long Yu Hong-Yang

Jin Yuan-Yuan Li Song[†]

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Yangtze University, Jingzhou
434023, China)

Abstract

In this paper, highly correlated *ab initio* calculations have been performed for an accurate determination of electronic structures and spectroscopic features for the Λ -S and Ω low-lying electronic states of SbS for the first time. Potential energy curves for 27 Λ -S states of the first three dissociation asymptotes are constructed. Spectroscopic constants and vibrational states for all bound states are well determined. The calculated atomic states for both atoms are consistent with experimental data quite well. Several low-lying Ω electronic states are also been investigated, and their respective spectroscopic constants and vibrational states are obtained and compared with those of corresponding Λ -S states, which indicates the spin-orbit coupling effect has introduced a minor impact on the electronic states of SbS. To verify our computational accuracy, analogous calculations for the low-lying electronic states of PS, AsS and BiS are also carried out. Our derived results are in reasonable agreement with available experimental data. In addition, vibrational spectra of the excited Ω states to the ground one of SbS have been simulated, including bands of $X(3/2) \rightarrow X(1/2)$, $2(1/2) \rightarrow X(1/2)$, $4(1/2) \rightarrow X(1/2)$, $5(1/2) \rightarrow X(1/2)$ and

$6(1/2) \rightarrow X(1/2)$. The $X(3/2) \rightarrow X(1/2)$ band is found in the mid-infrared region, while the others are located in the visible region. The predictive results provided in this paper are anticipated to serve as guidelines for further researches such as assisting laboratorial detections and analyzing observed spectrum of SbS.

Keywords: SbS, electronic structure, spin-orbit coupling effect, spectroscopic constants

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11804031).

[†] Corresponding author. E-mail: lsong@yangtzeu.edu.cn