

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.05.020

# NH 自由基基态及低激发态从头计算研究

雷良建, 万冲, 王兴炜, 宋晓书

(贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550001)

**摘要:** 本文用耦合簇理论中的 CCSD(T)方法和二次组态相互作用中的 QCISD(T)方法并结合 aug-cc-pv5z 基组对 NH 自由基的基态( $X^3\Sigma^+$ )和低激发态( $b^1\Sigma^+$ )进行从头计算研究。我们拟合出了 NH 自由基基态和低激发态的势能函数, 以得到势能函数为基础计算出了 NH 自由基相应态的光谱常数  $\omega_e$ ,  $\omega_e\chi_e$ ,  $B_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $R_e$ ,  $D_e$ , 并与实验值进行比较, 发现误差比较小; 通过求解 NH 自由基基态及低激发态的径向 Schrödinger 方程, 得到了 NH 自由基在转动量子数  $J=0$  时基态及低激发态的振动能级及离心畸变常数  $D_v$ ,  $H_v$ ,  $L_v$ ,  $M_v$ ,  $N_v$ ,  $O_v$ 。

**关键词:** 光谱常数; 离心畸变常数; 激发态

**中图分类号:** O561 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2020)05-0953-08

## *Ab initio* study of the ground and low excited states of NH radical

LEI Liang-Jian, WAN Chong, WANG Xing-Wei, SONG Xiao-Shu

(School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

**Abstract:** We study the ground state ( $X^3\Sigma^+$ ) and low excited states ( $b^1\Sigma^+$ ) of NH radical by using the CCSD(T) method in the coupled cluster theory and the secondary configuration interaction QCISD(T) method combined with the aug-cc-pv5z basis set. The potential energy functions of the ground and low excited states of NH radical were fitted. The spectroscopic constants of the corresponding states of NH radical were calculated based on the potential energy function, and compared with the experimental values, the error was found to be small. By solving the radial Schrödinger equation of the ground and low excited states of NH radical, the vibrational energy levels and centrifugal distortion constants  $D_v$ ,  $H_v$ ,  $L_v$ ,  $M_v$ ,  $N_v$ ,  $O_v$  of the ground and low excited states of NH radical at the rotating quantum number  $J=0$  are obtained.

**Keywords:** Spectroscopic constant; Centrifugal distortion constant; Excited state

## 1 引言

NH 自由基是一种基本的非常重要的自由基, 在太阳<sup>[1]</sup>、彗星<sup>[2]</sup>和星际大气<sup>[3]</sup>中都可以发现它的存在。NH 自由基的性质已被广泛研究过, 李权与朱正和<sup>[4]</sup>计算了 NH 分子基态及低激发态的分子结构与势能函数, 施德恒等<sup>[5]</sup>采用多组态方法分

析了 NH 基态的光谱常数, 但是这些研究未对 NH 自由基基态及低激发态的振动能级及离心畸变常数进行计算。在原子分子领域, 分子的势能函数、光谱常数等一直是研究的热点<sup>[6-8]</sup>。所以对 NH 自由基的势能函数, 光谱常数进行研究有非常重要的意义。本文利用耦合簇理论中的 CCSD(T)方法和 aug-cc-pv5z 基组对 NH 自由基的基态

收稿日期: 2019-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(11865006)

作者简介: 雷良建(1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为原子与分子物理。E-mail: 1569305766@qq.com

通讯作者: 宋晓书。E-mail: sxsh-1010@163.com

( $X^3\Sigma^+$ )进行从头计算研究,拟合出了其势能函数,并对它的光谱常数 $\omega_e$ ,  $\omega_e\chi_e$ ,  $B_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $R_e$ ,  $D_e$ 进行了计算.在得到势能函数后,通过求解径向 Schrödinger 方程,找出了当转动量子数  $J=0$  时的合理振动能级及离心畸变常数.在计算 NH 自由基基态的基础上,利用二次组态相互作用中的 QCISD(T)方法和 aug-cc-pv5z 基组对 NH 自由基的低激发态( $b^1\Sigma^+$ )进行从头计算研究,得到了 NH 自由基低激发态的光谱常数、振转能级、惯性转动常数及离心畸变常数.

## 2 势能函数计算

本文利用耦合簇理论中的 CCSD(T)方法和 aug-cc-pv5z 基组对 NH 自由基的基态( $X^3\Sigma^+$ )在步长为 0.01 Å, 范围为 0.5~3.5 Å 内进行单点能扫描,将扫描的结果用 Origin9.1 绘制了其势能函数,其结果如图 1 所示.

将得到的势能函数利用最小二乘法用 Murrell-Sorbie 势能函数<sup>[8]</sup>进行拟合, Murrell-Sorbie

表 1 NH 自由基基态及低激发态 Murrell-Sorbie 势能函数参数及力常数

Tab. 1 Murrell-Sorbie potential energy function parameters and force constants for the ground and low excited states of NH radical

电子态	$R_e/\text{Å}$	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{Å}^{-1}$	$a_2/\text{Å}^{-2}$	$a_3/\text{Å}^{-3}$	$f_2(\text{aJ} \cdot \text{Å}^{-2})$	$f_3(\text{aJ} \cdot \text{Å}^{-3})$	$f_4(\text{aJ} \cdot \text{Å}^{-4})$
$X^3\Sigma^+$	1.037 1	3.573 57	4.930 09	6.633 78	4.250 91	6.32	-39.468 5	194.908 8
$b^1\Sigma^+$	1.034 8	4.368 87	4.059 59	3.861 85	2.797 09	6.129 4	-39.565 2	226.503

从图 1 中可以看出拟合的效果比较好,为了从理论上分析拟合的效果,我们引入了均方根误差(RMS)<sup>[9]</sup>, RMS 的表达式为:

$$\text{RMS} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (V_{\text{APEF}} - V_{\text{ab}})^2} \quad (2)$$

式(2)中,  $N$  为单点能扫描的个数,  $V_{\text{APEF}}$  为拟合值,  $V_{\text{ab}}$  为从头计算的值.通过理论计算发现  $\text{RMS} = 16.76 \text{ cm}^{-1}$ , 远低于化学计算要求的精度(不大于  $349.755 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[10]</sup>.这说明本文的计算精度是比较可靠的, Murrell-Sorbie 势能函数完全可以作为 NH 自由基基态( $X^3\Sigma^+$ )的势能函数.

在得到 NH 自由基基态的势能函数后,利用二次组态作用中的 QCISD(T)方法和 aug-cc-pv5z 基组对 NH 自由基的低激发态( $b^1\Sigma^+$ )在步长为 0.01 Å, 范围为 0.5~3.5 Å 内进行单点能扫描,将扫描的结果绘制成了势能函数曲线图像,如图 2 所示.将得到的势能曲线利用最小二乘法用 Murrell-Sorbie 势能函数进行拟合,通过理论计算得

势能函数的形式为:

$$V(\rho) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho) \quad (1)$$

式(1)中  $D_e$  为离解能,  $\rho = r - R_e$ ,  $R_e$  为平衡核间距,  $r$  为原子核之间的距离,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  为通过拟合得到的参数.将拟合得到的参数列入表 1 中.

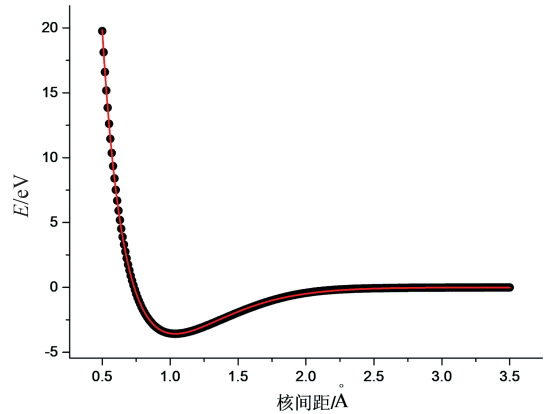


图 1 NH 自由基基态势能曲线

Fig. 1 The potential energy function for the ground state of NH radical

到均方根误差  $\text{RMS} = 48.32 \text{ cm}^{-1}$ , 这个数值也远低于化学计算要求的精度,说明本文选择的方法和基组是比较可靠的, Murrell-Sorbie 势能函数也可以作为 NH 自由基低激发态( $b^1\Sigma^+$ )的势能函数,拟合参数  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  也列入表 1 中.

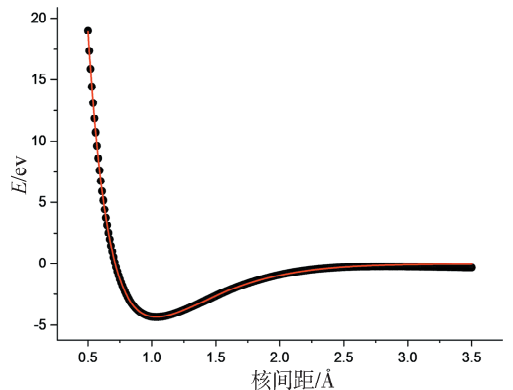


图 2 NH 自由基低激发态势能曲线

Fig. 2 The potential energy function for the low excited state of NH radical

### 3 光谱常数计算

在得到 NH 自由基基态( $X^3\Sigma^+$ )及低激发态( $b^1\Sigma^+$ )的势能函数  $V(r)$  后, 通过对势能函数  $V(r)$  的核间距  $r$  求二阶, 三阶, 四阶导数, 得到了二阶力常数  $f_2$ , 三阶力常数  $f_3$ , 四阶力常数  $f_4$  与  $a_1, a_2, a_3$  的关系如下:

$$f_2 = \frac{d^2V(r)}{dr^2} \Big|_{r=R_e} = D_e(a_1^2 - 2a_2) \quad (3)$$

$$f_3 = \frac{d^3V(r)}{dr^3} \Big|_{r=R_e} = -6D_e(a_3 - a_1a_2 + \frac{1}{3}a_1^3) \quad (4)$$

$$f_4 = \frac{d^4V(r)}{dr^4} \Big|_{r=R_e} = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3) \quad (5)$$

通过(3)~(5)式将计算结果  $f_2, f_3, f_4$  列入表 1 中, 将计算得到各阶力常数通过文献[11]中如下公式可以计算出 NH 自由基基态( $X^3\Sigma^+$ )及低激发态( $b^1\Sigma^+$ )的光谱常数, 其结果如表 2 所示.

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

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left[ 1 + \frac{f_3 R_e}{3f_2} \right] \quad (7)$$

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

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2\mu c^2}} \quad (9)$$

表 2 NH 自由基基态及低激发态的光谱常数

Tab. 2 Spectroscopic constants of ground and low excited states of NH radical

电子态	方法	$R_e/\text{\AA}$	$D_e/\text{eV}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$
$X^3\Sigma^+$	CCSD(T)	1.037 1	3.573 57	3377.783 4	76.565 1	16.670 7	0.572 1
	文献值 <sup>[12]</sup>	1.038 7	3.570 0	3 298.15	40.791	8.747 7	0.162 9
	文献值 <sup>[4]</sup>	1.039	3.525	3 366.7	73.9	16.6	0.55
	实验值 <sup>[13]</sup>	1.036 2	3.671	3 282.27	78.35	16.699 3	0.649
$b^1\Sigma^+$	QCISD(T)	1.034 8	4.368 87	3 326.460 3	72.823 8	16.744 9	0.620 3
	文献值 <sup>[14]</sup>	1.038 3	4.548 3	3 341.13	76.79	16.699	0.631 6
	实验值 <sup>[13]</sup>	1.036	/	3 352.4	74.24	16.705	0.591

### 4 振动能级的计算

在得到 NH 自由基基态( $X^3\Sigma^+$ )和低激发态( $b^1\Sigma^+$ )的势能函数  $V(r)$  后, 将势能函数  $V(r)$  代入(10)式中, 通过求解(10)式的径向 Schrödinger 方程可以得到 NH 自由基基态( $X^3\Sigma^+$ )和低激发态( $b^1\Sigma^+$ )的振转能级.

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

式(10)中,  $v$  是振动量子数,  $J$  是转动量子数, 某一振动能级下的  $E_{v,J}$  可用如下的幂级数表示<sup>[15]</sup>

$$E_{v,J} = E(v) + B_v [J(J+1)] - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + L_v [J(J+1)]^4 + M_v [J(J+1)]^5 + N_v [J(J+1)]^6 + O_v [J(J+1)]^7 \quad (11)$$

式(11)中,  $E(v)$  是振动能级,  $B_v$  是惯性转动常数,  $D_v, H_v, L_v, M_v, N_v$  和  $O_v$  为离心畸变常数. 首先

将 NH 自由基基态( $X^3\Sigma^+$ )的势能函数  $V(r)$  代入式(11)中, 当转动量子数  $J=0$  时, 可以利用 Level8.0 程序<sup>[16]</sup>对 NH 自由基基态( $X^3\Sigma^+$ )的振动能级进行计算, 发现第 45 个振动态的能级值为 28 098.258 2  $\text{cm}^{-1}$ , 刚好小于离解能  $D_e$  的值, 因此只有 45 个振动态符合要求, 现将 45 个振动能级及惯性转动常数列入表 3 中.

在得到振动能级  $E_{v,J}$  后, 根据(11)式, 可以得到各个振动态的离心畸变常数, 其结果如表 4 所示.

在对 NH 自由基基态( $X^3\Sigma^+$ )的振动能级及离心畸变常数的计算后, 本文对 NH 自由基的一个激发态( $b^1\Sigma^+$ )的振转能级和离心畸变常数进行计算研究. 在转动量子数  $J=0$  时, 发现第 50 个振动态的能级值为 33 318.050 5  $\text{cm}^{-1}$ , 刚好小于离解能  $D_e$  的值, 因此只有 50 个振动态的值符合要求, 现将当转动量子数  $J=0$  时的 50 个振动能级  $E(v)$  和惯性转动常数  $B_v$  列入表 5 中.

表 3 CCSD(T)/aug-cc-pv5z 理论下  $\text{NH}(X^3\Sigma^+)$  自由基的振动能级和惯性转动常数Tab. 3 Vibrational energy levels and inertial rotation constants of  $\text{NH}(X^3\Sigma^+)$  radical at the level of CCSD(T)/aug-cc-pv5z theory

$v$	$E_{v,J}/\text{cm}^{-1}$			$v$	$B_v/\text{cm}^{-1}$		
	本文计算	本文计算	实验值 <sup>[17]</sup>		本文计算	本文计算	实验值 <sup>[17]</sup>
0	1 623.458 2	16.350 269 72	16.343 278 4	23	10 149.228 9	14.574 037 36	
1	1 656.151 9	16.343 451 41		24	10 845.289 3	14.428 700 55	
2	1 721.498 4	16.329 823 85		25	11 562.968 6	14.278 704 58	
3	1 819.416 1	16.309 405 20		26	12 301.437 2	14.124 184 59	
4	1 949.782 6	16.282 222 52		27	13 059.845 6	13.965 274 75	
5	2 112.435 2	16.248 311 73		28	13 837.324 7	13.802 107 62	
6	2 307.171 3	16.207 717 41		29	14 632.987 2	13.634 813 54	
7	2 533.748 6	16.160 492 58		30	15 445.928 3	13.463 519 99	
8	2 791.885 8	16.106 698 44		31	16 275.226 8	13.288 350 89	
9	3 081.263 4	16.046 404 15		32	17 119.945 6	13.109 425 79	
10	3 401.523 8	15.979 686 41		33	17 979.132 3	12.926 859 07	
11	3 752.272 7	15.906 629 21		34	18 851.820 0	12.740 758 88	
12	4 133.079 3	15.827 323 37		35	19 737.027 6	12.551 226 00	
13	4 543.477 7	15.741 866 16		36	20 633.760 1	12.358 352 42	
14	4 982.967 6	15.650 360 84		37	21 541.008 4	12.162 219 52	
15	5 451.015 3	15.552 916 25		38	22 457.749 6	11.962 895 91	
16	5 947.054 4	15.449 646 25		39	23 382.946 0	11.760 434 62	
17	6 470.487 6	15.340 669 31		40	24 315.544 5	11.554 869 54	
18	7 020.687 1	15.226 107 90		41	25 254.475 2	11.346 210 84	
19	7 596.995 9	15.106 088 06		42	26 198.649 2	11.134 439 17	
20	8 198.729 1	14.980 738 77		43	27 146.955 7	10.919 498 05	
21	8 825.174 8	14.850 191 47		44	28 098.258 2	10.701 284 02	
22	9 475.595 5	14.714 579 46					

表 4 CCSD(T)/aug-cc-pv5z 理论水平下  $\text{NH}(X^3\Sigma^+)$  自由基的离心畸变常数( $J=0$ )Tab. 4 Centrifugal distortion constants of  $\text{NH}(X^3\Sigma^+)$  radical at the level of CCSD(T) /aug-cc-pv5z theory( $J=0$ )

$v$	$D_v(10^{-3}/\text{cm}^{-1})$	$H_v(10^{-7}/\text{cm}^{-1})$	$L_v(10^{-11}/\text{cm}^{-1})$	$M_v(10^{-15}/\text{cm}^{-1})$	$N_v(10^{-19}/\text{cm}^{-1})$	$O_v(10^{-23}/\text{cm}^{-1})$
0	1.7 049 587	1.2 635 152	-1.5 041 822	1.5 624 510	-2.2 143 189	3.0 730 825
1	1.7 042 009	1.2 623 124	-1.5 026 210	1.5 597 964	-2.2 100 229	3.0 636 719
2	1.7 026 876	1.2 599 107	-1.4 995 068	1.5 545 026	-2.2 014 674	3.0 448 030
3	1.7 004 230	1.2 563 175	-1.4 948 551	1.5 466 002	-2.1 887 428	3.0 163 898
4	1.6 974 136	1.2 515 439	-1.4 886 897	1.5 361 347	-2.1 719 576	2.9 782 691
5	1.6 936 679	1.2 456 044	-1.4 810 415	1.5 231 651	-2.1 512 777	2.9 302 164
6	1.6 891 964	1.2 385 173	-1.4 719 488	1.5 077 639	-2.1 269 082	2.8 719 121
7	1.6 840 119	1.2 303 038	-1.4 614 567	1.4 900 152	-2.0 991 006	2.8 029 194
8	1.6 781 289	1.2 209 884	-1.4 496 168	1.4 700 131	-2.0 681 559	2.7 226 551
9	1.6 715 636	1.2 105 986	-1.4 364 866	1.4 478 601	-2.0 344 296	2.6 303 544

(续表 4)

$v$	$D_v(10^{-3}/\text{cm}^{-1})$	$H_v(10^{-7}/\text{cm}^{-1})$	$L_v(10^{-11}/\text{cm}^{-1})$	$M_v(10^{-15}/\text{cm}^{-1})$	$N_v(10^{-19}/\text{cm}^{-1})$	$O_v(10^{-23}/\text{cm}^{-1})$
10	1.6 643 344	1.1 991 643	-1.4 221 293	1.4 236 650	-1.9 983 384	2.5 250 303
11	1.6 564 611	1.1 867 180	-1.4 066 132	1.3 975 396	-1.9 603 685	2.4 054 271
12	1.6 479 651	1.1 732 945	-1.3 900 109	1.3695958	-1.9 210 875	2.2 699 699
13	1.6 388 696	1.1 589 303	-1.3 723 996	1.3 399 419	-1.8 811 579	2.1 167 095
14	1.6 291 988	1.1 436 637	-1.3 538 600	1.3 086 776	-1.8 413 553	1.9 432 642
15	1.6 189 786	1.1 275 341	-1.3 344 767	1.2 758 883	-1.8 025 897	1.7 467 631
16	1.6 082 358	1.1 105 823	-1.3 143 374	1.2 416 384	-1.7 659 326	1.5 237 909
17	1.5 969 986	1.0 928 495	-1.2 935 337	1.2 059 632	-1.7 326 471	1.2 703 432
18	1.5 852 958	1.0 743 773	-1.2 721 613	1.1 688 580	-1.7 042 248	9.8 179 660
19	1.5 731 575	1.0 552 073	-1.2 503 204	1.1 302 668	-1.6 824 259	6.5 290 323
20	1.5 606 143	1.0 353 809	-1.2 281 176	1.0 900 668	-1.6 693 243	2.7 782 268
21	1.5 476 977	1.0 149 383	-1.2 056 674	1.0 480 511	-1.6 673 553	-1.4 979 557
22	1.5 344 397	9.9 391 866	-1.1 830 953	1.0 039 074	-1.6 793 625	-6.3 666 543
23	1.5 208 729	9.7 235 885	-1.1 605 411	9.5 719 380	-1.7 086 437	-1.1 896 334
24	1.5 070 303	9.5 029 319	-1.1 381 642	9.0 731 034	-1.7 589 875	-1.8 153 536
25	1.4 929 455	9.2 775 230	-1.1 161 497	8.5 346 666	-1.8 346 977	-2.5 198 578
26	1.4 786 525	9.0 476 193	-1.0 947 171	7.9 464 660	-1.9 405 969	-3.3 080 296
27	1.4 641 856	8.8 134 155	-1.0 741 299	7.2 956 968	-2.0 820 024	-4.1 830 073
28	1.4 495 799	8.5 750 237	-1.0 547 085	6.5 665 113	-2.2 646 697	-5.1 455 923
29	1.4 348 710	8.3 324 498	-1.0 368 452	5.7 396 147	-2.4 947 020	-6.1 937 619
30	1.4 200 954	8.0 855 626	-1.0 210 224	4.7 918 779	-2.7 784 056	-7.3 225 274
31	1.4 052 907	7.8 340 547	-1.0 078 332	3.6 959 871	-3.1 221 753	-8.5 244 115
32	1.3 904 961	7.5 773 944	-9.9 800 541	2.4 201 320	-3.5 323 618	-9.7 910 380
33	1.3 757 531	7.3 147 654	-9.9 242 886	9.2 772 417	-4.0 152 574	-1.1 116 473
34	1.3 611 061	7.0 449 927	-9.9 218 571	-8.2 291 397	-4.5 773 014	-1.2 503 227
35	1.3 466 038	6.7 664 527	-9.9 858 469	-2.8 790 275	-5.2 257 051	-1.3 972 164
36	1.3 323 002	6.4 769 643	-1.0 132 003	-5.2 943 463	-5.9 698 022	-1.5 578 042
37	1.3 182 566	6.1 736 573	-1.0 379 202	-8.1 309 275	-6.8 235 812	-1.7 433 205
38	1.3 045 443	5.8 528 132	-1.0 750 058	-1.1 462 745	-7.8 100 939	-1.9 743 353
39	1.2 912 470	5.5 096 698	-1.1 271 777	-1.5 382 386	-8.9 688 106	-2.2 862 034
40	1.2 784 651	5.1 381 759	-1.1 977 451	-2.0 013 055	-1.0 367 648	-2.7 375 961
41	1.2 663 202	4.7 306 703	-1.2 908 128	-2.5 529 546	-1.2 122 612	-3.4 244 585
42	1.2 549 614	4.2 774 436	-1.4 116 267	-3.2 194 335	-1.4 430 409	-4.5 041 298
43	1.2 445 738	3.7 661 055	-1.5 671 578	-4.0 419 694	-1.7 624 316	-6.2 395 933
44	1.2 353 886	3.1 806 218	-1.7 671 110	-5.0 876 116	-2.2 274 359	-9.0 857 441

表 5 QCISD(T)/aug-cc-pv5z 理论水平下 NH 自由基的振动能级和惯性转动常数

Tab. 5 Vibrational energy levels and inertial rotation constants of NH radical at the level of QCISD(T)/aug-cc-pv5z theory

$v$	$E(v)/\text{cm}^{-1}$	$B_v/\text{cm}^{-1}$
0	1 646.604 5	16.440 543 961 2
1	1 679.478 8	16.433 834 628 8
2	1 745.187 4	16.420 425 212 3
3	1 843.649 6	16.400 334 160 3
4	1 974.745 3	16.373 589 051 5
5	2 138.314 3	16.340 226 457 4
6	2 334.157 3	16.300 291 784 6
7	2 562.036 0	16.253 839 071 5
8	2 821.673 9	16.200 930 747 4
9	3 112.756 7	16.141 637 357 6
10	3 434.932 9	16.076 037 253 8
11	3 787.815 1	16.004 216 253 6
12	4 170.980 1	15.926 267 269 8
13	4 583.970 3	15.842 289 913 9
14	5 026.294 5	15.752 390 073 9
15	5 497.429 0	15.656 679 470 9
16	5 996.818 3	15.555 275 194 9
17	6 523.876 9	15.448 299 224 4
18	7 077.989 5	15.335 877 930 4
19	7 658.512 9	15.218 141 567 2
20	8 264.776 7	15.095 223 753 1
21	8 896.085 0	14.967 260 940 7
22	9 551.716 9	14.834 391 880 7
23	10 230.928 4	14.696 757 077 3
24	10 932.953 1	14.554 498 239 3

(续表 5)

$v$	$E(v)/\text{cm}^{-1}$	$B_v/\text{cm}^{-1}$
25	11 657.003 4	14.407 757 724 3
26	12 402.272 0	14.256 677 977 1
27	13 167.932 8	14.101 400 961 2
28	13 953.142 0	13.942 067 582 5
29	14 757.039 0	13.778 817 101 2
30	15 578.747 9	13.611 786 529 3
31	16 417.377 7	13.441 110 018 5
32	17 272.024 0	13.266 918 206 8
33	18 141.769 1	13.089 337 552 5
34	19 025.683 3	12.908 489 619 6
35	19 922.825 0	12.724 490 315 6
36	20 832.241 6	12.537 449 063 8
37	21 752.969 7	12.347 467 894 2
38	22 684.035 4	12.154 640 429 8
39	23 624.454 5	11.959 050 739 9
40	24 573.232 0	11.760 772 022 3
41	25 529.362 4	11.559 865 068 8
42	26 491.828 6	11.356 376 447 3
43	27 459.601 1	11.150 336 318 9
44	28 431.637 1	10.941 755 774 9
45	29 406.878 2	10.730 623 537 7
46	30 384.248 8	10.516 901 810 0
47	31 362.652 8	10.300 520 964 8
48	32 340.969 9	10.081 372 635 0
49	33 318.050 5	9.859 300 549 1

在得到 NH 自由基激发态( $b^1 \Sigma^+$ )在转动量子数  $J=0$  时的振动能级  $E_{v,J}$  后,可以根据(11)式计算其离心畸变常数  $D_v, H_v, L_v, M_v, N_v$  和  $O_v$ , 其结果如表 6 所示.

表 6 QCISD(T)/aug-cc-pv5z 理论水平下 NH 自由基激发态离心畸变常数

Tab. 6 Centrifugal distortion constants of excited state of NH radical at the level of QCISD(T) / aug-cc-pv5z theory

$v$	$D_v(10^{-3}/\text{cm}^{-1})$	$H_v(10^{-7}/\text{cm}^{-1})$	$L_v(10^{-11}/\text{cm}^{-1})$	$M_v(10^{-15}/\text{cm}^{-1})$	$N_v(10^{-19}/\text{cm}^{-1})$	$O_v(10^{-23}/\text{cm}^{-1})$
0	1.677 718 8	1.285 876 6	-1.454 329 5	1.558 158 5	-2.354 312 3	2.656 543 9
1	1.676 947 6	1.284 713 8	-1.452 772 7	1.555 335 6	-2.350 598 3	2.648 921 1
2	1.675 407 3	1.282 391 8	-1.449 667 8	1.549 703 0	-2.343 199 4	2.633 725 9
3	1.673 102 2	1.278 918 2	-1.445 031 2	1.541 287 4	-2.332 188 8	2.611 071 7
4	1.670 038 3	1.274 303 9	-1.438 888 4	1.530 127 8	-2.317 650 8	2.581 103 9
5	1.666 224 0	1.268 563 6	-1.431 272 4	1.516 275 9	-2.299 713 1	2.544 027 3
6	1.661 669 5	1.261 715 3	-1.422 224 3	1.499 794 4	-2.278 528 3	2.500 086 5
7	1.656 387 0	1.253 780 1	-1.411 792 5	1.480 757 0	-2.254 275 6	2.449 564 4

(续表 6)

$v$	$D_v(10^{-3}/\text{cm}^{-1})$	$H_v(10^{-7}/\text{cm}^{-1})$	$L_v(10^{-11}/\text{cm}^{-1})$	$M_v(10^{-15}/\text{cm}^{-1})$	$N_v(10^{-19}/\text{cm}^{-1})$	$O_v(10^{-23}/\text{cm}^{-1})$
8	1.650 390 5	1.244 782 3	-1.400 032 7	1.459 246 6	-2.227 159 4	2.392 776 9
9	1.643 695 8	1.234 749 1	-1.387 007 2	1.435 354 7	-2.197 406 8	2.330 066 1
10	1.636 320 5	1.223 710 1	-1.372 784 8	1.409 179 6	-2.165 265 5	2.261 793 4
11	1.628 283 7	1.211 697 4	-1.357 440 2	1.380 825 5	-2.131 001 7	2.188 331 6
12	1.619 606 2	1.198 744 9	-1.341 053 4	1.350 400 6	-2.094 897 9	2.110 055 9
13	1.610 310 1	1.184 888 5	-1.323 709 3	1.318 015 8	-2.057 250 8	2.027 334 7
14	1.600 419 0	1.170 165 4	-1.305 497 5	1.283 782 9	-2.018 369 5	1.940 518 7
15	1.589 957 7	1.154 613 9	-1.286 511 4	1.247 813 3	-1.978 574 0	1.849 929 9
16	1.578 952 1	1.138 273 0	-1.266 848 2	1.210 215 7	-1.938 194 0	1.755 849 0
17	1.567 429 1	1.121 182 3	-1.246 608 3	1.171 094 9	-1.897 568 3	1.658 500 5
18	1.555 416 7	1.103 381 1	-1.225 894 8	1.130 549 6	-1.857 045 1	1.558 038 0
19	1.542 943 7	1.084 908 7	-1.204 813 6	1.088 670 9	-1.816 983 3	1.454 525 5
20	1.530 039 8	1.065 803 6	-1.183 473 1	1.045 540 0	-1.777 754 0	1.347 917 1
21	1.516 735 2	1.046 103 1	-1.161 983 7	1.001 226 3	-1.739 744 9	1.238 034 1
22	1.503 060 8	1.025 843 0	-1.140 458 4	9.557 849 2	-1.703 364 6	1.124 536 1
23	1.489 048 0	1.005 057 5	-1.119 012 2	9.092 542 9	-1.669 050 1	1.006 890 1
24	1.474 728 9	9.837 783 3	-1.097 763 2	8.616 530 4	-1.637 276 5	8.843 312 1
25	1.460 135 8	9.620 344 0	-1.076 832 1	8.129 765 6	-1.608 569 4	7.558 166 9
26	1.445 301 6	9.398 516 2	-1.056 343 6	7.631 927 6	-1.583 520 8	6.199 697 0
27	1.430 259 7	9.172 521 7	-1.036 426 8	7.122 369 3	-1.562 810 1	4.750 098 9
28	1.415 043 6	8.942 541 0	-1.017 216 7	6.600 053 0	-1.547 229 8	3.186 672 1
29	1.399 687 7	8.708 706 7	-9.988 553 7	6.063 471 3	-1.537 720 3	1.480 660 5
30	1.384 226 5	8.471 097 9	-9.814 944 8	5.510 544 0	-1.535 415 5	-4.040 981 6
31	1.368 695 3	8.229 732 3	-9.652 978 8	4.938 487 9	-1.541 680 0	-2.513 233 0
32	1.353 130 2	7.984 557 9	-9.504 447 6	4.343 652 5	-1.558 205 5	-4.904 272 4
33	1.337 568 0	7.735 442 6	-9.371 344 4	3.721 303 4	-1.587 085 4	-7.650 243 4
34	1.322 046 6	7.482 162 3	-9.255 920 8	3.065 342 8	-1.630 940 8	-1.084 454 1
35	1.306 605 1	7.224 385 7	-9.160 762 2	2.367 943 2	-1.693 081 6	-1.460 780 1
36	1.291 284 6	6.961 655 5	-9.088 886 5	1.619 062 6	-1.777 727 3	-1.909 767 8
37	1.276 127 8	6.693 364 9	-9.043 872 5	8.057 974 1	-1.890 310 4	-2.452 295 9
38	1.261 180 1	6.418 727 6	-9.030 030 8	-8.849 326 6	-2.037 901 5	-3.116 417 7
39	1.246 490 0	6.136 739 1	-9.052 629 8	-1.085 385 9	-2.229 815 6	-3.940 413 5
40	1.232 110 2	5.846 126 1	-9.118 201 1	-2.213 058 2	-2.478 488 5	-4.977 382 6
41	1.218 098 0	5.545 279 4	-9.234 954 6	-3.508 640 8	-2.800 768 8	-6.302 265 6
42	1.204 517 1	5.232 165 7	-9.413 351 0	-5.021 594 2	-3.219 855 6	-8.022 794 8
43	1.191 439 3	4.904 206 7	-9.666 903 4	-6.818 650 2	-3.768 263 2	-1.029 694 1
44	1.178 946 4	4.558 115 0	-1.001 332 0	-8.991 187 7	-4.492 456 6	-1.336 138 8
45	1.167 133 1	4.189 665 2	-1.047 616 0	-1.166 649 0	-5.460 276 2	-1.757 928 4
46	1.156 111 4	3.793 370 9	-1.108 729 9	-1.502 534 8	-6.773 152 9	-2.352 280 3
47	1.146 015 2	3.362 018 5	-1.189 065 9	-1.933 033 8	-8.586 824 8	-3.212 085 1
48	1.137 008 3	2.885 980 8	-1.294 804 4	-2.497 267 8	-1.114 770 7	-4.493 383 0
49	1.129 294 8	2.352 179 2	-1.434 852 4	-3.255 257 8	-1.485 931 4	-6.468 806 0

## 5 结 论

分别采用耦合簇理论中的 CCSD(T)方法和二次组态相互作用中的 QCISD(T)方法并结合 aug-cc-pv5z 基组对 NH 自由基的基态( $X^3\Sigma^+$ )及激发态( $b^1\Sigma^+$ )进行从头计算研究,得到基态的光谱常数  $R_e = 1.037\ 1\ \text{\AA}$ ,  $D_e = 3.573\ 57\ \text{eV}$ ,  $\omega_e = 3\ 377.783\ 4\ \text{cm}^{-1}$ ,  $\omega_e\chi_e = 75.567\ 1\ \text{cm}^{-1}$ ,  $B_e = 16.670\ 7\ \text{cm}^{-1}$ ,  $\alpha_e = 0.572\ 1\ \text{cm}^{-1}$ , 与实验值的误差分别为 0.087%, 2.65%, 2.91%, 2.28%, 0.171%, 11.85%。除了光谱常数  $\alpha_e$  误差较大外,其它光谱常数误差都较小,说明本文选用的方法和基组是比较可靠的,可以推断后面计算的振动能级及离心畸变常数是可靠的。在计算 NH 自由基激发态( $b^1\Sigma^+$ )时得到的  $R_e = 1.038\ 3\ \text{\AA}$ ,  $\omega_e = 3\ 326.460\ 3\ \text{cm}^{-1}$ ,  $\omega_e\chi_e = 72.823\ 8\ \text{cm}^{-1}$ ,  $B_e = 16.744\ 9\ \text{cm}^{-1}$ ,  $\alpha_e = 0.620\ 3\ \text{cm}^{-1}$ , 与实验值的误差分别为 0.222%, 0.778%, 1.91%, 0.239%, 4.958%。这个误差已比较小,说明本文计算激发态时选用的方法和基组是比较合理的,可以推断后文计算的振动能级及离心畸变常数是可靠的。

### 参考文献:

[1] Babcock H D. Chemical compounds in the sun [J]. *Astrophys J*, 1945, 102: 154.

[2] Meyer D M, Roth K C. Discovery of interstellar NH [J]. *Astrophys J*, 1991, 376: L49.

[3] Lambert D L, Beer R. Vibration-rotation bands of NH in the spectrum of alpha orionis [J]. *Astrophys J*, 1972, 177: 541.

[4] 李权, 朱正和. CH, NH 和 OH 自由基基态与低激发态分子结构与势能函数[J]. *物理学报*, 2006, 55: 102.

[5] Shi D H, Zhang J P, Sun J F, *et al.* Elastic scattering of two  $H(^2S_g)$  and  $N(^4S_u)$  atoms at low temperatures and accurate spectroscopic parameters of NH

( $X^3\Sigma^-$ ) radical [J]. *Chinese Phys B*, 2008, 17: 2090.

[6] 邢伟, 孙金锋. icMRCI+Q 理论研究  $Cl_2^-$  离子  $X_2\Pi_g$  和  $A^2\Pi_u$  态的光谱性质[J]. *原子与分子物理学报*, 2019, 36: 406.

[7] 张如旭, 孙金峰.  $BeF^+$  离子电子态的光谱常数研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2019, 36: 11.

[8] 许永强, 高晓明, 张为俊. CuC, CuN 分子基态的结构与分析势能函数[J]. *物理化学学报*, 2007, 23: 1075.

[9] Yang C L, Zhu Z H, Wang R, *et al.* Analytical potential energy functions of the neutral and cationic  $B_2$  [J]. *J Mol Struct*, 2001, 548: 47.

[10] Aguado A, Paniagua M. A new functional form to obtain analytical potentials of triatomic molecules [J]. *J Chem Phys*, 1992, 96: 1265.

[11] 蔡昌梅, 赵俊.  $PS(X^2\Pi_r)$  基态势能函数与光谱常数研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2015, 32: 195.

[12] 蒋利娟, 侯振雨, 刘玉芳, 等.  $^{14}NH$  自由基基态与第一激发单重态的结构与势能函数[J]. *河南师范大学学报: 自然科学版*, 2006, 34: 59.

[13] Huber K P, Herzberg G. *Molecular spectra and molecular structure IV: Constants of diatomic molecules* [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979.

[14] 熊宝库, 冯一兵, 王林, 等. NH 分子  $X^3\Sigma$  和  $B^1\Sigma^+$  态的分析势能函数[J]. *安徽师范大学学报: 自然科学版*, 2010, 33: 226.

[15] Herzberg G. *Molecular spectra and molecular structure I: Spectra of diatomic molecules* [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1953: 112.

[16] Roy R J. Level: a computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasi-bound levels [J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 2017, 186: 167.

[17] Brazier C R, Ram R S, Bernath P F. Fourier transform spectroscopy of the  $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$  transition of NH [J]. *J Mol Spectrosc*, 1986, 120: 381.

### 引用本文格式:

中文: 雷良建, 万冲, 王兴炜, 等. NH 自由基基态及低激发态从头计算研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2020, 57: 953.

英文: Lei L J, Wan C, Wang X W, *et al.* *Ab initio* study of the ground and low excited states of NH radical [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2020, 57: 953.