

# $S_2(B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-(\nu' \geq 18, 0))$ 弥散谱带的 自旋-轨道从头计算\*

闫 冰<sup>1)</sup> 潘守甫<sup>1)†</sup> 王志刚<sup>1)</sup> 于俊华<sup>2)</sup>

1) 吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

2) 哈尔滨工业大学可调谐激光技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

(2005 年 3 月 30 日收到 2005 年 6 月 6 日收到修改稿)

采用从头计算方法从理论上解释了实验中双原子分子  $S_2(B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  吸收谱中谱带(18, 0)开始出现的弥散现象. 计算了包含自旋-轨道耦合(SOC)的  $B^3\Sigma_u^-$  和排斥的  $1^5\Pi_u, 2^3\Sigma_u^+$  态的电子势能曲线. 对于(18, 0)谱带开始弥散, 给出了与其他文献不同的物理解释. 计算结果表明  $B^3\Sigma_u^-$  与  $1^5\Pi_u, 2^3\Sigma_u^+$  态的 SOC 作用导致预解离对谱带的弥散起着决定作用, 并与实验结果作了比较, 符合很好.

关键词:  $S_2$ , 从头计算, 自旋-轨道耦合, 预解离

PACC: 3120D, 7170E, 3380G

## 1. 引 言

在过去的 30 年里, 人们对  $S_2$  分子进行了许多研究. 特别是  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  跃迁<sup>[1-3]</sup>. 该跃迁被作为可调谐激光<sup>[4]</sup>和硫灯<sup>[5-7]</sup>的发光光源. 在已知的发光材料中  $S_2$  分子具有极高的发光效率<sup>[8]</sup>, 并且波长在蓝绿光波段.  $S_2$  分子的这一特性可以广泛应用于各个领域<sup>[9]</sup>. 对于  $B \rightarrow X$ , 已有一些实验研究结果<sup>[10-12]</sup>, Wheeler 等<sup>[13]</sup>测量了  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-(\nu', 0)$  谱, 谱中有两处弥散区域, 即(10, 0)与(18, 0)谱带;  $\nu' \geq 18$  谱线完全弥散, 表明  $\nu' \geq 18 S_2(B^3\Sigma_u^-)$  存在完全的预解离现象. 文献[13]将  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  谱中第二处弥散区域(18, 0)归因于  $1^5\Sigma_u^-$  态导致  $B^3\Sigma_u^-$  态的预解离, 但由于缺少从头计算, 仍需要进一步的理论工作. 本文分别计算了  $B^3\Sigma_u^-$  与  $1^5\Pi_u, 2^3\Sigma_u^+$  的自旋-轨道矩阵元, 特别是势能曲线交叉区域, 研究了包含自旋-轨道作用的势能曲线, 讨论了  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-(\nu' \geq 18, 0)$  谱带弥散现象.

## 2. 计算方法

文中所有计算均使用 cc-pVQZ 基组(12s, 6p, 3d, 2f, 1g)(5s, 4p, 3d, 2f, 1g)<sup>[14]</sup>在  $D_{2h}$  对称性下利用 GAMESS 程序包<sup>[15]</sup>在 PC 机上完成. 采用二阶多组态准简并(multi-configurational quasi-degenerate, MCQDPT)微扰理论<sup>[16-18]</sup>基于优化的完全活性空间多组态波函数计算了  $B^3\Sigma_u^-, B^3\Pi_u, 1^1\Pi_u, 1^5\Pi_u, 2^3\Sigma_u^+$  态的绝热势能曲线(图 1). 在完全活性空间自洽场(completed active space self-consistent, CASSCF)计算中, 活性空间包括了与价电子 3s, 3p 对应的  $4-5\sigma_g, 2\pi_u, 2\pi_g$  和  $4-5\sigma_u$  轨道, 此外还包括  $3\pi_u$  和  $6\sigma_g$  轨道. 交叉区域(图 1 中以 I, II 标记)区域的垂直激发能采用二阶自旋-轨道(SO)-MCQDPT 方法<sup>[19]</sup>计算, 计算中包含了一阶双电子自旋-轨道耦合项和二阶单电子自旋-轨道耦合项.

本文中计算的  $S_2(B^3\Sigma_u^-)$  的键长是 0.2186 nm (在 CASSCF 水平下), 解离能为 1.553 eV (在 MCQDPT 水平将键长为 2.0 nm 的  $S_2(B^3\Sigma_u^-)$  视为解离后的 2 个原子), 这与理论结果(0.2170 nm, 1.585 ± 0.04 eV)<sup>[20]</sup>, (0.2185 nm, 1.532 eV)<sup>[21]</sup>及实验结

\* 国家自然科学基金(批准号 60278009)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: pansfjl@yahoo.com.cn

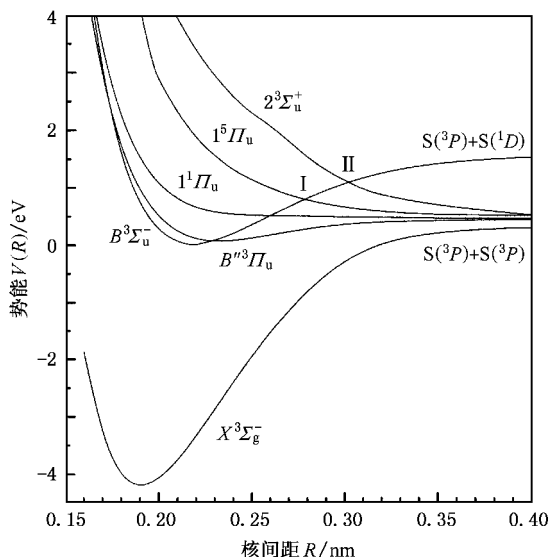


图1  $S_2$  分子的势能曲线 势能零点为平衡态  $S_2(B^3\Sigma_u^-)$  能量

果  $(0.2169 \text{ nm}, 1.608 \pm 0.008 \text{ eV})^{201}$  相近.

### 3. 结果及讨论

在势能曲线交叉区域 I, II, 本文分别计算了  $S_2(B^3\Sigma_u^-)$  与  $S_2(1^5\Pi_u)$  和  $S_2(2^3\Sigma_u^+)$  的包含 SOC 作用的电子势能曲线. 从图 2 中可见,  $S_2(B^3\Sigma_u^-)$  与  $S_2(1^5\Pi_u)$  的交叉点在  $0.2828\text{--}0.2830 \text{ nm}$  之间, 由于 SOC 作用这两个态的能级发生交叠, 在  $B^3\Sigma_u^-$  态的绝热 (adiabatic) 解离路径上存在势垒 ( $B^3\Sigma_0^-$  约  $320$

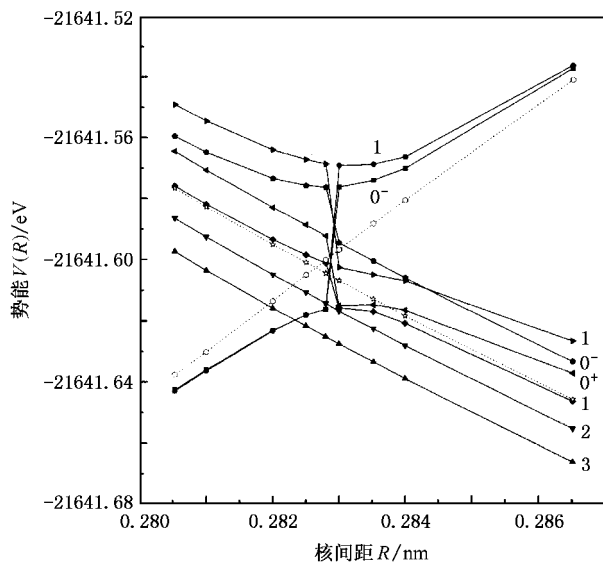


图2 交叉区域 I 中的  $S_2(B^3\Sigma_u^-)$  与  $S_2(1^5\Pi_u)$  的精细结构 虚线为未分裂的势能曲线

$\text{cm}^{-1}$ ) 而  $1^5\Pi_u$  态是完全排斥的, 在解离路径上不存在势垒.  $B^3\Sigma_u^-$  态与  $1^5\Pi_u$  态的系间交叉 (intersystem crossing) 使得前者的振动束缚态与后者的振动连续态交叠, 这一无辐射过程导致体系超快 ( $10^{-7}\text{--}10^{-9} \text{ s}$ ) 地由  $B^3\Sigma_u^-$  态跃迁到  $1^5\Pi_u$  态,  $B^3\Sigma_u^-$  态发生预解离, 导致  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-(\nu', 0)$  谱在此处弥散. 文献 12 利用  $1^5\Sigma_u^-$  态导致  $B^3\Sigma_u^-$  态的预解离解释  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-(17, 0)$  的弥散, 但是在  $D_{2h}$  对称性下  $5^5\Sigma_u^-(5A_u)$  与  $3^5\Sigma_u^-(3A_u)$  的 SOC 作用是禁戒的<sup>22]</sup>,  $1^5\Sigma_u^-$  态并不能通过 SOC 作用导致  $B^3\Sigma_u^-$  态的分裂. 图 3 给出了由于  $S_2(1^5\Pi_u)$  的 SOC 作用导致  $S_2(B^3\Sigma_u^-)$  的预解离线宽, 在  $\nu' = 18$  处约为  $18 \text{ cm}^{-1}$ , 这与文献 13] 中观测到的  $\nu' = 18$ , 线宽大于  $15 \text{ cm}^{-1}$  的实验结果一致.

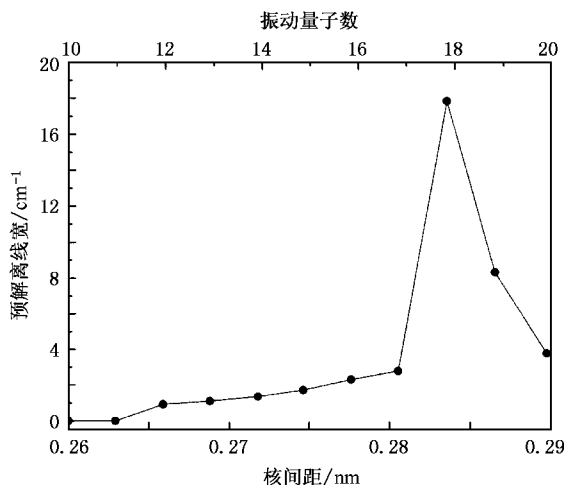


图3 与  $S_2(1^5\Pi_u)$  的 SOC 作用导致的  $S_2(B^3\Sigma_u^-)$  预解离线宽

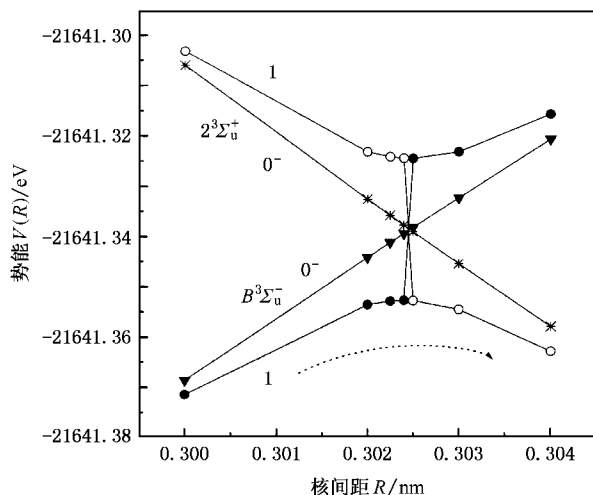


图4 交叉区域 II 中的  $S_2(B^3\Sigma_u^-)$  与  $S_2(2^3\Sigma_u^+)$  的精细结构

在图 4 中,绝热解离路径上存在约  $230 \text{ cm}^{-1}$  的势垒 ( $B^3\Sigma_u^-$ ). 在核间距  $0.3024\text{--}0.3025 \text{ nm}$  之间,体系在三重态  $S_2(B^3\Sigma_u^-)$  与  $S_2(2^3\Sigma_u^+)$  之间可能存在内转换(internal conversion)过程,可由  $S_2(B^3\Sigma_u^-)$  无辐射跃迁到完全排斥的  $S_2(2^3\Sigma_u^+)$ . 从能量的角度看,非绝热路径(图 4 中虚线所示)是更可几的. 可见  $S_2(2^3\Sigma_u^+)$  对  $\nu' > 18$  的谱线弥散起着重要作用. 当然在核间距大于  $0.29 \text{ nm}$  的区域可能还存在着其他的排斥电子态与  $B^3\Sigma_u^-$  态交叉,和  $S_2(2^3\Sigma_u^+)$  共同对  $B^3\Sigma_u^-$  态  $\nu' > 18$  的谱线弥散有贡献.

## 4. 结 论

本文采用高精度从头计算方法揭示了  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-(\nu' \geq 18, 0)$  谱带弥散的物理机制,给出了与前人不同的机理.  $S_2(B^3\Sigma_u^- \rightarrow \nu' \geq 18)$  的预解离是与  $S_2(1^5\Pi_u \rightarrow \nu' = 18)$  和  $S_2(2^3\Sigma_u^+)$  SOC 作用的结果, SOC 作用导致谱线线宽增加,  $S_2(B^3\Sigma_u^-)$  的寿命急剧减小近 2 个数量级. 体系可通过系间交叉和内转换过程无辐射地跃迁到完全排斥的  $S_2(1^5\Pi_u)$  和  $S_2(2^3\Sigma_u^+)$ , 发生预解离. 计算结果与实验结果符合很好.

- [ 1 ] Swope W C, Lee Y P, Schaefer III H F 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 947
- [ 2 ] Kim S J, Aheam M F, Larson S M 1990 *Lcarus* **87** 440
- [ 3 ] Grim R J, Greenberg J M 1987 *Astron. Astrophys.* **181** 155
- [ 4 ] Leone S R, Kosnik K G 1977 *Appl. Phys. Lett.* **30** 346
- [ 5 ] Gibson N D, Kortshagen U, Lawler E 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7523
- [ 6 ] Tang Y J, Zhao Y K, Zhu Z H *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1600 (in Chinese) [ 唐永建、赵永宽、朱正和等 1998 物理学报 **47** 1600 ]
- [ 7 ] Liu X Y, Li Q, Jiang G *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2340 (in Chinese) [ 刘晓亚、李 权、蒋 刚等 2000 物理学报 **49** 2340 ]
- [ 8 ] National Research Council 1998 *Harnessing Light-optical Science and Engineering for 21st Century* ( Washington D C : National Academy Press ) p150
- [ 9 ] Xie T X 2000 *Ph. D. Thesis* ( Changchun : Jilin University ) (in Chinese) [ 解廷献 2000 博士学位论文( 长春 : 吉林大学 ) ]
- [ 10 ] Bondybey V E, English J H 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 3113
- [ 11 ] Quick C R, Weston R E Jr 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 4951
- [ 12 ] Patino P, Barrow R F 1982 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **78** 1271
- [ 13 ] Wheeler M D, Newman S M, Orr-Ewing A J 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 6594
- [ 14 ] Woon D E, Dunning T H Jr 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [ 15 ] Schmidt M W, Baldrige K K, Boatz J A *et al* 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1347
- [ 16 ] Nakano H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 7983
- [ 17 ] Nakano H 1993 *Chem. Phys. Lett.* **207** 372
- [ 18 ] Nakano H, Hirao K, Gordon M S 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 5660
- [ 19 ] Fedorov D G, Finley J P 2001 *Phys. Rev. A* **64** 042502
- [ 20 ] Pradhan A D, Partridge H 1996 *Chem. Phys. Lett.* **255** 163
- [ 21 ] Kiljunen T, Eloranta J, Kunttu H 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 7475
- [ 22 ] Fedorov D G, Koseki S, Schmidt M W *et al* 2003 *Int. Rev. Phys. Chem.* **22** 551

# Spin-orbit ab initio study of the $S_2(B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-(\nu' \geq 18, 0))$ diffuse bands \*

Yan Bing<sup>1)</sup> Pan Shou-Fu<sup>1)†</sup> Wang Zhi-Gang<sup>1)</sup> Yu Jun-Hua<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*

<sup>2)</sup> *State Key Laboratory of Tunable Laser Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*

(Received 30 March 2005; revised manuscript received 6 June 2005)

## Abstract

The diffuse bands  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-(\nu' \geq 18, 0)$  of diatomic molecule  $S_2$  observed in the experiment are investigated. The electronic potential curves, including the spin-orbit coupling (SOC) effect of  $B^3\Sigma_u^-$  and repulsive  $1^5\Pi_u, 2^3\Sigma_u^+$  states are calculated. For the diffuse bands beginning at (18, 0), a point of view different from others' results is presented in this work. Our results indicate that the SOC induced predissociation between  $B^3\Sigma_u^-$  and  $1^5\Pi_u, 2^3\Sigma_u^+$  plays the key role in the diffusion of spectra. Comparison with experimental results shows good agreement.

**Keywords:**  $S_2$ , ab initio calculation, spin-orbit coupling, predissociation

**PACC:** 3120D, 7170E, 3380G

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60278009).

† Corresponding author. E-mail: pansfju@yahoo.com.cn