

$^6\text{Li}^{32}\text{S}$ 双原子分子的光谱和辐射跃迁理论研究

刘华兵 袁丽 李秋梅 湛晓洪 杜泉 金蓉 陈雪连 王玲

Theoretical study of the spectra and radiative transition properties of $^6\text{Li}^{32}\text{S}$

Liu Hua-Bing Yuan Li Li Qiu-Mei Chen Xiao-Hong Du Quan Jin Rong Chen Xue-Lian Wang Ling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 033101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.033101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.033101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

12-环己二酮基态光解离反应的理论研究

Theoretical study on the photodissociation reaction of α -cyclohexanedione in ground state

物理学报.2015, 64(21): 213101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.213101>

In_2O_3 晶体电子结构和光吸收机理研究

Study on the electronic structures and the optical absorption mechanism of In_2O_3 crystals

物理学报.2015, 64(19): 193101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.193101>

SF 分子基态及低激发态势能函数与光谱常数的研究

Spectroscopic properties and molecular constants of the ground and excited states of SF molecule

物理学报.2013, 62(16): 163103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.163103>

Nb XIII 离子 $3d^9 4s^2 3d^9 4s 4p 3d^9 4p^2$ 组态能级结构与跃迁的理论研究

Theoretical study of level structure and transitions of configurations $3d^9 4s^2 3d^9 4s 4p 3d^9 4p^2$ for Nb XIII

物理学报.2013, 62(10): 103101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.103101>

啁啾微波场中里德伯锂原子的相干激发与控制

Coherent excitation and control of Rydberg lithium atoms in a chirped microwave field

物理学报.2013, 62(1): 013101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.013101>

${}^6\text{Li}{}^{32}\text{S}$ 双原子分子的光谱和辐射跃迁理论研究*

刘华兵¹⁾ 袁丽¹⁾ 李秋梅¹⁾ 谌晓洪^{1)2)†} 杜泉^{1)†}
金蓉^{1)†} 陈雪连¹⁾ 王玲¹⁾

1) (西华大学理学院, 成都 610039)

2) (西华大学先进计算中心, 成都 610039)

(2015 年 10 月 5 日收到; 2015 年 11 月 26 日收到修改稿)

在 aug-cc-pV5Z/CASSCF/MRCI 水平上讨论了 ${}^6\text{Li}{}^{32}\text{S}$ 双原子分子的 9 个较低能量电子态 ($X^2\Pi$, $a^4\Delta$, $B^2\Delta$, $b^4\Delta$, $A^2\Sigma^+$, $C^2\Pi$, $F^2\Sigma^-$, $E^2\Sigma^+$ 和 $D^2\Pi$) 的势能函数和光谱常数; 其中基态平衡核间距、谐振频率、转动常数等均与实验值相符; $b^4\Pi$, $C^2\Pi$, $D^2\Pi$ 态的平衡核间距均超过了 0.4 nm, 并且离解能较小, 不稳定. $D^2\Pi$ 态是离子对态, 离解极限为 $\text{Li}^+(^1S_g) + \text{S}^-(^1S_g)$. 预测了最低激发态 $A^2\Sigma^+$ 跃迁到基态 $X^2\Pi$ 的电子跃迁偶极矩、爱因斯坦自发发射系数、弗兰克-康登因子和辐射寿命.

关键词: 爱因斯坦系数, 弗兰克-康登因子, 辐射寿命, 势能函数

PACS: 31.10.+z, 31.50.-x, 32.70.Cs

DOI: 10.7498/aps.65.033101

1 引言

硫化锂是潜在的锂电池电解质材料^[1], 其分子式为 Li_2S , 遇水分解释放出 H_2S 气体. 袖珍电子设备、电动汽车和电能储存都需要高容量可充电电池. 理论预测硫化锂 (Li/S) 体系电池有高电能容量, 因而受到研究人员的重视^[2,3]. 碱金属硫化物还可以制备自旋声子器件^[4], 在某些含硫锂物质的燃烧过程、含硫污染物与环境的反应过程或作为某些反应的中间体中, 硫化物扮演一定的角色^[5]. 含硫原子的分子还在天体物理研究中有重要意义, 某些特定的含硫分子的光谱是表征某些天体的依据^[5]. Berdyugina 和 Livingston^[6] 于 2002 年报道在太阳的光球层发现了含硫自由基的光谱.

Lee 和 Wright^[7] 研究了 LiS 分子的基态和第一激发态的光谱常数, Boldyrev^[8] 采用从头计算方法对含锂双原子分子的电子结构进行了研究. 文献^[7] 对 ${}^7\text{Li}{}^{32}\text{S}$ 分子的讨论, 仅仅在 ${}^7\text{Li}{}^{32}\text{S}$ 分子的

光谱在太阳光球层的发现和用 CCSD(T) 方法探讨了其基态及第一激发态的光谱常数, 但中性 ${}^6\text{Li}{}^{32}\text{S}$ 气态双原子分子的势能函数、光谱常数和辐射跃迁等的研究未见文献报道, 而这些问题对表征该分子的 ${}^6\text{Li}$ 同位素具有重要意义.

为了预测 ${}^6\text{Li}{}^{32}\text{S}$ 低激发态 $A^2\Sigma^+$ 到基态 $X^2\Pi$ 的辐射跃迁概率, 本文计算了该分子 9 个较低电子态的势能函数及其光谱数据, 基于得到的势能函数预测了最低激发电子态跃迁到基态的爱因斯坦自发发射系数、弗兰克-康登 (F-C) 因子和最低激发态的寿命.

2 计算方法

${}^6\text{Li}{}^{32}\text{S}$ 分子的低能量电子态的势能函数曲线及其跃迁偶极矩是本文讨论的重点. 两个原子所用的基组水平均为相关一致极化 5- ζ (aug-cc-pV5Z) 基组^[8,9], 高精度计算中通过二阶 Douglas-Kroll 算符来考虑分子的相对论效应. 首先用态平均全活性

* 西华大学研究生创新基金 (批准号: ycj2014132)、西华大学研究生创新基金 (批准号: ycj2015165) 和四川省教育厅重点项目 (批准号: 14ZA0113) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shengxiaohongb@163.com; duquanlm@163.com; jr977hds@126.com

空间自洽场(SA-CASSCF)^[10,11]优化产生分子轨道, 活性空间取CAS(9e, 8o), 即9个电子以所有可能的方式分布在锂原子的一个2s和3个2p原子轨道和硫原子的一个3s和3个3p轨道上. 电子动力学相关修正能是通过经Davidson修正(+Q)^[12-14]得到的. 这些计算都是通过Molpro2010.1^[15]软件包提供的程序完成的.

本文讨论的是双原子分子, 其对称群为 $C_{\infty v}$, 是连续群, 不可约表示有无穷多个, 对优化计算不利, 而该群有一个 C_{2v} 子群, Molpro在计算时只按阿贝群处理, 对于由不同原子构成的双原子分子按 C_{2v} 阿贝群来计算. 本文用Molpro提供的CASSCF方法处理 ${}^6\text{Li}^{32}\text{S}$ 分子平均态时考虑了两个 ${}^2\text{A}_1$, 三个 ${}^2\text{B}_1$, 三个 ${}^2\text{B}_2$, 一个 ${}^4\text{B}_1$, 一个 ${}^4\text{B}_2$, 两个 ${}^2\text{A}_2$ 和一个 ${}^4\text{A}_2$ 态. 其中有四个较低能量电子态, 即 $\text{X}^2\Pi$, $\text{a}^4\Delta$, $\text{B}^2\Delta$ 和 $\text{b}^4\Delta$ 态的离解通道为 $\text{Li}({}^2\text{P}_g)+\text{S}({}^3\text{P}_g)$; 另外四个较低能量态, 即 $\text{A}^2\Sigma^+$, $\text{C}^2\Pi$, $\text{F}^2\Sigma^-$ 和 $\text{E}^2\Sigma^+$ 态的离解通道为

$\text{Li}({}^2\text{P}_g)+\text{S}({}^1\text{P}_g)$; 而电子态 $\text{D}^2\Pi$ 情况比较特殊, 其离解过程中锂原子失去了一个电子成为正一价锂离子, 而S原子得到一个电子成为了负一价的S离子, 该电子态为离子对态, 由于库仑力是长程力, 当核间距很大时仍然存在, 所以体系势能持续增加, 势能曲线在远程区将以 $1/R$ 方式继续向上增加(R 为核间距).

原子核运动是通过Le Roy提供的数值积分程序LEVEL8.0^[16]求解讨论的. 本文还讨论了相应电子态的光谱常数、爱因斯坦自发发射系数和辐射寿命.

3 结果与讨论

3.1 光谱常数

表1给出了考虑Davidson修正前后, ${}^6\text{Li}^{32}\text{S}$ 分子9个低电子态的平衡核间距 R_e 、绝热跃迁能 T_e 、谐振频率 ω_e 、非谐常数 $\omega_e\chi_e$ 和转动常数 B_e . 由表1

表1 ${}^6\text{Li}^{32}\text{S}$ 分子的光谱常数与实验值比较

Table 1. Comparison of the spectroscopic constants of the ${}^6\text{Li}^{32}\text{S}$ molecule with available experimental results.

State	T_e/cm^{-1}	$R_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	D_e/eV
$\text{X}^2\Pi$	0	2.141	638.6	4.11	0.7263	3.474
Experiment ^[17]	—	2.1497	580	—	0.634	—
Ref. [7]	—	2.147	583	—	—	—
Ref. [7]	—	2.147	—	—	—	—
Ref. [7]	—	2.147	597	—	—	—
Ref. [7]	—	2.154	578.2	3.67	0.631	—
Ref. [7]	—	2.150	583.9	3.94	0.634	—
Ref. [7]	—	2.145	588.8	3.96	0.636	—
$\text{A}^2\Sigma^+$	5140.1	2.065	630.5	3.85	0.7811	3.967
Ref. [7]	—	2.075	562	—	—	—
Ref. [7]	—	2.063	597	—	—	—
Ref. [7]	—	2.080	564.8	4.01	0.677	—
Ref. [7]	—	2.077	569.8	4.12	0.680	—
Ref. [7]	—	2.074	575.2	4.24	0.682	—
$\text{a}^4\Delta$	26843.9	2.591	192.1	8.80	0.4975	0.139
$\text{B}^2\Delta$	27348.7	2.620	142.7	8.31	0.4884	0.076
$\text{b}^4\Pi$	27930.3	4.940	24.71	1.76	0.1350	0.011
$\text{C}^2\Pi$	29912.2	4.276	164.97	2.05	0.1820	0.864
$\text{F}^2\Sigma^-$	36033.3	2.597	172.17	8.76	0.4960	0.110
$\text{E}^2\Sigma^+$	35991.6	2.605	153.86	8.34	0.4941	0.091
$\text{D}^2\Pi$	34492.6	6.120	278.91	8.44	0.0888	—

中可见, 对于基态 $X^2\Pi$, 本文计算的 R_e 比实验值^[17–19] 低了 $0.009 \text{ \AA}$, 而 ω_e 和 B_e 均高估了 10%—15%. 造成这种差别的主要因素是同位素效应, 实验上使用的为 $^7\text{Li}^{32}\text{S}$, 而本文研究的为 $^6\text{Li}^{32}\text{S}$ 分子, 因此同位素效应对谐振频率和转动常数的修正约为 41 cm^{-1} 和 0.087 cm^{-1} . 考虑同位素效应后 ω_e 和 B_e 的误差缩小到 3% 和 0.8%. Davidson 修正后, 结果优于修正前. Davidson 修正后最低激发态 $A^2\Sigma^+$ 的 R_e 略增加了 $0.014 \text{ \AA}$, ω_e 减小 12.6 cm^{-1} , B_e 减小了 0.0105 cm^{-1} . 前面两个电子态的非谐常数分别减小 0.34 cm^{-1} 和 0.44 cm^{-1} , 其值相对变化不大. 较稳定的 $E^2\Sigma^+$, $B^2\Delta$, $F^2\Sigma^-$ 和 $a^4\Delta$ 态的 R_e 变化比较微小, 分别减小 0.012 , 0.016 , 0.014 , $0.013 \text{ \AA}$. 弱束缚态 $C^2\Pi$, $D^2\Pi$, $b^4\Pi$ 的 R_e 均显著增加, 分别增加 0.525 , 0.837 和 $0.288 \text{ \AA}$.

3.2 势能曲线及其光谱性质

图 1 给出了用 aug-cc-pV5Z/MRCI 水平计算的 $X^2\Pi$, $A^2\Sigma^+$, $a^4\Delta$, $B^2\Delta$, $b^4\Pi$, $C^2\Pi$, $F^2\Sigma^-$, $E^2\Sigma^+$ 和 $D^2\Pi$ 态的势能曲线^[20,21]. 其中二重态和四重态的 $X^2\Pi$, $B^2\Delta$, $a^4\Delta$ 和 $b^4\Pi$ 态的离解极限均为 $^6\text{Li}(^2P_g) + ^{32}\text{S}(^3P_g)$; 二重态 $A^2\Sigma^+$, $C^2\Pi$, $F^2\Sigma^-$ 和 $E^2\Sigma^+$ 态的离解极限均为 $^6\text{Li}(^2P_g) + ^{32}\text{S}(^1P_g)$; 而二重态 $D^2\Pi$ 态的离解极限为 $^6\text{Li}^+(^1S_g)$ 和 $^{32}\text{S}^-(^1S_g)$ 离子. 所以核间距为 $10 \text{ \AA}$ 以上, 仍然有库仑相互作用, 体系势能仍然显著增加, 曲线继续上升. LiS 分子除基态, 其他电子态均没有实验数据, 基态实验数据也是 $^7\text{Li}^{32}\text{S}$ 同位素的. 从基态 $X^2\Pi$ 的曲线可以看出, 其平衡核间距为 $2.141 \text{ \AA}$, 与实验值 $2.149 \text{ \AA}$ ^[17] 相符. $X^2\Pi$ 态势能曲线只有一个极小值, 并存在较深的势阱 (离解能为 3.47 eV), 其离解通道为 $\text{Li}(^2P_g) + \text{S}(^3P_g)$. 激发态 $A^2\Sigma^+$ 存在一个势能极小值点, 其平衡核间距为 $2.065 \text{ \AA}$, 比基态平衡核间距小约 $0.08 \text{ \AA}$, 但离解能比基态高约 0.5 eV , 其离解通道为 $^6\text{Li}(^2P_g) + ^{32}\text{S}(^1P_g)$. 上述两个电子态离解极限不同, 但均具有较强的热稳定性, 而其他 7 个 Λ -S 耦合电子态的势能曲线的势阱均较浅, 也就是说这些态均不稳定. 其中 $b^4\Pi$, $C^2\Pi$ 和 $D^2\Pi$ 三个态的平衡核间距均超过 $4 \text{ \AA}$, 两个原子实际上没有化学键的相互作用, 且其势阱非常浅, 这三个电子态能容纳的振动能级较少, 热稳定较差. $B^2\Delta$, $a^4\Delta$, $F^2\Sigma^-$ 和 $E^2\Sigma^+$ 态的平衡核间距均在 2.5 — $2.7 \text{ \AA}$ 间, 也就是说这四个态的两个原子间

存在弱化学键相互作用. 但它们的势阱很低, 即这四个态都不稳定. LiS 分子 $X^2\Pi$ 和 $A^2\Sigma^+$ 两个电子态是热稳定的, 因此进一步探究激发态 $A^2\Sigma^+$ 的自发发射辐射性质是必要的.

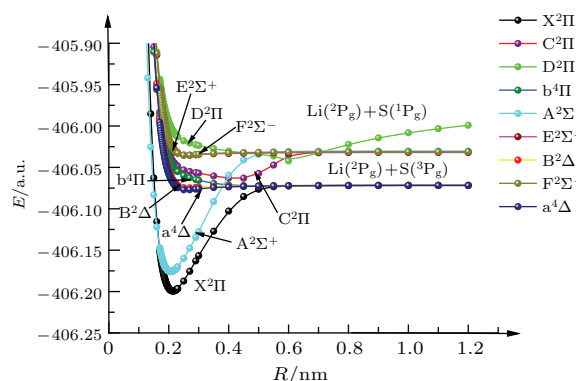


图 1 (网刊彩色) 用 MRCI 方法, 在 AV5Z 基组水平下得到的二重态和四重态 LiS 分子的基态及较低能量 Λ -S 电子态势能曲线

Fig. 1. (color online) MRCI survey of the ground and low-lying Λ -S electronic states with doublet and quartet spin multiplicities of the LiS molecule using an AV5Z.

表 1 给出了根据这 9 个 Λ -S 耦合电子态的势能曲线所拟合得到的绝热跃迁能 T_e , 谐振频率 ω_e , 非谐系数 $\omega_e x_e$, 平衡转动常数 B_e 和平衡核间距. 为了比较, 表 1 还给出了基态 $X^2\Pi$ 的平衡核间距、谐振频率及转动常数的实验值. 可以看出, 考虑到同位素效应后本文计算得到的该分子基态 $X^2\Pi$ 的结果与实验值符合较好, 因此本文选择的方法和基组是合适的. 最低激发态 $A^2\Sigma^+$ 的绝热跃迁能为 5140.1 cm^{-1} , 与文献值^[17] 4956 cm^{-1} 也基本符合. 其平衡核间距比基态平衡核间距短 $0.076 \text{ \AA}$, 也就是说它的化学键比基态还强. 谐振频率比基态低大约 8 cm^{-1} , 但它们非常接近, 无法用红外谱来区分这两个态. 其他态稳定性太差, 本文不讨论. 从解离能看, $X^2\Pi$ 态的离解能为 3.474 eV , 比较稳定, 有较深的势阱; $A^2\Sigma^+$ 态的离解能为 3.967 eV , 也比较稳定, 势阱比基态势阱更深. $C^2\Pi$ 态的离解能为 0.864 eV , 表明它具有一定的稳定性. 其他电子态解离能都小于 0.2 eV , 都是解离态. 图 2 给出了这 9 个较低能量态的电偶极矩与核间距的关系. 从图中可以看出, $D^2\Pi$ 的电偶极矩随核间距的增加而增加, 当核间距为 $12 \text{ \AA}$ 时, 其他态的电偶极矩都趋于 0 Debye , 而 $D^2\Pi$ 几乎线性降低到 -22.6 Debye . 电偶极矩的变化趋势进一步表明 $D^2\Pi$ 是一个离子对态, 其他电子态解离产物均为中性.

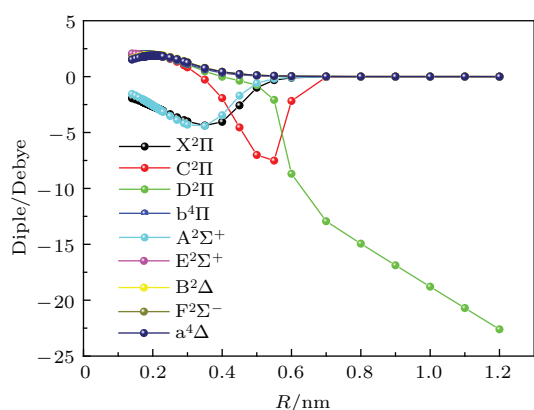


图2 (网刊彩色) 二重态和四重态 LiS 分子的基态及较低能量 Λ -S 电子态的偶极矩与核间距的关系

Fig. 2. (color online) The curves of the relations between the electronic dipole moments of the ground and low-lying Λ -S electronic states with doublet and quartet spin multiplicities of the LiS molecule to nucleus distances.

3.3 电子偶极跃迁和辐射寿命

根据 aug-cc-pV5Z/MRCI 水平预测 $^6\text{Li}^{32}\text{S}$ 分子的 $X^2\Pi$, $A^2\Sigma^+$, $B^2\Delta$ 和 $C^2\Pi$ 电子态势能曲线, 计算了从 $A^2\Sigma^+$, $B^2\Delta$ 和 $C^2\Pi$ 三个激发电子态跃迁到基态 $X^2\Pi$ 的电子跃迁偶极矩, 图 3 给出了这三个跃迁的跃迁偶极矩与核间距的关系. 从图 3 可见, 激发态 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的跃迁偶极矩从短核间距的小正值 (小于 1 Debye) 开始, 随核间距的增加迅速减小为小负值 (大于 -1 Debye), 然后逐步增加为 0 Debye, 且核间距继续增加, 跃迁偶极矩基本稳定在 0 Debye. 跃迁偶极矩的绝对值始终不大, 即自发跃迁的概率不大, 所以激发态 $A^2\Sigma^+$ 较为稳定, 而核间距增加, 跃迁偶极矩基本稳定在 0 Debye, 表明此阶段分子实际上已经离解, 也就不存在电子跃迁了. 激发态 $B^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ 的跃迁的跃迁偶极矩从短核间距的小负值 (大于 -1 Debye) 开始, 随核间距的增加迅速增加为小正值 (小于 1 Debye), 然后缓慢减小, 到核间距 4 Å 以上基本减小到 0 Debye, 然后稳定在 0 Debye. 但其跃迁偶极矩明显比 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的偶极矩大, 也就是说发生自发跃迁的概率比激发态 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ 的跃迁大, 该电子态不如 $A^2\Sigma^+$ 稳定. 激发态 $C^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的跃迁偶极矩从短核间距的小正值 (小于 1 Debye) 随核间距的增加迅速减小为小正值 (小于 1 Debye), 然后继续迅速减小, 在核间距大于 3 Å 时到达最小值, 接近 -3 Debye, 继而迅速增加到大约 4 Å 以上

核间距时到达最高值, 接近 4 Debye, 尔后又迅速减小, 到 6 Å 以上核间距时达到另外一个极小, 大约 -1 Debye, 最后又增加, 趋于 0 Debye. 其跃迁偶极矩的绝对值比前面两个都大, 也就是说 $C^2\Pi$ 电子态比前面两个电子态更加不稳定.

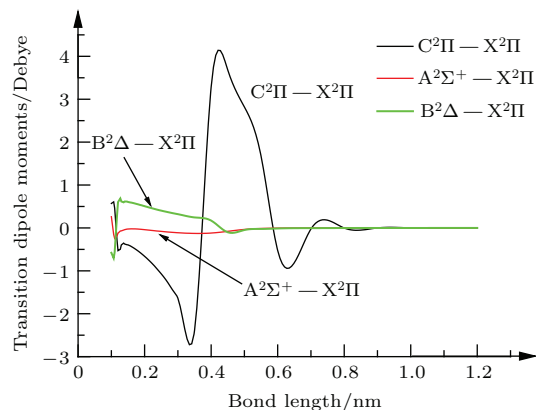


图3 (网刊彩色) LiS 分子的激发态到基态 $X^2\Pi$ 跃迁的跃迁偶极矩

Fig. 3. (color online) Transition dipole moments between the ground $X^2\Pi$ and excited states of LiS molecule.

对于给定 ν' 振动能级的寿命的公式^[18,19]如下:

$$\tau_{\nu'} = (A'_{\nu'})^{-1} = \left[\sum_{\nu'', J', J''} 3.1361891 \times 10^{-7} \times \frac{S(J', J'')}{2J' + 1} \nu^3 |\langle \Psi_{\nu', J'} | M(r) | \Psi_{\nu'', J''} \rangle|^2 \right]^{-1},$$

其中, $A'_{\nu'}$ 的单位为 s^{-1} , $M(r)$ 为电偶极矩 (或跃迁偶极矩), 其单位为 Debye. ν 是单位为 cm^{-1} 的跃迁频率; $S(J', J'')$ 为 Hönl-London 转动强度因子; $\Psi_{\nu', J'}$ 和 $\Psi_{\nu'', J''}$ 为归一化后跃迁前后的电子态的波函数.

表 2 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的不同振动能级的辐射跃迁寿命
Table 2. Radiative lifetime of transitions at different vibrational levels of $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$.

	辐射跃迁寿命/ns					
	$\nu' = 0$	$\nu' = 1$	$\nu' = 2$	$\nu' = 3$	$\nu' = 4$	$\nu' = 5$
$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	3.48	2.80	2.35	2.02	1.78	1.59

表 2 给出了最低激发态 $A^2\Sigma^+$ 到基态 $X^2\Pi$ 的前 6 个振动能级的辐射跃迁寿命, 它们在 3.48—1.59 ns 之间. 跃迁寿命和弗兰克-康登因

子的理论研究及其实验数据未见文献报道. 其他两个跃迁的振动能级的寿命本文没有给出, 是因为它们均小于 0.01 ns. 本文的爱因斯坦系数和弗兰克-康登因子研究用 LEVEL8^[16] 程序. 从表 2 可以看出, 振动能级越高, 其寿命就越短.

4 结 论

1) ${}^6\text{Li}^{32}\text{S}$ 中性分子除了有一个比较稳定的基态 $X^2\Pi$ 和最低激发态 $A^2\Sigma^+$ 外, 其他电子态的稳定性都很差. 这两个较稳定的态都是二重态. 最低激发态的平衡核间距比基态平衡核间距还短 0.076 Å, 也就是说它的化学键比基态还强. 最低激发态 $A^2\Sigma^+$ 的离解能也高于基态 $X^2\Pi$, 谐振频率比基态略低大约 8 cm^{-1} , 但它们非常接近, 无法用红外谱来区分这两个态. 也就是说这两个电子态都比较稳定.

2) 有一个最低激发态 $A^2\Sigma^+$ 到基态 $X^2\Pi$ 的跃迁. $A^2\Sigma^+$ 态的前 6 个振动能级的辐射跃迁寿命在 3.48—1.59 ns 之间.

参考文献

- [1] Nagata H, Chikusa Y 2014 *J. Power Sources* **264** 206
- [2] Ji X, Nazar L F 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 9821
- [3] Yin Y X, Xin S, Guo Y G, Wan L J 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 13186
- [4] Gao G Y, Yao K L, Song M H, Liu Z L 2011 *J. Magn. Mater.* **323** 2652
- [5] Khadri, Ndome H, Lahmar S, Lakhdar Z B, Hochlaf M 2006 *J. Mol. Spect.* **237** 232
- [6] Berdyugina S V, Livingston W C 2002 *Astron. Astrophys.* **387** L6
- [7] Lee E P F, Wright T G 2004 *Chem. Phys. Lett.* **397** 194
- [8] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [9] Woon D E, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [10] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [11] Knowles P J, Werner H J 1985 *J. Chem. Phys.* **115** 259
- [12] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [13] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [14] Laughoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quant. Chem.* **8** 61
- [15] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schutz M, Celani P, et al. MOLPRO, version 2010.1, A package of *ab initio* programs. (<http://www.molpro.net>)
- [16] Le Roy R J 2007 *LEVEL8.0: A Computer Program for Solving the Radial Schrodinger Equation for Bound and Quasibound Levels*. University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-663
- [17] Brewster M A, Ziurys L M 2001 *Chem. Phys. Lett.* **349** 249
- [18] Herzberg G 1950 *Spectra of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand)
- [19] Bernath P F 2005 *Spectra of Atoms and Molecules* (2nd Ed.) (New York: Oxford University Press)
- [20] Zheng Y Y, Ren G M, Chen R, Wang X M, Chen X H, Wang L, Yuan L, Huang X F 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 213101 (in Chinese) [郑圆圆, 任桂明, 陈锐, 王兴明, 谌晓洪, 王玲, 袁丽, 黄晓凤 2014 物理学报 **63** 213101]
- [21] Yuan L, Fan Q C, Sun W G, Fan Z X, Feng H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 043102 (in Chinese) [袁丽, 樊群超, 孙卫国, 范志祥, 冯灏 2014 物理学报 **63** 043102]

Theoretical study of the spectra and radiative transition properties of ${}^6\text{Li}^{32}\text{S}^*$

Liu Hua-Bing¹⁾ Yuan Li¹⁾ Li Qiu-Mei¹⁾ Chen Xiao-Hong^{1)2)†} Du Quan^{1)2)†}
Jin Rong^{1)2)†} Chen Xue-Lian¹⁾ Wang Ling¹⁾

1) (College of Science, Xihua University, Chengdu 610039, China)

2) (Research Center for Advanced Computation, Xihua University, Chengdu 610039, China)

(Received 5 October 2015; revised manuscript received 26 November 2015)

Abstract

Low-lying electronic states ($X^2\Pi$, $A^2\Sigma^+$, $a^4\Delta$, $B^2\Delta$, $b^4\Pi$, $C^2\Pi$, $F^2\Sigma^-$, $E^2\Sigma^+$ and $D^2\Pi$) of the ${}^6\text{Li}^{32}\text{S}$ molecule are computed at the aug-cc-pV5Z/MRCI level. The potential energy curves are presented for these states; the corresponding spectroscopic constants are reported. Electronic transition moment, Einstein coefficients, Frank-Condon factors and radiative lifetimes for the $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$, $B^2\Delta-X^2\Pi$, $C^2\Pi-X^2\Pi$ systems are calculated. The balanced distance between two nuclei, harmonic frequencies and inertia moment of ground state $X^2\Pi$ are predicted in this paper, and they are in accordance with their corresponding experimental data. The balance distances between the two nuclei in the electronic states of $b^4\Pi$, $C^2\Pi$, $D^2\Pi$ are all longer than 4 Å, so they are very unstable. The $D^2\Pi$ electronic state will dissociate to Li^+ ion and S^- ion: they are far from each other. The electronic transition dipole moment, Einstein coefficient, Franck-Condon factor and radiative lifetime in transition from lowest excited $A^2\Sigma^+$ state to ground state $X^2\Pi$ are predicted in this paper. The electronic transition dipole moments from three low lying electronic state $A^2\Sigma^+$, $B^2\Delta$ and $C^2\Pi$ to the ground state $X^2\Pi$ are calculated at the aug-cc-pV5Z/MRCI level. The results show that the electronic transition dipole moment of $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ has a small positive value while the nucleus distance is short, and rapidly decreases down to a small negative value with the nucleus distance increasing to around balance distance. Then it is stable about zero value while the nucleus distance continually increases. The electronic transition dipole moment of $B^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ has a small negative value (which is larger than that of $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) at a short nucleus distance, and rapid increases up to a small positive value with the nucleus distance increasing to about balance distance. Then it slows down to zero while the nucleus distance increases to about 4 Å. Finally it turns stable about zero value while the nuclei distance continually increases. The electronic transition dipole moment of $C^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ is more sophisticated, but it has a large value than other two transitions. So the low-lying electronic state $A^2\Sigma^+$ is stabler than $B^2\Delta$, and $B^2\Delta$ is stabler than $C^2\Pi$. The results also show that the ground state $X^2\Pi$ and the lowest excited state $A^2\Sigma^+$ have similar IR frequencies, their difference is within 8 cm^{-1} , so they cannot be distinguished by IR spectrum. The $A^2\Sigma^+$ has a balanced distance about 0.076 Å shorter than ground $X^2\Pi$, which implies that $A^2\Sigma^+$ has stronger chemical bond than ground $X^2\Pi$.

Keywords: Einstein coefficient, Franck-Condon factor, radiative lifetime, potential energy function

PACS: 31.10.+z, 31.50.-x, 32.70.Cs

DOI: 10.7498/aps.65.033101

* Project supported by the Innovation Fund of Postgraduate of Xihua University, China (Grant No. ycj2014132), the Innovation Fund of Postgraduate of Xihua University, China (Grant No. ycj2015165) and the Key Fund Project of Education Department of Sichuan Province, China (Grand No. 14ZA0113).

† Corresponding author. E-mail: shengxiaohongb@163.com; duquanlm@163.com; jr977hds@126.com