

ZnH 分子激发态的电子结构和跃迁性质的理论计算

赵书涛 梁桂颖 李瑞 李奇楠 张志国 闫冰

Theoretical study on the electronic structure and transition properties of excited state of ZnH molecule

Zhao Shu-Tao Liang Gui-Ying Li Rui Li Qi-Nan Zhang Zhi-Guo Yan Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 063103 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.063103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.063103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

GeO 分子激发态的电子结构和跃迁性质的组态相互作用方法研究

Configuration interaction study on electronic structures and transitional properties of excited states of GeO molecule

物理学报.2015, 64(12): 123101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.123101>

铯原子 $7S_{1/2}$ 态磁偶极超精细常数的测量

Measurement of the magnetic dipole hyperfine constant A_{hfs} of cesium $7S_{1/2}$ state

物理学报.2016, 65(7): 073103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073103>

GeS 分子基态和低激发态的势能曲线与光谱性质

Potential energy curves and spectroscopic properties of GeS molecules: in ground states and low-lying excited states

物理学报.2016, 65(6): 063102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.063102>

一氟化碳电子态的光谱性质和预解离机理的理论研究

Theoretical study on spectroscopic properties and predissociation mechanisms of the electronic states of carbon monofluoride

物理学报.2015, 64(15): 153101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.153101>

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

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

刘华兵, 袁丽, 李秋梅, 谌晓洪, 杜泉, 金蓉, 陈雪连, 王玲

物理学报.2016, 65(3): 033101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.033101>

ZnH分子激发态的电子结构和跃迁性质的理论计算*

赵书涛^{1)2)†} 梁桂颖²⁾ 李瑞³⁾ 李奇楠³⁾ 张志国¹⁾ 闫冰^{2)‡}

1) (阜阳师范学院物理与电子工程学院, 阜阳 236037)

2) (吉林省应用原子与分子光谱重点实验室 (吉林大学), 吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

3) (齐齐哈尔大学理学院物理系, 齐齐哈尔 161006)

(2016年12月7日收到; 2017年1月23日收到修改稿)

采用高精度的多参考组态相互作用方法计算了ZnH分子的能量最低四个离解限 $\text{Zn}(^1\text{S}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$, $\text{Zn}(^3\text{P}_u) + \text{H}(^2\text{S}_g)$, $\text{Zn}^+(^2\text{S}_g) + \text{H}^-(^1\text{S}_g)$ 和 $\text{Zn}(^1\text{P}_u) + \text{H}(^2\text{S}_g)$ 对应的7个 Λ -S态的势能曲线. 计算中考虑了Davidson修正、标量相对论效应、自旋-轨道耦合效应和芯-价电子关联. 基于计算的 Λ -S和 Ω 态的势能曲线, 数值求解一维径向Schrödinger方程得到了束缚电子态的光谱常数, 理论计算结果与之前的实验结果符合较好. 计算得到了7个 Λ -S态的电偶极矩随核间距的变化曲线, 分析了电子组态成分变化对电偶极矩和成键性质的影响. 计算结果表明, $\text{C}^2\Sigma^+$ 态是一个离子对态. 进一步地, 分析了避免交叉点附近 Ω 态的 Λ -S态组成的变化规律, 讨论了避免交叉现象对跃迁偶极矩的影响. 基于计算的跃迁偶极矩、Franck-Condon因子和振动能级信息, 给出了束缚激发态(2)1/2, (3)1/2, (4)1/2和(1)3/2的 $v' = 0-2$ 振动能级的自发发射寿命, 结果与现有实验值相符合.

关键词: ZnH, 多参考组态相互作用方法, 光谱常数, 辐射寿命

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

DOI: 10.7498/aps.66.063103

1 引言

Zn元素是化学、生物和材料中的一种重要组成元素, 它的氢化物在天体物理、电池降解、复杂催化、化学成键和吸附及金属储氢中扮演着重要的角色, 引起了研究者的极大关注^[1-3]. 另外, ZnH作为最简单的含IIB族金属Zn的中性双原子分子, 其价电子非常少, 对其进行精确的光谱测量和高精度的电子结构从头计算研究, 已成为光谱学和分子物理领域中的一个研究热点^[4,5].

早在1930年, Watson^[6]对ZnH分子的 $\text{A}^2\Pi$

$\rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ 的塞曼效应进行了实验研究; 1937年, Fujioka和Tanaka对ZnH分子的 $\text{A}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ 跃迁进行了观测和分析, 并给出了这些电子态的光谱常数^[7]. 1940年, Mrozowski^[8]通过法布里-珀罗标准具在430 nm附近对ZnH分子的 $\text{A}^2\Pi_{1/2} \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ 的(0, 0)谱带进行了测量, 并分析了同位素位移对谱线的影响. 1962年, Khan^[9]在242.646 nm处发现了ZnH分子的新谱带, 将其指认为 $\text{C}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Sigma^+$ 跃迁, 给出了基态 $\text{X}^2\Sigma^+$ 和 $\text{C}^2\Sigma^+$ 的光谱常数, 并发现吸收光谱的转动光谱是弥散的, 推断上激发态 $\text{C}^2\Sigma^+$ 发生了预解离, 并预测这个预解离是由四重态 $^4\Sigma^+$ 或 $^4\Pi$ 导致. 1990年,

* 国家自然科学基金(批准号: 11604052, 11404180, 11574114)、安徽省自然基金(批准号: 1608085QA19)、黑龙江省自然科学基金(批准号: A2015010)、黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划(批准号: 2015095)和吉林省自然基金(批准号: 20150101003JC)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaoshutao2002@163.com

‡ 通信作者. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn

Urban 等^[10]对 ZnH 的四种同位素分子的基态红外光谱进行了测量, 并给出了基态电子态的 Dunham 参数. 2006 年, Shayesteh 等^[11]利用傅立叶变换光谱仪对基态 $X^2\Sigma^+$ 的 $\nu = 1 \rightarrow 0$ 和 $\nu = 2 \rightarrow 1$ 的谱带进行了高分辨的红外发射光谱探测, 给出了基态的平衡核间距 $R_e = 1.593478 \text{ \AA}$, 转动常数 $B_e = 6.69133 \text{ cm}^{-1}$. 2013 年, Bucchino 和 Ziurys^[5]对 ^{67}ZnH 同位素分子的 $X^2\Sigma^+$ 态的超精细结构进行了太赫兹光谱探测, 指出它的成键具有共价键特征.

1967 年, Ishiguro 和 Kobori^[12]对 ZnH 分子的激发态 $A^2\Pi$ 首次进行了自旋-轨道耦合效应的考虑, 其中忽略了双中心积分, 只通过原子的自旋-轨道耦合常数给出了分子激发态的旋-轨耦合常数. 1971 年, Veseth^[13]将 $A^2\Pi$ 态的旋-轨耦合常数表示成与分子核间距相关的更复杂、精确的表达式. 1986 年, Chong 等^[14,15]采用单双组态相互作用 (SDCI)、耦合对泛函 (CPF) 和修正耦合对泛函 (MCPF) 方法对 ZnH 分子的基态 $X^2\Sigma^+$ 进行了精确的全电子计算, 并得到了光谱常数和偶极矩, 但并未涉及激发态的精细结构计算. 1993 年, Jamorski 等^[16]利用相对论有效势和芯极化势, 采用组态相互作用 (CI) 方法研究了 ZnH 分子的基态和低激发态的电子结构, 并给出了部分电子态的光谱常数. 2006 年, Kerkinen 等^[17]采用高精度的耦合簇理论 (RCCSD(T)) 计算了基态 $X^2\Sigma^+$ 的平衡位置、解离能和偶极矩. 2009 年, Hayashi 等^[4]采用多参考组态相互作用 (MRCI) 方法计算了与 ZnH 最低两个离解限相关联的 5 个 Λ -S 态的势能曲线, 并给出了相应的光谱常数, 对更高离解限的 Λ -S 态及自旋-轨道耦合的 Ω 态势能曲线未做研究. 2010 年, 王玲等^[18]采用密度泛函 B3LYP 方法计算了 ZnH 及其离子的基态的势能函数, 得到了光谱常数. 综上, 早期的理论研究主要采用了有效势代替芯壳层电子, 只对少数的价电子进行了组态相互作用计算; 芯-价电子关联作用通过极化势进行计算. 而近期的理论计算主要集中在基态 $X^2\Sigma^+$ 和第一激发态 $A^2\Pi$ 态的光谱常数、电偶极矩和解离能, 对较高激发态未做过多探讨. 近年来, 相关的研究工作^[19-21]表明电子态之间的自旋-轨道耦合效应对激发态电子结构和光谱有明显的影响. 因此, 本文考虑标量相对论效应、芯-价电子关联和自旋-轨道耦合效应对较高激发态进行系统的研究.

本文采用 MRCI 方法, 考虑标量相对论效应和芯-价壳层电子关联效应后, 对 ZnH 分子的四个离解限 $\text{Zn}(^1S_g) + \text{H}(^2S_g)$, $\text{Zn}(^3P_u) + \text{H}(^2S_g)$, $\text{Zn}^+(^2S_g) + \text{H}^-(^1S_g)$ 和 $\text{Zn}(^1P_u) + \text{H}(^2S_g)$ 对应的 7 个 Λ -S 态的势能曲线进行了从头计算研究. 基于获得的 Λ -S 态的势能曲线, 给出了所有束缚态的光谱常数. 考虑自旋-轨道耦合效应后计算了 Ω 态的势能曲线, 并给出了较低的束缚 Ω 态的光谱常数. 最后, 给出了 $\Omega = 1/2$ 和 $\Omega = 3/2$ 态到基态的跃迁偶极矩曲线, 计算了 (2)1/2, (3)1/2, (4)1/2 和 (1)3/2 到基态 $X1/2$ 跃迁的 Frank-Condon 因子, 结合跃迁偶极矩、激发能和激发态与基态间的 Frank-Condon 因子给出了 (2)1/2, (3)1/2, (4)1/2 和 (1)3/2 的 $\nu' = 0-2$ 的能级辐射寿命.

2 计算方法

采用 Werner 等^[22]开发的量化程序包 MOLPRO2010, 对 ZnH 分子进行从头计算. 由于程序自身的限制, ZnH 分子的 $C_{\infty v}$ 群的对称性在实际计算过程中用 C_{2v} 群代替, 两者之间的不可约表示对应关系为 $\Sigma^+ = A_1$, $\Pi = B_1 + B_2$, $\Delta = A_1 + A_2$, $\Sigma^- = A_2$. 为了兼顾效率和精度, 我们为 Zn 和 H 原子选取完全收缩 aug-cc-pwCVTZ-DK 基组^[23], 在核间距 $R = 0.8-6.0 \text{ \AA}$ 上对 ZnH 分子进行了单点能计算. 在计算时, 首先采用 Hartree-Fock (HF) 方法对 ZnH 分子的基态 ($X^2\Sigma^+$) 波函数进行计算, 然后以此波函数为基础, 采用完全活性空间自洽场 (CASSCF) 方法进行优化^[24,25], 最后, 以优化的波函数为参考, 对分子的 Λ -S 态进行包含 Davidson(+ Q) 修正的 MRCI 计算^[26,27]. 在 CASSCF 计算时, 双占据轨道由 $1s2s2p3s3p3d(\text{Zn})$ 构成, 活性空间为 $4s4p5s(\text{Zn})$ 和 $1s(\text{H})$ 构成的 6 个分子轨道 $4a_1$, $1b_1$ 和 $1b_2$. 在 MRCI+ Q 计算时, 将 Zn 的 $1s2s2p$ 壳层的电子放入冻芯轨道, 活性空间的分子轨道则由 $4s4p5s(\text{Zn})$ 和 $1s(\text{H})$ 构成, 并将 Zn 的 $3s^23p^63d^{10}$ 电子作为关联电子. 因此, 在此计算过程中考虑了 ZnH 分子的 21 个电子的关联效应. 进一步, 通过 Breit-Pauli 算符将自旋-轨道耦合作为微扰, 对角化自旋-轨道哈密顿矩阵^[28-30], 获得了自旋-轨道耦合矩阵的本征能量和本征函数, 并最终给出了 Ω 态的势能曲线.

基于计算的 ZnH 自由基的 Λ -S 态和 Ω 态势能

曲线, 采用LEVEL8.0程序^[31]求解核径向的一维Schrödinger方程, 给出束缚态的光谱常数, 并对(2)1/2, (3)1/2, (4)1/2和(1)3/2的 $v' = 0-2$ 振动能级的辐射寿命进行了预测.

3 结果与讨论

3.1 Λ -S态的势能曲线、光谱常数和偶极矩

在MRCI+Q/aug-cc-pwCVTZ-DK理论水平上计算了ZnH分子四个离解限 $\text{Zn}(^1\text{S}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$, $\text{Zn}(^3\text{P}_u) + \text{H}(^2\text{S}_g)$, $\text{Zn}^+(^2\text{S}_g) + \text{H}^-(^1\text{S}_g)$ 和 $\text{Zn}(^1\text{P}_u) + \text{H}(^2\text{S}_g)$ 对应的7个 Λ -S态的势能曲线, 如图1所示. 可见, $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi$, $\text{B}^2\Sigma^+$, $\text{C}^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Pi$ 为束缚态, $1^4\Sigma^+$ 和 $1^4\Pi$ 为排斥态. 这些束缚态的光谱常数包括绝热激发能 T_e , 振动常数 ω_e 和

$\omega_e x_e$, 平衡转动常数 B_e 和平衡核间距 R_e , 以及 R_e 附近的主要电子组态列于表1.

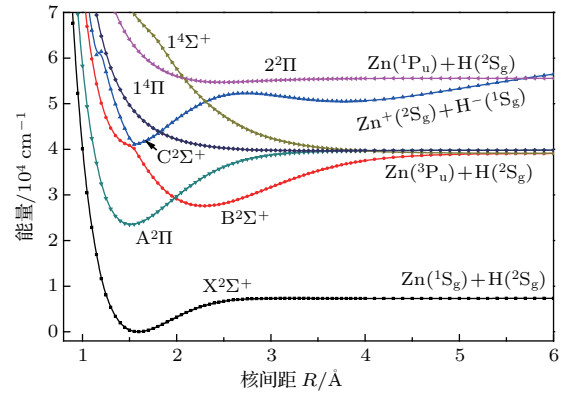


图1 (网刊彩色) ZnH分子的 Λ -S态势能曲线
Fig. 1. (color online) Potential energy curves of the Λ -S states of ZnH.

表1 ZnH分子 Λ -S态的光谱常数
Table 1. Spectroscopic constants of the Λ -S states of ZnH.

Λ -S态		T_e/eV	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$R_e/\text{Å}$	D_e/eV	R_e 附近的组态权重/%
$\text{X}^2\Sigma^+$	本文	0	1600	51.11	6.7026	1.5926	0.91	$7\sigma^2 8\sigma^\alpha$ (87.6)
	CI ^[16]	0	1647			1.607	0.82	
	SDCI ^[14,15]		1767			1.587	0.98	
	CPF ^[14,15]		1667			1.609	0.98	
	MCPF ^[14,15]		1673			1.608	0.97	
	RCCSD(T) ^[17]					1.588	0.92	
	MRCI+Q ^[4]		1621	53.8		1.5859	0.94	
	B3 LYP ^[18]		1513	55.63	6.4912	1.6231	0.99	
	实验 ^[3]		1608	55.14	6.6794	1.595	0.95	
实验 ^[11]				6.691332	1.593478			
$\text{A}^2\Pi$	本文	2.91	1903	40.57	7.4129	1.514	2.02	$7\sigma^2 4\pi^\alpha$ (88.5)
	CI ^[16]	2.88	1875			1.521	1.98	
	MRCI+Q ^[4]	2.89	1907	40		1.509	2.04	
	实验 ^[3]	2.90	1910	40.8	7.4332	1.512	2.10	
$\text{B}^2\Sigma^+$	本文	3.42	1006	16.62	3.2323	2.293	1.42	$7\sigma^\alpha 8\sigma^2$ (60.1) $7\sigma^2 9\sigma^\alpha$ (13.7)
	CI ^[16]	3.35	1046			2.274	1.48	
	MRCI+Q ^[4]	3.47	1029	16.5		2.273	1.44	
实验 ^[3]	3.42	1021	16.5	3.288	2.273	1.52		
$\text{C}^2\Sigma^+$ (内)	本文	5.08	2194	114.35	6.7812	1.564	1.92	$7\sigma^2 9\sigma^\alpha$ (41.5) $7\sigma^\alpha 8\sigma^2$ (42.6)
	CI ^[16]	5.01	1825			1.525		
	实验 ^[3]	5.09	1824	48	7.23	1.533		
$\text{C}^2\Sigma^+$ (外)	本文	6.26	406	0.47	1.1913	3.774	1.92	$7\sigma^\alpha 8\sigma^2$ (35.5) $7\sigma^2 8\sigma^\alpha$ (14.2) $8\sigma^2 9\sigma^\alpha$ (13.9)
$2^2\Pi$	本文	6.78	501	68.99	2.8183	2.488	0.11	$7\sigma^2 9\sigma^\alpha$ (12.6) $7\sigma^\alpha 8\sigma^\alpha 4\pi^\beta$ (59) $7\sigma^\beta 8\sigma^\alpha 4\pi^\alpha$ (29)

基态 $X^2\Sigma^+$ 的平衡核间距 R_e 为 1.5926 Å, 平衡位置的主要电子组态为 $7\sigma^2 8\sigma^\alpha$, 其中 7σ 和 8σ 分子轨道主要由 Zn 的 $4s$ 与 H 的 $1s$ 原子轨道线性组合而成, 具有明显的共价键性质, 与之前的实验预测相一致 [5]; 9σ , 10σ 分子轨道分别主要对应于 Zn 的 $5s$, $4p_z$ 原子轨道. 该电子态的光谱常数与之前的实验值相符合 [3]; B_e 和 R_e 与最新的实验值差值 [11] 仅为 0.0113 cm^{-1} 和 0.0009 Å . 基态的离解能 D_e 为 0.91 eV , 与实验值 (0.95 ± 0.02) eV [16] 和最新的高精度理论值 0.92 eV [17] 接近. 第二解离限对应 4 个电子态 $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $1^4\Pi$ 和 $1^4\Sigma^+$, 在我们计算的最大核间距 6 Å 处, 这些电子态在几十到几百 cm^{-1} 误差范围内简并. 此种在较大原子间距处不严格的简并可能是由于描述不同多重度的电子态所用的组态函数数目不同所致, 这也是采用固定活性空间的截断的组态相互作用方法的一个不足. 在平衡核间距附近, 第一激发态 $A^2\Pi$ 的主要组态为 $7\sigma^2 4\pi^\alpha$, 主要对应于 Zn 的 $4s\sigma \rightarrow 4p\pi$ 的单电子跃迁, 与基态类似, 该电子态也显示出较强的共价键特征. $A^2\Pi$ 态的光谱常数 T_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 R_e 分别为 2.91 eV , 1903 cm^{-1} , 40.57 cm^{-1} 和 1.514 Å , 与实验值 [3] 2.90 eV , 1910 cm^{-1} , 40.8 cm^{-1} 和 1.512 Å 和最新的理论值 [4] 2.89 eV , 1907 cm^{-1} , 40 cm^{-1} , 1.509 Å 均符合得很好. 与基态相比, $A^2\Pi$ 态存在较深的势阱, 本文理论计算的离解能为 2.02 eV , 与最近的理论值 [4] 2.04 eV 接近, 与实验值 [3] 的偏差为 0.08 eV . $A^2\Pi$ 态与第二激发态 $B^2\Sigma^+$ 在核间距 $R=2.0 \text{ Å}$ 附近相交, 这与之前的理论预测 [4] 1.98 Å 符合, 考虑自旋-轨道耦合作用后, $\Omega = 1/2$ 成分会形成避免交叉, 这将在后面详细讨论. $B^2\Sigma^+$ 态的主要电子组态为 $7\sigma^\alpha 8\sigma^2$, 对应 $7\sigma \rightarrow 8\sigma$ 的单电子跃迁, 它的离解能比 $A^2\Pi$ 的小 0.6 eV , 为 1.42 eV , 与最新的理论值 [4] 1.44 eV 十分接近, 比实验值 [3] 1.52 eV 低了 0.1 eV . 在 $R = 1.55 \text{ Å}$ 附近, $B^2\Sigma^+$ 与 $C^2\Sigma^+$ 形成避免交叉, 在此区域离子键与共价键共存, 并将导致它们电子组态的变化. 如图 2 所示: 在 $R < 1.55 \text{ Å}$ 处, $B^2\Sigma^+$ 和 $C^2\Sigma^+$ 的主要组态分别为 $7\sigma^2 9\sigma^\alpha$ 和 $7\sigma^\alpha 8\sigma^2$; 在 $R = 1.55 \text{ Å}$ 附近, 这两个电子态的组态成分急剧变化并互换, 主要组态变为 $7\sigma^\alpha 8\sigma^2$ 和 $7\sigma^2 9\sigma^\alpha$. $C^2\Sigma^+$ 是具有双势阱的电子态, 绝热地关联于离子对解离限 $\text{Zn}^+(^2S_g) + \text{H}^-(^1S_g)$, 这可以从后面的偶极矩讨论部分得证; 它的主

要组态为 $7\sigma^2 9\sigma^\alpha$ 和 $7\sigma^\alpha 8\sigma^2$, 对应于 $8\sigma \rightarrow 9\sigma$ 和 $7\sigma \rightarrow 8\sigma$ 的单电子跃迁的组合, $C^2\Sigma^+$ 态 T_e 的理论计算值为 5.08 eV , 与实验值 [3] 的差值仅为 0.01 eV , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 与实验值 [3] 有较大的偏差, 这可能由于它与 $B^2\Sigma^+$ 在 $R = 1.55 \text{ Å}$ 处的非绝热耦合引起的. $C^2\Sigma^+$ 态右侧势阱的光谱参数尚无理论和实验报道, 本文结果可为后续研究提供参考. 在 $R = 1.85$ 和 2.30 Å 附近, 它和排斥态 $1^4\Pi$ 和 $1^4\Sigma^+$ 分别交叉, 考虑自旋-轨道相互作用后, 在交叉点附近的这些 Λ -S 态耦合后的 Ω 态会发生避免交叉现象, 这将在以下两小节详细讨论. $2^2\Pi$ 态的光谱常数和离解能 D_e 尚无实验和理论值报道, 本文的计算结果可以为后续的研究提供参考.

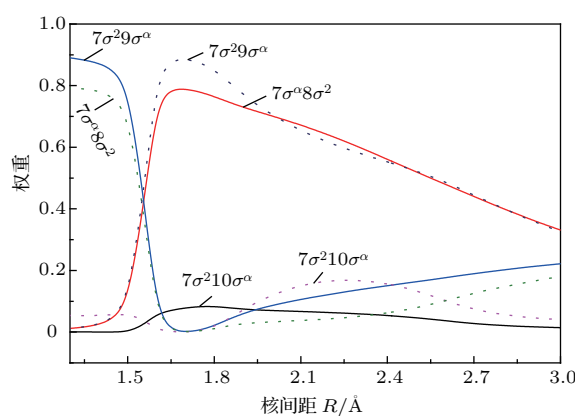


图 2 (网刊彩色) $B^2\Sigma^+$ (实线) 和 $C^2\Sigma^+$ (点线) 组态成分随分子间距离的变化

Fig. 2. (color online) The R -dependent weights of the dominated electronic configurations of $B^2\Sigma^+$ (solid lines) and $C^2\Sigma^+$ (dot lines).

由于偶极矩反映了分子的成键性质, 本文对 ZnH 分子的 7 个 Λ -S 态的电偶极矩进行了理论计算, 它们随分子核间距 R 变化的曲线如图 3 所示. 从图 3 可以看出: 在核间距较大 (如 $R = 6.0 \text{ Å}$) 时, $C^2\Sigma^+$ 的偶极矩很大 (20 Debye), 表明分子具有离子特性, 正如上文所述, 其对应的离解限为离子对; 其他电子态的偶极矩趋向于零, 表明对应的离解限为中性原子. 实验表明, 与 ZnF 分子的离子键情况不同, ZnH 分子基态 $X^2\Sigma^+$ 在平衡位置时具有共价键特点 [5]. 本文 $X^2\Sigma^+$ 的偶极矩在平衡位置时的大小为 0.06 Debye , 与理论值 [4] 0.04 接近, 表明该电子态具有共价键特点. 在核间距 $R = 1.55 \text{ Å}$ 附近, 如上文和图 1 所示, 具有相同对称性的 $B^2\Sigma^+$ 和 $C^2\Sigma^+$ 存在避免交叉, 这也导致了它们的偶极矩极性反转.

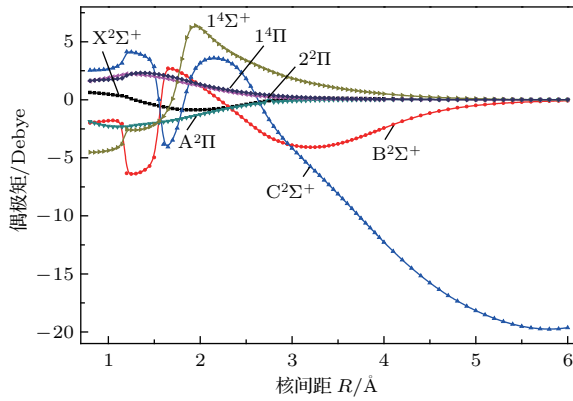


图3 (网刊彩色) Λ -S 态的偶极矩曲线
Fig. 3. (color online) Dipole moments curves of the Λ -S states.

3.2 Ω 态势能曲线和光谱常数

考虑自旋-轨道耦合作用后, 一个多重的 Λ -S 态会分裂成多个 Ω 态, $\text{Zn}(^3\text{P}_u) + \text{H}(^2\text{S}_g)$ 会劈裂为三条离解限 $\text{Zn}(^3\text{P}_0) + \text{H}(^2\text{S}_{1/2})$, $\text{Zn}(^3\text{P}_1) + \text{H}(^2\text{S}_{1/2})$ 和 $\text{Zn}(^3\text{P}_2) + \text{H}(^2\text{S}_{1/2})$; 其他三条离解限对应的是 Zn 和 H 的单态, 不发生劈裂. $\text{Zn}(^3\text{P}_u) + \text{H}(^2\text{S}_g)$ 劈裂的三条离解限的激发能计算值分别为 32605, 32495 和 32305 cm^{-1} , 与 Zn 原子的 $^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1$ 和 $^3\text{P}_0$ 的实验值^[32] 32890, 32501 和 32311 cm^{-1} 接近, 偏

差分别为 0.9%, 0.02% 和 0.02%.

考虑自旋-轨道耦合后, 原先的 7 个 Λ -S 态会劈裂成 13 个 Ω 态, 其势能曲线绘于图 4, 其中包含 8 个 $\Omega = 1/2$ (图 4(a)), 4 个 $\Omega = 3/2$ (图 4(b)) 和 1 个 $\Omega = 5/2$ (图 4(c)). 能量较低的 4 个 Ω 束缚态的光谱常数见表 2. 在 Franck-Condon 区域, 基态 $\text{X}^2\Sigma_{1/2}^+$ 的组态成分几乎完全由 $\text{X}^2\Sigma^+$ 构成, 因此, 它的光谱常数与 Λ -S 态的几乎相同. 考虑自旋-轨道耦合后, 第一激发态 $\text{A}^2\Pi$ 态会分裂成 $\text{A}^2\Pi_{1/2}$ 和 $\text{A}^2\Pi_{3/2}$, 在平衡位置它们的能量劈裂值约为 300 cm^{-1} . $\text{A}^2\Pi_{1/2}$ 和 $\text{A}^2\Pi_{3/2}$ 的离解能 D_e 分别为 1.94 和 1.97 eV, 比 Λ -S 态 $\text{A}^2\Pi$ 的值分别低约 0.08 和 0.05 eV. 从图 1 可以看出, 第一激发态 $\text{A}^2\Pi$ 和第二激发态 $\text{B}^2\Sigma^+$ 的势能曲线在 $R = 2 \text{ \AA}$ 附近相交, 由于它们都含有 $\Omega = 1/2$ 的成分, 因此, 考虑自旋-轨道耦合后必然存在避免交叉. 由于这两个态都被束缚在深势阱中, 因此两者之间的相互作用不能够导致预解离的发生, 但可能表现为光谱带上的扰动. 第三激发态 $\text{C}^2\Sigma^+$ 在 $R = 1.85$ 和 2.3 \AA 附近分别与两个排斥态 $1^4\Sigma^+$ 和 $1^4\Pi$ 相交, 在交叉点附近, 束缚态与排斥态之间的自旋-轨道相互作用, 可能会打开预解离通道.

表 2 ZnH 分子较低 Ω 态的光谱常数
Table 2. Spectroscopic constants of the low-lying Ω states of ZnH.

Ω 态		T_e/eV	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$R_e/\text{\AA}$	D_e/eV
$\text{X}^2\Sigma_{1/2}^+$	本文	0	1600	51.05	6.7030	1.5926	0.91
	理论 ^[16]	0	1680			1.6050	
	实验 ^[3]		1608	55.14	6.6794	1.5949	0.95
$\text{A}^2\Pi_{1/2}$	本文	2.90	1911	44.1	7.4179	1.5135	1.94
	理论 ^[16]	2.86	1917			1.522	
	实验 ^[3]	2.90	1910	40.8	7.4332	1.5119	
$\text{A}^2\Pi_{3/2}$	本文	2.93	1902	40.5	7.4096	1.5141	1.97
	理论 ^[16]	2.90	1805			1.523	
	实验 ^[3]	2.90	1910	40.8	7.4332	1.5119	
$\text{B}^2\Sigma_{1/2}^+$	本文	3.42	1170	17.2	3.227	2.292	1.42
	理论 ^[16]	3.34	1053			2.284	
	实验 ^[3]	3.42	1021	16.5	3.288	2.273	

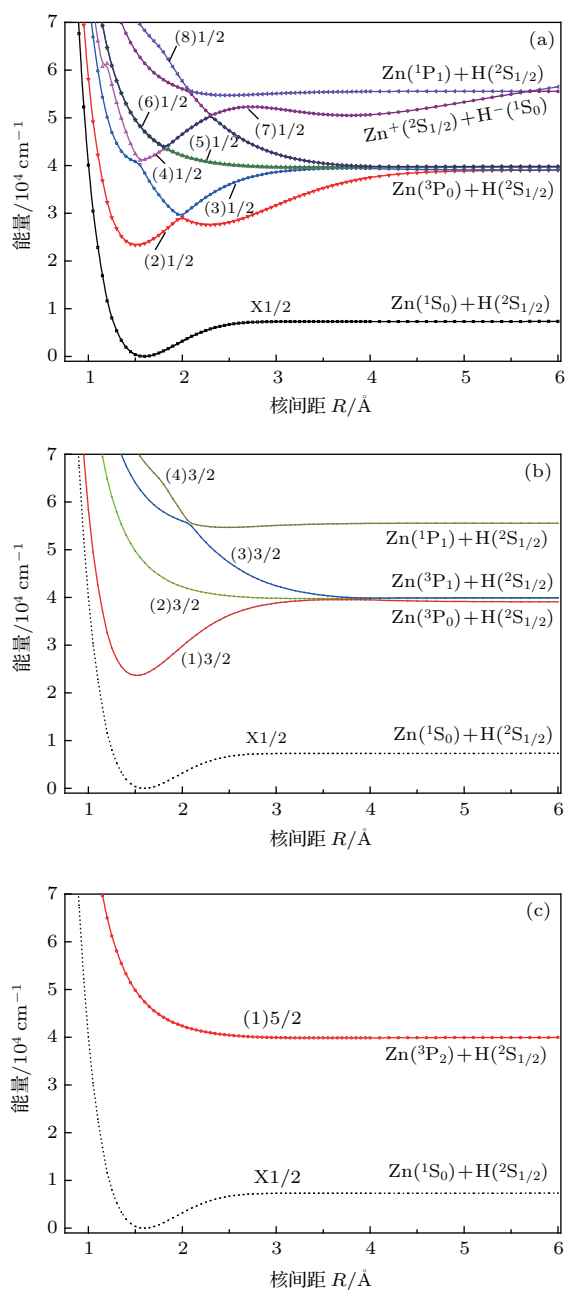


图4 (网刊彩色) Ω 态的势能曲线 (a) $\Omega = 1/2$; (b) $\Omega = 3/2$; (c) $\Omega = 5/2$

Fig. 4. (color online) Potential energy curves of the Ω states: (a) $\Omega = 1/2$; (b) $\Omega = 3/2$; (c) $\Omega = 5/2$.

由于具有相同对称性的 Ω 态会发生避免交叉现象, 将会使势能曲线更加复杂, 本文在特定的避免交叉区域 $R = 1.75\text{--}2.05 \text{ \AA}$, 给出了较低 Ω 态的主要 Λ -S态组成百分比, 见表3. 从表3可以看出: 在避免交叉点 $R = 2 \text{ \AA}$ 附近, (2)1/2的主要 Λ -S态组分从 $R = 1.95 \text{ \AA}$ 时的 $1^2\Pi$ (99.2%)急剧变化为 $R = 2.0 \text{ \AA}$ 时的 $2^2\Sigma^+$ (95.3%), 与之对应的是(3)1/2的主要组分从 $R = 1.95 \text{ \AA}$ 时的 $2^2\Sigma^+$ (99.2%)急剧变化为 $R = 2.0 \text{ \AA}$ 时的 $1^2\Pi$ (95.3%);

在避免交叉点 $R = 1.85 \text{ \AA}$ 附近, (4)1/2的主要 Λ -S态组分从 $R = 1.8 \text{ \AA}$ 时的 $3^2\Sigma^+$ (99.8%)急剧变化为 $R = 1.85 \text{ \AA}$ 时的 $1^4\Pi$ (99.9%). 上述对 Ω 态的波函数的细致分析, 有助于进一步理解 Ω 态之间的跃迁性质.

表3 ZnH分子较低 Ω 态在不同键长处组成的成分

Table 3. Composition of the low-lying Ω states of ZnH at some selected bond lengths.

Ω 态	$R/\text{\AA}$	$1^2\Sigma^+$	$2^2\Sigma^+$	$3^2\Sigma^+$	$1^2\Pi$	$1^4\Pi$
(1)1/2	1.75	100				
	1.8	100				
	1.85	100				
	1.9	100				
	1.95	100				
	2.05	100				
(2)1/2	1.75				100	
	1.8				99.9	
	1.85				99.9	
	1.9				99.9	
	1.95				99.2	
	2.05		95.3		4.7	
(1)3/2	1.75					100
	1.8					100
	1.85					100
	1.9					100
	1.95					100
	2.05		99.6		0.4	
(3)1/2	1.75		99.9			
	1.8		99.9			
	1.85		99.9			
	1.9		99.9			
	1.95		99.2		0.8	
	2.05		4.7		95.3	
(4)1/2	1.75			100		0
	1.8			99.8		0.2
	1.85					99.9
	1.9					100
	1.95					100
	2.05					100

3.3 跃迁偶极矩和辐射寿命

图5给出了ZnH分子的激发态相对于基态的跃迁偶极矩(TDM)随核间距的变化. 为了清晰地显示TDM的变化规律, $\Omega = 1/2$ 和 $\Omega = 3/2$ 到

基态的跃迁偶极矩分别在图 5(a) 和图 5(b) 显示。图 5(a) 中的 (2)1/2—X1/2 和 (3)1/2—X1/2 的跃迁主要来自于 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ 的贡献, 而 (4)1/2—X1/2, (6)1/2—X1/2, (7)1/2—X1/2 和 (8)1/2—X1/2 的跃迁主要来自于 $C^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$, $1^4\Pi-X^2\Sigma^+$, $2^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 和 $1^4\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ 的贡献。图 5(b) 中, (1)3/2—X1/2 的跃迁偶极矩主要源于 $A^2\Pi_{3/2}-X^2\Sigma_{1/2}^+$ 。由于 $A^2\Pi_{3/2}$ 和 $B^2\Sigma_{1/2}^+$ 没有相同的 Ω 分量, 它们位于 $R = 2.0 \text{ \AA}$ 附近的势能曲线交叉对 (1)3/2—X1/2 的跃迁偶极矩没有影响, 因此, 它的跃迁偶极矩曲线

未受到明显的组态混合的影响, 无突变行为。(4)3/2—X1/2 和 (3)3/2—X1/2 跃迁主要分别来源于 $4\Sigma_{3/2}^+-X^2\Sigma_{1/2}^+$ 和 $2^2\Pi_{3/2}-X^2\Sigma_{1/2}^+$ 跃迁。(3)3/2 和 (4)3/2 态在 $R = 2.0 \text{ \AA}$ 附近形成了一个避免交叉点, 二者在该交叉点附近主要的 Λ -S 成分互换, 因此 (4)3/2—X1/2 和 (3)3/2—X1/2 的跃迁偶极矩曲线在该交叉点存在突变。应用数值方法求解 Schrödinger 方程, 我们给出了 (2)1/2—X1/2, (3)1/2—X1/2, (4)1/2—X1/2 和 (1)3/2—X1/2 跃迁的 Franck-Condon 因子, 相关结果列于表 4。

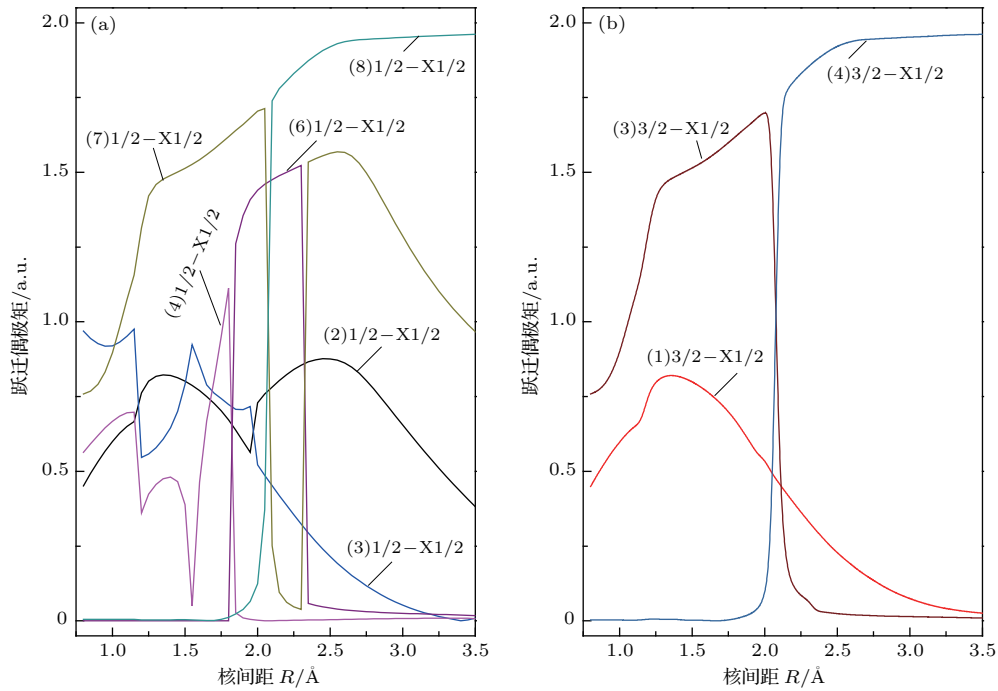


图 5 (网刊彩色) 跃迁偶极矩曲线 (a) $\Omega = 1/2-X1/2$; (b) $\Omega = 3/2-X1/2$

Fig. 5. (color online) Transition dipole moments as a function of bond length: (a) $\Omega = 1/2-X1/2$; (b) $\Omega = 3/2-X1/2$.

表 4 说明 (2)1/2—X1/2, (3)1/2—X1/2, (4)1/2—X1/2 和 (1)3/2—X1/2 跃迁的 Franck-Condon 因子
Table 4. Franck-Condon factors for (2)1/2—X1/2, (3)1/2—X1/2, (4)1/2—X1/2 and (1)3/2—X1/2.

		$v'' = 0$	1	2	3	4
(2)1/2—X1/2	$v' = 0$	0.836442	0.139635	0.020053	0.003068	0.000588
	$v' = 1$	0.155441	0.539170	0.227618	0.060272	0.012685
	$v' = 2$	0.008459	0.286924	0.352474	0.112427	0.207790
(3)1/2—X1/2	$v' = 0$	0.838753	0.138024	0.019461	0.003005	0.000555
	$v' = 1$	0.152177	0.541729	0.230917	0.056396	0.013136
	$v' = 2$	0.008837	0.286820	0.280347	0.260695	0.101746
(4)1/2—X1/2	$v' = 0$	0.981721	0.007357	0.005403	0.003869	0.001116
	$v' = 1$	0.007680	0.958245	0.011166	0.010577	0.008154
	$v' = 2$	0.007514	0.008458	0.922908	0.034386	0.005525
(1)3/2—X1/2	$v' = 0$	0.838753	0.138024	0.019461	0.003006	0.000555
	$v' = 1$	0.152177	0.541729	0.230917	0.056396	0.013136
	$v' = 2$	0.008837	0.286820	0.280347	0.260695	0.101746

基于束缚激发态和基态之间的 Franck-Condon 因子、TDM 和振动能级之间的能量差值 ΔE , 应用 (1) 式, 我们可以计算出束缚激发态某个振动能级的自发发射寿命 τ :

$$\tau = \left(\sum_{\nu''} A_{\nu',\nu''} \right)^{-1} = \left(\sum_{\nu''} 2.026 \times 10^{-6} (\Delta E)^3 (TDM)^2 q_{\nu',\nu''} \right)^{-1}, \quad (1)$$

(1) 式中能量差值 ΔE 的单位为 cm^{-1} ; TDM 的单位为 a.u.; 为振动态 v' 和 v'' 振动波函数的重叠积分, 即 Franck-Condon 因子; τ 的单位为 s. 应用 (1) 式, 我们计算得到了辐射跃迁 (2)1/2—X1/2, (3)1/2—X1/2, (4)1/2—X1/2 和 (1)3/2—X1/2 的最低三个振动能级的自发发射寿命, 并列于表 5 中. 由表 5 可知, (2)1/2 态的 $v' = 0$ 振动能级的辐射寿命为 60.3 ns, 介于实验值 47—77 ns 之间 [33—35]. 与 (2)1/2 态的情况类似, 在 (1)3/2 态中, $v' = 0$ 振动能级的辐射寿命为 59 ns, 也介于实验值 47—73 ns 之间 [33—35]. 另外两个态 (3)1/2 和 (4)1/2 的辐射寿命都在百纳秒量级.

表 5 说明 (2)1/2, (3)1/2, (4)1/2 和 (1)3/2 到 X1/2 跃迁的辐射寿命

Table 5. Radiative lifetimes of (2)1/2, (3)1/2, (4)1/2 and (1)3/2 to ground X1/2 state.

跃迁	Radiative lifetimes/ns			
	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	
(2)1/2—X1/2	本文	60.3	57.9	56.2
	实验 [33]	77±2		
	实验 [34]	74.5±2		
	实验 [35]	47±3		
(3)1/2—X1/2	139.5	134.1	130.5	
(4)1/2—X1/2	110.1	105.8	103.1	
(1)3/2—X1/2	本文	59.0	56.7	55.2
	实验 [33]	73±2		
	实验 [34]	74.5±2		
	实验 [35]	47±3		

4 结 论

本论文应用高精度的 MRCI 方法和全电子基组计算了 ZnH 分子的能量较低的 7 个 Λ -S 态的电子结构. 计算中还考虑了 Davidson 修正和 Zn 的

$3s^2 3p^6 3d^{10}$ 电子的关联效应; 通过计算 Douglas-Kroll-Hess 积分给出标量相对论效应对电子结构的影响; 进一步地, 借助避免交叉规则, 我们得到了该分子的 7 个 Λ -S 态的势能曲线. 为了提高计算结果的精确性, 通过计算全电子 Breit-Pauli 算符, 纳入了自旋-轨道耦合效应对电子态结构的影响, 给出了该分子 13 个 Ω 态的势能曲线. 基于计算的 Λ -S 态和 Ω 态的势能曲线, 应用数值积分方法拟合出了束缚态的光谱常数, 计算的束缚态的光谱常数与之前的实验和理论结果符合较好. 本文的计算结果表明 $C^2\Sigma^+$ 态为一个离子对态. 分析了 ZnH 分子 Λ -S 态和 Ω 态避免交叉点附近的电子波函数的成分变化, 并详细讨论了避免交叉现象对跃迁偶极矩的影响. 基于计算的光谱常数信息, 得到了束缚激发态 $v' = 0-2$ 振动能级的自发发射寿命.

参考文献

- [1] Li Y, Xi G 2005 *J. Hazard. Mater.* **127** 244
- [2] Peruzzini M, Poli R 2001 *Recent Advances in Hydride Chemistry* (Amsterdam: Elsevier) pp89-90
- [3] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold) pp678-679
- [4] Hayashi S, Léonard C, Chambaud G 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 14615
- [5] Bucchino M P, Ziurys L M 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 9732
- [6] Watson W W 1930 *Phys. Rev.* **36** 1134
- [7] Fujioaka Y, Tanaka Y 1937 *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Jpn.* **32** 143
- [8] Mrozowski S 1940 *Phys. Rev.* **58** 597
- [9] Khan M A 1962 *Proc. Phys. Soc.* **80** 599
- [10] Urban R, Magg U, Birk H, Jones H 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 14
- [11] Shayesteh A, Le Roy R J, Varberg T D, Bernath P F 2006 *J. Mol. Spectrosc.* **237** 87
- [12] Ishiguro E, Kobori M 1967 *J. Phys. Soc. Jpn.* **22** 263
- [13] Veseth L 1971 *J. Mol. Spectrosc.* **38** 228
- [14] Chong D P, Langhoff S R, Bauschlicher C W, Walch S P, Partridge H 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 2850
- [15] Chong D P, Langhoff S R 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 5606
- [16] Jamorski C, Dargelos A, Teichteil C, Daudey J P 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 917
- [17] Kerkinis I S K, Mavridis A, Karipidis P A 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 10899
- [18] Wang L, Liu Y R, Cao Y, Huang C J, Chen X H 2010 *J. At. Mol. Phys.* **27** 673 (in Chinese) [王玲, 刘议蓉, 曹勇, 黄昌军, 谌晓洪 2010 原子与分子物理学报 **27** 673]
- [19] 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]

- [20] Wang W B, Yu K, Zhang X M, Liu Y F 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 073302 (in Chinese) [王文宝, 于坤, 张晓美, 刘玉芳 2014 物理学报 **63** 073302]
- [21] Liang G Y 2016 *M. S. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [梁桂颖 2016 硕士学位论文(长春: 吉林大学)]
- [22] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, *et al.* 2010 *MOL-PRO, a Package of ab initio Programs* (version 2010.1)
- [23] Balabanov N B, Peterson K A 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 64107
- [24] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [25] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [26] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [27] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [28] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823
- [29] Winter N W, Pitzer R M 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 446
- [30] Tilson J L, Ermiler W C 2014 *Theor. Chem. Acc.* **133** 1564
- [31] Le Roy R J 2007 *LEVEL 8.0: a Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels* (Waterloo: University of Waterloo) Chemical Physics Research Report CP-663
- [32] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels* (Washington, DC: National Bureau of Standards Publications)
- [33] Kedzierski W, Supronowicz J, Atkinson J B, Krause L 1990 *Can. J. Phys.* **68** 526
- [34] Nedelec O, Dufayard J 1984 *Chem. Phys.* **84** 167
- [35] Dufayard J, Nedelec O 1977 *J. Phys. France* **38** 449

Theoretical study on the electronic structure and transition properties of excited state of ZnH molecule*

Zhao Shu-Tao^{1)2)†} Liang Gui-Ying²⁾ Li Rui³⁾ Li Qi-Nan³⁾ Zhang Zhi-Guo¹⁾ Yan Bing^{2)‡}

1) (School of Physics and Electronic Science, Fuyang Normal College, Fuyang 236037, China)

2) (Jilin Provincial Key Laboratory of Applied Atomic and Molecular Spectroscopy (Jilin University), Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

3) (Department of Physics, College of Science, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

(Received 7 December 2016; revised manuscript received 23 January 2017)

Abstract

The potential energy curves (PECs) associated with the lowest four dissociation limits, i.e., $\text{Zn}(^1\text{S}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$, $\text{Zn}(^3\text{P}_u) + \text{H}(^2\text{S}_g)$, $\text{Zn}^+(^2\text{S}_g) + \text{H}^-(^1\text{S}_g)$ and $\text{Zn}(^1\text{P}_u) + \text{H}(^2\text{S}_g)$, are calculated by using a high-level configuration interaction method. The Davidson correction, scalar relativistic effect and spin-orbit coupling effect are taken into account in calculation. On the basis of our calculated PECs of Λ -S and Ω states, the spectroscopic constants including T_e , ω_e , $\omega_e\chi_e$, B_e and R_e are evaluated by numerical solution of one-dimensional Schrödinger equation. The computed spectroscopic constants are reasonably consistent with previous experimental results. The dipole moment curves of the 7 Λ -S states are presented, and the influences of the variation of electronic configuration on the dipole moment and bonding property are discussed. The computational results reveal the ionic character of the $\text{C}^2\Sigma^+$ state. The variation of Λ -S component for Ω state near the avoided crossing point is illuminated, which is used to explain the change of transition dipole moment (TDM) around the avoided crossing point. Based on the TDMS, Franck-Condon factors and the transition energies, the radiative lifetimes of $v' = 0-2$ vibrational levels of (2)1/2, (3)1/2, (4)1/2 and (1)3/2 states are predicted, which accord well with the available experimental values.

Keywords: ZnH, multi-reference configuration interaction method, spectroscopic constant, radiative lifetime

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

DOI: 10.7498/aps.66.063103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11604052, 11404180, 11574114), the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 1608085QA19), the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province, China (Grant No. A2015010), the University Nursing Program for Young Scholars with Creative Talents in Heilongjiang Province, China (Grant No. 2015095), and the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant No. 20150101003JC).

† Corresponding author. E-mail: zhaoshutao2002@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn