

AsH⁺离子的电子结构和跃迁性质*

侯秋宇 关皓益 黄雨露 陈世林 杨明 万明杰†

(宜宾学院理学部, 宜宾 644007)

(2022 年 6 月 2 日收到; 2022 年 7 月 13 日收到修改稿)

采用多参考组态相互作用方法计算了 AsH⁺离子前 3 个离解极限所对应的 8 个电子态 ($X^2\Pi$, $a^4\Sigma^-$, $A^2\Sigma^-$, $b^4\Pi$, $B^2\Delta$, $C^2\Sigma^+$, $D^2\Pi$, $2^2\Sigma^+$) 的电子结构. As 原子选择了 aug-cc-pwCV5Z-PP 相对论赝势基组. 在计算中考虑了 Davidson 修正, 芯-价电子关联和自旋-轨道耦合效应. 拟合得到了所有态的光谱常数, 离解能越大的电子态, 其谐振频率越大, 平衡核间距越小. 考虑自旋-轨道耦合效应后, 由于避免交叉, $B^2\Delta_{3/2}$ 和 $B^2\Delta_{5/2}$ 变为双势阱结构. 最后预测了 $A^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$, $a^4\Sigma_{1/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ 和 $A^2\Sigma_{1/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ 跃迁的弗兰克-康登因子、自发辐射速率和自发辐射寿命, 计算结果表明 $a^4\Sigma_{1/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ 阻禁跃迁的强度很小. 本文的计算结果为以后 AsH⁺ 离子的光谱实验研究提供理论基础.

关键词: 自旋-轨道耦合效应, 光谱常数, 弗兰克-康登因子, 自发辐射寿命

PACS: 31.15.A-, 31.50.Df, 31.15.ag

DOI: 10.7498/aps.71.20221104

1 引言

砷氢化物在半导体制造业扮演着重要的角色, 为更好地得到其氢化物的性质, 可以研究其分子离子的电子结构. 1968 年, Dixon 等^[1]首次利用闪光光解 AsH₃, 观测到了 AsH₂ 在 4000—5000 Å 波长范围中的吸收光谱, 对应的跃迁为 $^2A_1 \rightarrow ^2B_1$. 1990 年, Arens 和 Richter^[2]观察到 AsH 由 $b^1\Sigma^+$ 到 $X^3\Sigma^-$ 态的跃迁, 并且测定了 $b^1\Sigma^+$ 态的光谱常数. 1996 年, Beutel 等^[3]通过观察 AsH 和 AsD 的 $a^1\Delta-X^3\Sigma^-$ 红外发射光谱, 确定了 $a^1\Delta$ 态精确的光谱常数. 1986 年, Pettersson 和 Langhoff^[4]计算了 AsH 分子基态的光谱常数和偶极矩, 预测出 AsH 氢化物在红外中具有很强的振动跃迁. 之后 Matsushita 等^[5]研究了关于 AsH 低激发态的势能曲线和辐射寿命. 1989 年, Balasubramanian 和 Nannegari^[6]采用二次组态相互作用方法计算了 AsH 分子 16 个

电子态的光谱常数和势能曲线, 其中 11 个态为束缚态. 2009 年, 施德恒等^[7]采用耦合簇单双激发方法计算了 AsH 分子势能曲线, 并拟合得到了束缚态的光谱常数和分子常数. 2022 年, 边文生等^[8]讨论了激光冷却 AsH, SbH 和 BiH 的可能性, 计算结果表明 AsH 和 SbH 是激光冷却的候选分子. 赵东风等^[9]利用光腔衰荡光谱技术观察 AsH₂ 自由基, 研究了在 $\tilde{A}^2A_1(000) - \tilde{X}^2B_1(000)$ 带的吸收光谱.

第五主族的氢化物正离子的势能曲线主要集中在 NH⁺和 PH⁺离子的研究上^[10–14]. 2008 年, 万明杰等^[10]采用多组态准简并微扰理论 (MCQDPT) 方法计算了 NH⁺离子的最低 4 个电子态的电子结构. 2015 年, 杨传路等^[11]采用多参考组态相互作用 (MRCI) 方法计算了 2 个最低的 $^2\Pi$ 和 $^2\Sigma^+$ 电子态的势能性质和跃迁性质, 并预测了 NH⁺离子是适合激光冷却的候选体系. 1981 年, Bruna 等^[12]采用 MRCI 方法计算了 PH⁺离子的势能曲线, 并拟合得到了 $X^2\Pi$, $^4\Sigma^-$ 和 $^2\Delta$ 态的光谱常数. 2008 年, Li 等^[13]

* 宜宾学院预研项目 (批准号: 2019YY06)、宜宾学院计算物理四川省高等学校重点实验室开放基金 (批准号: YBXYJSWL-ZD-2020-001) 和宜宾学院培育项目 (批准号: 2021PY71) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wanmingjie1983@sina.com

采用 MCQDPT 方法计算了 PH^+ 离子 $\text{X}^2\Pi$ 和 $\text{A}^2\Delta$ 态及其 $\text{X}^2\Pi_{1/2}$, $\text{X}^2\Pi_{3/2}$, $\text{A}^2\Delta_{3/2}$, $\text{A}^2\Delta_{5/2}$ 态的势能曲线和光谱常数. 2015 年, 闫冰等^[14] 采用 MRCI 方法计算了 PH^+ 离子的 8 个 Λ -S 态和 15 个 Ω 态的势能曲线. 计算了 $\text{A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi$ 和 $1^2\Sigma^- \rightarrow \text{X}^2\Pi$ 跃迁的弗兰克-康登因子, 并预测了 $\text{A}^2\Delta$ 和 $1^2\Sigma^-$ 激发态的自发辐射寿命. 国内也有很多学者研究了氢化物离子的电子结构, 如 AlH^+ , SeH^+ , SiH^+ 等体系^[15–17].

从以往的研究中可以看出, 目前只有关于 AsH 分子的光谱性质和跃迁性质的理论和实验研究. 本文拟在考虑自旋-轨道耦合 (SOC) 效应水平下研究 AsH^+ 离子的势能曲线、偶极矩和跃迁偶极矩, 并拟合得到各束缚态的光谱常数和跃迁性质.

2 计算细节和方法

采用 MOLPRO2010 程序^[18] 计算了 AsH^+ 离子的 8 个 Λ -S 态 ($\text{X}^2\Pi$, $\text{a}^4\Sigma^-$, $\text{A}^2\Sigma^-$, $\text{b}^4\Pi$, $\text{B}^2\Delta$, $\text{C}^2\Sigma^+$, $\text{D}^2\Pi$, $2^2\Sigma^+$) 的势能曲线. AsH^+ 离子具有 $C_{\infty V}$ 对称性, 由于程序的限制, 在计算中采用 C_{2V} 子群计算了 AsH^+ 离子的电子结构. C_{2V} 子群有 4 个不可约表示 (A_1 , B_1 , B_2 , A_2). 电子态与不可约表示有相应的对应关系: $\text{A}_1 \leftrightarrow \Sigma^+$, $\text{B}_1 + \text{B}_2 \leftrightarrow \Pi$, $\text{A}_1 + \text{A}_2 \leftrightarrow \Delta$, $\text{A}_2 \leftrightarrow \Sigma^-$. 对 H 原子选用了全电子 aug-cc-pV5Z 基组^[19], 对 As 原子选取了相对论赝势基组 aug-cc-pwCV5Z-PP^[20].

在计算中采用 Hartree-Fock 方法计算了 AsH^+ 离子的初始波函数; 然后采用完全活性空间自洽场方法 (CASSCF)^[21,22] 对 AsH^+ 离子的波函数进行优化. As 的 3s 轨道为冻结轨道, As 的 3p3d 轨道为双占据的闭壳层轨道, 5 个分子轨道 (3, 1, 1, 0) 作为活性空间, 即 As 的 4s4p 和 H 的 1s 轨道, 可以写为 CAS(5, 5). 接着以优化后的波函数为参考, 采用 MRCI 方法^[23,24], 考虑 Davidson 修正 (+Q)^[25] 计算了 8 个 Λ -S 态的能量本征值. 为提高计算的精度, As 的 3p3d 电子用于考虑芯-价电子 (CV) 关联效应, 即 21 个电子参与了电子相关能的计算. 最后在 MRCI+Q 水平下, 通过 Breit-Pauli 算符^[26] 来考虑 SOC 效应.

采用 LEVEL8.0 程序^[27] 通过求解径向薛定谔方程得到 AsH^+ 离子束缚态的平衡核间距 R_e 、谐振频率 ω_e 、非谐振频率 $\omega_e x_e$ 和离解能 D_e 以及 $\text{A}^2\Sigma^- \rightarrow \text{X}^2\Pi$, $\text{a}^4\Sigma_{1/2}^- \rightarrow \text{X}^2\Pi_{1/2}$ 和 $\text{A}^2\Sigma_{1/2}^- \rightarrow \text{X}^2\Pi_{1/2}$ 跃迁

的弗兰克-康登因子 ($f_{\nu'\nu''}$)、自发辐射速率 ($A_{\nu'\nu''}$) 和自发辐射寿命 (τ).

3 结果与讨论

3.1 Λ -S 态的势能曲线与光谱常数

计算了 AsH^+ 离子的最低的三个离解极限所对应的 8 个 Λ -S 态的势能曲线, 见图 1, 所计算的电子态均为束缚态. 其中 $\text{X}^2\Pi$, $\text{a}^4\Sigma^-$, $\text{A}^2\Sigma^-$ 和 $\text{b}^4\Pi$ 态对应最低离解极限 $\text{As}^+(^3\text{P}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$; $\text{B}^2\Delta$, $\text{C}^2\Sigma^+$ 和 $\text{D}^2\Pi$ 态对应第二离解极限 $\text{As}^+(^1\text{D}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$; $2^2\Sigma^+$ 态对应第三离解极限 $\text{As}^+(^1\text{S}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$. 从图 1 可以看出, 三个离解极限均为 $\text{As}^+ + \text{H}$, 见表 1. 离解极限之间的相对能量与实验值符合较好^[28].

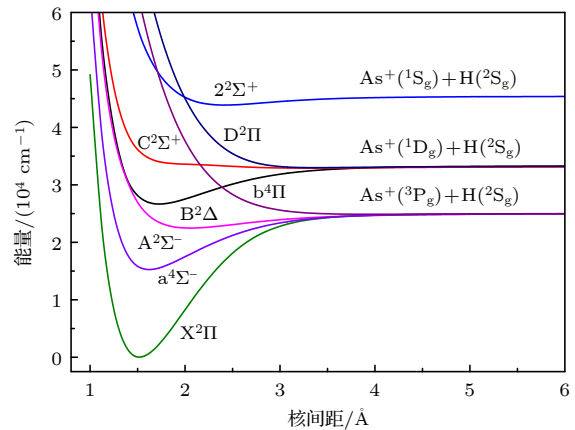


图 1 AsH^+ 离子 $\text{X}^2\Pi$, $\text{a}^4\Sigma^-$, $\text{A}^2\Sigma^-$, $\text{b}^4\Pi$, $\text{B}^2\Delta$, $\text{C}^2\Sigma^+$, $\text{D}^2\Pi$ 和 $2^2\Sigma^+$ 态的势能曲线

Fig. 1. Potential energy curves of the $\text{X}^2\Pi$, $\text{a}^4\Sigma^-$, $\text{A}^2\Sigma^-$, $\text{b}^4\Pi$, $\text{B}^2\Delta$, $\text{C}^2\Sigma^+$, $\text{D}^2\Pi$ and $2^2\Sigma^+$ states of AsH^+ cation.

表 1 AsH^+ 离子 Λ -S 态的离解关系

Table 1. Dissociation relationships of Λ -S states of AsH^+ .

原子态	Λ -S 态	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	
		本文工作	实验值 ^[28]
$\text{As}^+(^3\text{P}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$	$\text{X}^2\Pi$, $\text{a}^4\Sigma^-$, $\text{A}^2\Sigma^-$, $\text{b}^4\Pi$	0	0
$\text{As}^+(^1\text{D}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$	$\text{B}^2\Delta$, $\text{C}^2\Sigma^+$, $\text{D}^2\Pi$	8222.18	8752
$\text{As}^+(^1\text{S}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$	$2^2\Sigma^+$	20400.69	21252

所计算的 8 个 Λ -S 电子态的光谱常数列在表 2 中. 在计算的 8 个电子态中, 离解能 D_e 越深的电子态, 其谐振频率 ω_e 越大, 平衡核间距 R_e 越小. AsH^+ 离子的基态为 $\text{X}^2\Pi$, 其离解能 D_e 和谐振频率 ω_e 最大, 分别达到了 3.100 eV 和 2222.58 cm^{-1} , 可以看出基态具有很强的稳定性; 其平衡核间距 R_e 为

表 2 Λ -S 的光谱常数Table 2. Spectroscopic parameters of the Λ -S states.

Λ -S states	$R_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	D_e/eV	T_e/cm^{-1}
$X^2\Pi$	1.5131	2222.58	42.08	7.3632	3.100	0
$a^4\Sigma^-$	1.6211	1433.42	52.39	6.4528	1.208	15260.18
$A^2\Sigma^-$	2.0523	598.03	35.70	4.0257	0.313	22481.02
$b^4\Pi$	3.9651	111.89	27.81	1.1024	0.015	24885.54
$B^2\Delta$	1.7260	1139.52	49.11	5.6847	0.821	26654.73
$C^2\Sigma^+$	3.2885	140.54	22.86	1.6101	0.028	32911.82
$D^2\Pi$	3.3767	172.32	29.15	1.5005	0.035	32993.70
$2^2\Sigma^+$	2.4140	532.54	47.36	2.9263	0.188	43887.70

表 3 第五主族氢化物离子的光谱常数对比

Table 3. Comparison of the spectroscopy parameters of the V-group hydride cations.

分子离子	Λ -S态	$R_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	D_e/eV	T_e/cm^{-1}
NH^+	$X^2\Pi$	1.080 ^a	2810.6 ^a	4.40 ^a	0
	$a^4\Sigma^-$	$\sim 1.105^b$	$\sim 2520^b$	3.66 ^c	509 ^d
	$A^2\Sigma^-$	1.206 ^a	1578.2 ^a	1.76 ^a	22161.27 ^a
	$B^2\Delta$	1.161 ^a	2011.2 ^a	3.25 ^a	23331 ^a
PH^+	$X^2\Pi$	1.4226 ^e	2412.79 ^e	3.525 ^e	0
	$a^4\Sigma^-$	1.4816 ^e	1832.51 ^e	1.790 ^e	13998 ^e
	$A^2\Sigma^-$	1.7914 ^e	823.68 ^e	0.490 ^e	24476 ^e
	$B^2\Delta$	1.5454 ^e	1512.20 ^e	1.277 ^e	26322 ^e
AsH^+	$X^2\Pi$	1.5131 ^f	2222.58 ^f	3.100 ^f	0
	$a^4\Sigma^-$	1.6211 ^f	1433.42 ^f	1.208 ^f	15260.18 ^f
	$A^2\Sigma^-$	2.0523 ^f	598.03 ^f	0.313 ^f	22481.02 ^f
	$B^2\Delta$	1.7260 ^f	1139.52 ^f	0.188 ^f	43887.70 ^f

注: ^a文献[10], ^b文献[29], ^c文献[30], ^d文献[31], ^e文献[14], ^f本文计算值.

1.5131 $\text{\AA}$, 在 R_e 处其主要电子组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\delta^4 1\pi^4 2\pi^4 3\pi_x^\alpha$, 占比达 91.59%. $a^4\Sigma^-$ 态为第一激发态, 其离解能为 1.208 eV, 也是一个比较强的束缚态; 其位于基态 15260.18 cm^{-1} 之上, 在 R_e 处的主要电子组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\delta_x^\alpha 1\delta_y^2 1\pi^4 2\pi^4 3\pi_x^\alpha 3\pi_y^\alpha$, 占比达 90.4%. $A^2\Sigma^-$ 态为二重态的第一个激发态, 和 PH^+ 离子一样, 其离解能比较小, 仅 0.313 eV; 其平衡核间距 R_e 为 2.0523 $\text{\AA}$, 在 R_e 处的主要电子组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\delta_x^\alpha 1\delta_y^2 1\pi^4 2\pi^4 3\pi_x^\alpha 3\pi_y^\beta$, 占比为 87.63%. $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^-$ 跃迁主要是由 $1\sigma \rightarrow 3\pi$ 的分子跃迁引起的. $b^4\Pi$, $C^2\Sigma^+$ 和 $D^2\Pi$ 态的平衡核间距明显比其他电子态要大很多, 并且离解能均小于 0.05 eV 以及谐振频率都在 100—200 cm^{-1} , 可以看出这三个态都是弱束缚态. 其中 $b^4\Pi$ 与 $2^2\Sigma^+$, $C^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Delta$ 态的曲线分别在约 1.70,

2.15 和 2.40 $\text{\AA}$ 处相交, $D^2\Pi$ 与 $2^2\Sigma^+$ 态的曲线在约 2.00 $\text{\AA}$ 处相交, 这也导致了考虑 SOC 效应时, AsH^+ 离子的势能曲线很复杂.

到目前为止, 还缺少有关 AsH^+ 离子的势能曲线和光谱常数的研究. 本文对比了同主族体系的实验值与理论值 [10,14,29–31], 见表 3. 从表 3 可以看出, 一方面, NH^+ , PH^+ 和 AsH^+ 离子低电子态的能级顺序都是 $X^2\Pi$, $a^4\Sigma^-$, $A^2\Sigma^-$ 和 $B^2\Delta$. NH^+ 离子 $a^4\Sigma^-$ 到 $X^2\Pi$ 态的垂直跃迁能非常小 [31], 仅有 509 cm^{-1} , 而 AsH^+ 离子与 PH^+ 离子类似, 其垂直跃迁能均超过了 10000 cm^{-1} ; 另一方面, 随着 M 原子的核电荷数增加, $M\text{H}^+$ 离子的平衡核间距增大, 四个电子态的谐振频率 ω_e 和离解能 D_e 减小. 同时, 由于 AsH^+ 离子和 GeH 和 SnH 分子为等价电子体系, 三个体系的最低 4 个电子态的能级顺序也是相同的 [32,33].

3.2 Ω 态的势能曲线与光谱常数

自旋-轨道耦合 (SO) 矩阵元的大小可以判断 SOC 相互作用的强弱. 激发态与基态之间的 SO 矩阵元随核间距变化的曲线绘制在图 2 中,

$$SO_1 = -i \langle X^2\Pi_x | \hat{H}_{SO}^{BP} | A^2\Sigma^- \rangle$$

$$SO_2 = -i \langle X^2\Pi_x | \hat{H}_{SO}^{BP} | B^2\Delta \rangle$$

$$SO_3 = \langle X^2\Pi_x | \hat{H}_{SO}^{BP} | C^2\Sigma^+ \rangle$$

$$SO_4 = \langle X^2\Pi_x | \hat{H}_{SO}^{BP} | 2^2\Sigma^+ \rangle$$

$$SO_5 = -i \langle X^2\Pi_x | \hat{H}_{SO}^{BP} | X^2\Pi_y \rangle$$

$$SO_6 = -i \langle X^2\Pi_x | \hat{H}_{SO}^{BP} | D^2\Pi_y \rangle$$

$$SO_7 = -i \langle X^2\Pi_x | \hat{H}_{SO}^{BP} | a^4\Sigma^- \rangle$$

$$SO_8 = -i \langle B^2\Delta_x | \hat{H}_{SO}^{BP} | B^2\Delta_y \rangle,$$

其中 $\langle A | \hat{H}_{SO}^{BP} | B \rangle$ 表示 A 和 B 态之间的 SO 矩阵元. 基态 $X^2\Pi$ 两个分量之间的 SO 矩阵元在平衡核间距附近达到了近 800 cm^{-1} . $X^2\Pi$ 与 $a^4\Sigma^-$ 态之间的 SO 矩阵元在平衡核间距附近超过 600 cm^{-1} . 其他 6 个的矩阵元在平衡核间距附近都超过了 200 cm^{-1} , 远远大于 PH^+ 离子的 SO 矩阵元 [14]. 说明了 SOC 效应对 AsH^+ 离子的影响更大. 值得注意的是, 计算得到 $B^2\Delta$ 的两个分量之间的 SO 矩阵元几乎为零. 在计算其光谱和跃迁性质时需要考虑 SOC 效应.

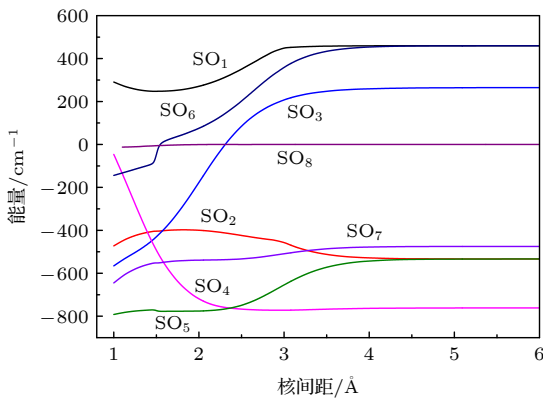


图 2 电子态之间的自旋-轨道矩阵元.

Fig. 2. Spin-orbit matrix elements of the AsH^+ anion.

在考虑 SOC 效应下计算了 AsH^+ 离子的电子结构. As^+ 离子的 $3P$ 原子态分裂为 $3P_{0,1,2}$. 故 AsH^+ 离子的离解极限增加至 5 个, 相应的 8 个 Λ -S 态分裂为 15 个 Ω 态, 包括 8 个 $1/2$ 态, 5 个 $3/2$ 态和 2 个 $5/2$ 态. 基态的 $1/2$ 分量对应第一离解极限

$As^+(^3P_0) + H(^2S_{1/2})$, 第二离解极限对应基态的 $3/2$ 分量和 $a^4\Sigma^-$ 态与 $A^2\Sigma^-$ 态的 $1/2$ 分量, 第三离解极限对应 $a^4\Sigma^-$ 态与 $B^2\Delta$ 态的 $3/2$ 分量, $B^2\Delta$ 态的 $5/2$ 分量和 $C^2\Sigma^+$ 与 $2^2\Sigma^+$ 态的 $1/2$ 分量. 所对应的分子态与离解极限之间的能量差都列于表 4 中. 15 个 Ω 态的势能曲线绘制于图 3 中. 部分 Ω 态的光谱常数列于表 5 中.

表 4 AsH^+ 离子 Ω 态的离解关系

Table 4. Dissociation relationships of Ω states of AsH^+ .

原子态	Ω 态	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	
		本文工作	实验值 [28]
$As^+(^3P_0) + H(^2S_{1/2})$	$1/2$	0	0
$As^+(^3P_1) + H(^2S_{1/2})$	$3/2, 1/2, 1/2$	1090.35	1061
$As^+(^3P_2) + H(^2S_{1/2})$	$5/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2$	2721.66	2540
$As^+(^1D_2) + H(^2S_{1/2})$	$5/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2$	11252.94	10093
$As^+(^1S_0) + H(^2S_{1/2})$	$1/2$	24909.88	22593

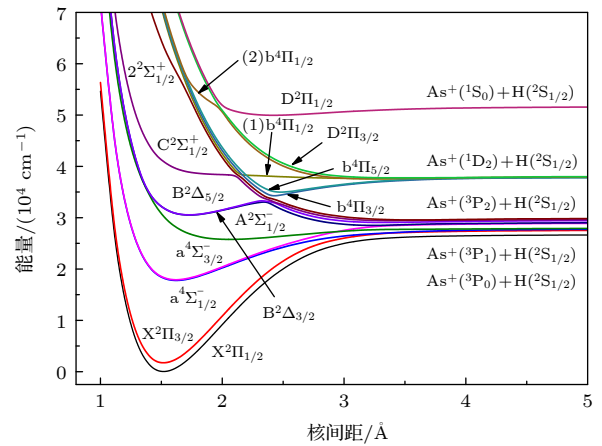


图 3 Ω 态的势能曲线

Fig. 3. Potential energy curves of the Ω states of AsH^+ cation.

基态 $X^2\Pi$ 分裂为 $X^2\Pi_{1/2}$ 和 $X^2\Pi_{3/2}$ 态, 其中 $X^2\Pi_{1/2}$ 态的能量最低. 对比分裂前后, 离解能 D_e 有较大变化, 分别增加 0.214 eV 和 0.116 eV . $X^2\Pi$ 和 $a^4\Sigma^-$ 态的分裂常数分别达到了 1696.92 cm^{-1} 和 132.89 cm^{-1} , 而 PH^+ 两个态的分裂常数分别只有 294 cm^{-1} 和 4 cm^{-1} [14], 说明了 SOC 效应对 AsH^+ 离子的光谱常数影响很大. 而 $B^2\Delta$ 态第一势阱的分裂常数仅为 35.67 cm^{-1} , 原因是 $B^2\Delta$ 态两分量之间的 SO 矩阵元几乎为零, 所以 $B^2\Delta$ 态的分裂不明显. 由于 Λ -S 态的势能曲线有很多相交现象,

表 5 Ω 的光谱常数
Table 5. Spectroscopic parameters of the Ω states.

Ω states		R_e / Å	ω_e / cm ⁻¹	$\omega_e x_e$ / cm ⁻¹	B_e / cm ⁻¹	D_e / eV	T_e / cm ⁻¹
X ² Π _{1/2}		1.5146	2339.14	41.99	7.3592	3.314	0
X ² Π _{3/2}		1.5121	2344.11	42.99	7.3647	3.216	1696.92
a ⁴ Σ _{1/2} ⁻		1.6222	1535.88	58.51	6.4447	1.248	17777.19
a ⁴ Σ _{3/2} ⁻		1.6210	1688.21	69.69	6.4554	1.249	17910.08
A ² Σ _{1/2} ⁻		2.0581	685.64	35.99	3.9976	0.400	25773.03
B ² Δ _{3/2}	第一势阱	1.7285	1175.34	58.14	5.6857	0.321	30513.22
	第二势阱	3.2405	333.26	49.99	1.7215	0.076	28497.77
B ² Δ _{5/2}	第一势阱	1.7259	1186.52	51.97	5.6923	0.356	30548.89
	第二势阱	3.3318	283.60	49.29	1.5654	0.055	29071.95

考虑 SOC 效应后, 当两个态的总角动量 J 相同时, 自旋无关水平下曲线相交的两个态出现避免相交的情况. 所以在 $30000\text{--}40000\text{ cm}^{-1}$ 能区, 曲线出现了很多的避免交叉的现象, 从而导致了部分电子态存在双势阱结构, 如 $B^2\Delta_{3/2}$ 和 $B^2\Delta_{5/2}$ 态均为双势阱结构, 两个态分别与 $b^4\Pi_{3/2}$ 和 $b^4\Pi_{5/2}$ 态在约 $2.36\text{ \AA}$ 处避免相交.

3.3 偶极矩、跃迁偶极矩、弗兰克-康登因子、自发辐射速率和自发辐射寿命

$X^2\Pi_{1/2}$, $X^2\Pi_{3/2}$, $a^4\Sigma_{1/2}^-$, $a^4\Sigma_{3/2}^-$, $A^2\Sigma_{1/2}^-$, $B^2\Delta_{3/2}$, $B^2\Delta_{5/2}$, $b^4\Pi_{3/2}$ 和 $b^4\Pi_{5/2}$ 态的偶极矩绘制在图 4 中。由于 AsH^+ 是正离子体系, 所以所有的电子态在核间距逐渐增大 ($> 4 \text{ \AA}$) 时, 偶极矩逐渐呈现增大的趋势。 $B^2\Delta_{3/2}$ 与 $b^4\Pi_{3/2}$, $B^2\Delta_{5/2}$ 与 $b^4\Pi_{5/2}$ 存在明显的避免相交现象。 $X^2\Pi_{1/2}$ 在平衡位置处的偶极矩为 -0.3295 a.u. , 比同电子体系 GeH 基态的偶极矩 (0.026 a.u.) 要大很多 [32]。可以说明离子体系的极性明显增强。

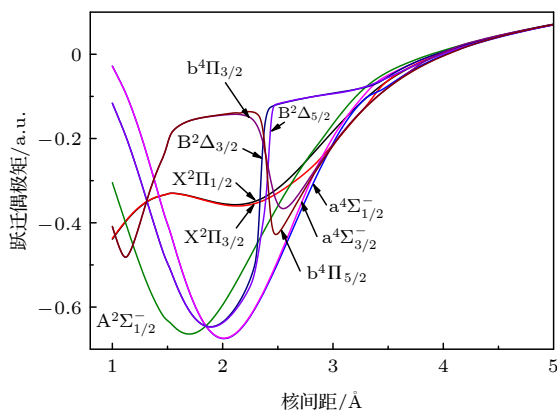


图 4 Ω 态的偶极矩

Fig. 4. Dipole moments of the Ω states of AsH^+ cation.

为了预测 AsH^+ 离子的跃迁性质, 计算了 $\text{A}^2\Sigma^- \rightarrow \text{X}^2\Pi$, $\text{X}^2\Pi_{3/2} \rightarrow \text{X}^2\Pi_{1/2}$, $\text{A}^2\Sigma^-_{1/2} \rightarrow \text{X}^2\Pi_{1/2}$ 跃迁和 $\text{a}^4\Sigma^-_{1/2} \rightarrow \text{X}^2\Pi_{1/2}$ 阻禁跃迁的跃迁偶极矩, 见图 5. 从图 5 可以看出, $\text{X}^2\Pi_{3/2} \rightarrow \text{X}^2\Pi_{1/2}$ 和 $\text{a}^4\Sigma^-_{1/2} \rightarrow \text{X}^2\Pi_{1/2}$ 跃迁的跃迁偶极矩都小于 0.05 a. u., 由于 $\text{X}^2\Pi_{3/2}$, $^4\Sigma^-_{1/2}$ 和 $\text{A}^2\Sigma^-_{1/2}$ 态来源于同一离解极限 $\text{As}^+(^3\text{P}_1) + \text{H}(^2\text{S}_{1/2})$, 所以当核间距增大时, 三个态到基态的跃迁偶极矩趋于同一极限. 基态来源于 $\text{As}^+(^3\text{P}_0) + \text{H}(^2\text{S}_{1/2})$, 而 As^+ 离子 $^3\text{P}_1$ 和 $^3\text{P}_0$ 同为其基态 ^3P 的分裂态, 可以看出 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_0$ 能级跃迁的跃迁偶极矩大约为零.

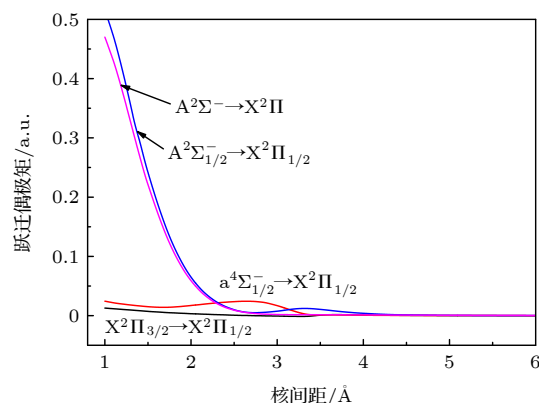


图 5 AsH^+ 离子的跃迁偶极矩

Fig. 5. Transition dipole moments of AsH^+ cation.

基于精确的势能曲线和跃迁偶极矩, 计算了 $A^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$, $a^4\Sigma_{1/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ 和 $A^2\Sigma_{1/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ 跃迁的跃迁性质, 限于篇幅, 各跃迁只列了 $\nu' = 0$ 前 6 个振动能级的弗兰克-康登因子、自发辐射速率和自发辐射寿命, 列于表 6 中. 由于 $a^4\Sigma_{1/2}^-$ 与 $X^2\Pi_{1/2}$ 态的平衡核间距更接近, 所以 $a^4\Sigma_{1/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ 跃迁的弗兰克-康登因子 f_{00} 比 $A^2\Sigma_{1/2}^- \rightarrow$

表 6 AsH⁺离子的弗兰克-康登因子(单位: s⁻¹)、总自发辐射速率和自发辐射寿命(单位: μs)Table 6. Franck-Condon Factors, spontaneous emission rates (unit of s⁻¹) and spontaneous radiative lifetimes τ (unit of μs) of the AsH⁺ cation.

跃迁	ν'	$\nu'' = 0$	$\nu'' = 1$	$\nu'' = 2$	$\nu'' = 3$	$\nu'' = 4$	$\nu'' = 5$	ΣA	$\tau = 1/\Sigma A$
$A^2\Sigma^- \leftrightarrow X^2\Pi$	0	0.0056	0.0280	0.0722	0.1275	0.1715	0.1843	22838.76	43.75
		2295.52	5374.75	6276.27	4791.31	2627.48	1065.87		
$a^4\Sigma_{1/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$	0	0.6817	0.2447	0.0613	0.0107	0.0014	0.0001	1934.85	517
		1545.42	319.72	60.84	8.08	0.74	0.04		
$A^2\Sigma_{1/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$	0	0.0041	0.0216	0.0588	0.1098	0.1565	0.1789	40012.76	24.99
		3036.67	7910.09	10373.6	8987.8	5672.57	2703.67		

$X^2\Pi_{1/2}$ 跃迁的要大很多, 也说明了 $a^4\Sigma_{1/2}^-$ 振动态的波函数与 $X^2\Pi_{1/2}$ 振动态的波函数重叠程度更大. Li 等^[32] 计算了等电子体系 GeH 的 $a^4\Sigma_{1/2}^-$ 激发态的自发辐射寿命, 仅为 200 μs. 本文预测得到 AsH⁺ 离子的 $a^4\Sigma_{1/2}^-$ 激发态的自发辐射寿命为 517 μs. 说明了这两个体系的 $a^4\Sigma_{1/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ 阻禁跃迁的强度都很小.

4 结 论

本文采用 MRCI+ Q 方法, 并考虑了 CV 电子关联效应分别计算了自旋无关和考虑自旋-轨道耦合效应下 AsH⁺ 离子的基态和低激发态的势能曲线、偶极矩和跃迁偶极矩. 结果表明本文计算的所有电子态都是束缚态, $X^2\Pi$ 态为基态, 而 $b^4\Pi$, $C^2\Sigma^+$ 和 $D^2\Pi$ 态为弱束缚态. 通过求解径向薛定谔方程, 计算得到了其光谱常数和跃迁性质. 由于没有实验值和其他理论值, 本文与同主族氢化物离子的电子态的光谱常数进行了对比, NH⁺, PH⁺ 和 AsH⁺ 离子低电子态的能级顺序相同, 随着同主族原子的核电荷数 M 的增加, MH⁺ 离子的平衡核间距增大, 谐振频率 ω_e 和离解能 D_e 减小. $b^4\Pi$ 和 $B^2\Delta$ 态的势能曲线相交, 在考虑 SOC 效应后, 遵循避免交叉原则, $B^2\Delta_{3/2}$ 和 $B^2\Delta_{5/2}$ 态均产生了双势阱结构. 最后预测了 $A^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$, $a^4\Sigma_{1/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ 和 $A^2\Sigma_{1/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ 跃迁的弗兰克-康登因子、自发辐射速率和自发辐射寿命, 计算结果表明 $a^4\Sigma_{1/2}^-$ 态的自发辐射寿命为 517 μs, $a^4\Sigma_{1/2}^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ 阻禁跃迁的强度很小.

参考文献

- [1] Dixon R N, Duxbury G, Lamberton H M 1968 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **305** 271
- [2] Arens M, Richter W 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 7094
- [3] Beutel M, Setzer K D, Shestakov O, Fink E H 1996 *J. Mol. Spectrosc.* **178** 165
- [4] Pettersson L G, Langhoff S R 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 3130
- [5] Matsushita T, Marian C M, Klotz R, Peyerimho S D 1987 *Can. J. Phys.* **65** 155
- [6] Balasubramanian K, Nannegari V 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **138** 482
- [7] Shi D H, Liu H, Sun J F, Zhang J P, Liu Y F, Zhu Z L 2009 *J. Mol. Struct.* **911** 8
- [8] Bian W S, Li D H, Cao J W, Ma H T 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 10114
- [9] Zhao D F, Qin C B, Zhang Q, Chen Y 2009 *Chin. Sci. Bull.* **54** 3190 (in Chinese) [赵东锋, 秦成兵, 张群, 陈旸 2009 科学通报 **54** 3190]
- [10] Wan M J, Zhang Y G, Song C Q, Gao Tao 2008 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 215102
- [11] Yang C L, You Y, Wang M S, Ma X G, Liu W W 2015 *Phys. Rev. A* **92** 032502
- [12] Bruna P J, Hirsch G, Peyerimhoff S D, Buenker R J 1981 *Mol. Phys.* **42** 875
- [13] Li G X, Gao T, Zhang Y G 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2040
- [14] Yan B, Zhang X, Li X 2015 *Spectrochim. Acta, Part A* **142** 1
- [15] Xing W, Sun J F, Shi D H, Zhu Z L 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 193101 (in Chinese) [邢伟, 孙金锋, 施德恒, 朱遵略 2018 物理学报 **67** 193101]
- [16] Hua Y W, Liu Y L, Wan M J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 153101 (in Chinese) [滑亚文, 刘以良, 万明杰 2020 物理学报 **69** 153101]
- [17] Gao F, Zhang H, Zhang C Z, Zhao W L, Meng Q T 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 153301 (in Chinese) [高峰, 张红, 张常哲, 赵文丽, 孟庆田 2021 物理学报 **70** 153301]
- [18] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, et al. 2010 *MOLPRO, a Package of ab initio Programs* (version 2010.1)
- [19] Dunning Jr. T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [20] Peterson K A, Yousaf K E 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 174116
- [21] Knowles P J, Werner H J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [22] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [23] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [24] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [25] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [26] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823
- [27] 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
- [28] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels vol. II* (Washington,

- DC: US Govt Printing Office) p144
- [29] Huber K, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. 4. Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold) p460
- [30] Tarroni R, Palmieri P, Mitrushenkov A, Tosi P, Bassi D 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 10265
- [31] Colin R 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **136** 387
- [32] Li R, Zhai Z, Zhang X M, Jin M X, Xu H F, Yan B 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **157** 42
- [33] Xiao L D, Liu Y, Li R, Xiao Z Y, Yan B 2021 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **266** 107593

Electronic structures and transition properties of AsH⁺ cation^{*}

Hou Qiu-Yu Guan Hao-Yi Huang Yu-Lu Chen Shi-Lin

Yang Ming Wan Ming-Jie[†]

(Faculty of Science, Yibin University, Yibin 644007, China)

(Received 2 June 2022; revised manuscript received 13 July 2022)

Abstract

Potential energy curves (PECs), dipole moments (DMs) and transition dipole moments (TDMs) of the X²Π, a⁴Σ[−], A²Σ[−], b⁴Π, B²Δ, C²Σ⁺, D²Π, 2²Σ⁺ states correlating with the three lowest dissociation channels of AsH⁺ cation are calculated by using the multireference configuration interaction (MRCI) method. The Davidson correction, core-valence (CV) correlation, and spin-orbit coupling (SOC) effect are all considered. The aug-cc-pV5Z all-electron basis set of H atom and the aug-cc-pwCV5Z-PP pseudopotential basis set of As atom are both selected in the calculation.

In the complete active space self-consistent field (CASSCF) calculation, H (1s) and As (4s4p) shell are selected as active orbitals, As (3p3d) shells are selected as closed orbitals, which keeps doubly occupation, the remaining electrons are in the frozen orbitals. In the MRCI calculation, As (3p3d) shells are used for CV correlation, and the calculation accuracy can be improved. The SOC effects are considered with Breit-Pauli operators.

All calculated states are bound states. The X²Π is the ground state, which is a deep potential well, the dissociation energy is 3.100 eV. The b⁴Π, C²Σ⁺ and D²Π are weakly bound states. The spectroscopic parameters are obtained by solving radial Schrodinger equation. To the best of our knowledge, there has been no study of the spectroscopy of AsH⁺ cation so far. Comparing with V-hydride cations MH⁺ (M = N, P, As), the orders of the energy levels of the low-lying states for three ions are identical. The dissociation energy and harmonic frequency both decrease with the increase of the atomic weight of M.

At spin-free level, the PEC of b⁴Π state and the PEC of B²Δ state cross at about 1.70 Å. When SOC effects are taken into account, according to the rule of avoid-crossing, the B²Δ_{3/2} state and B²Δ_{5/2} state change to the double potential wells, and the avoided crossing between the B²Δ_{3/2} (B²Δ_{3/2}) state and b⁴Π_{3/2} (b⁴Π_{5/2}) state is observed. The transition dipole moment (TDM) of the A²Σ[−] → X²Π, a⁴Σ[−]_{1/2} → X²Π_{1/2} and A²Σ[−]_{1/2} → X²Π_{1/2} transition are also calculated. The TDM at the equilibrium distance of the a⁴Σ[−]_{1/2} → X²Π_{1/2} spin-forbidden reaches 0.036 Debye, therefore, the SOC effect plays an important role. Based on the accurate PECs and PDMS, the Franck-Condon factors, spontaneous radiative coefficients, and spontaneous radiative lifetimes of the A²Σ[−] → X²Π, a⁴Σ[−]_{1/2} → X²Π_{1/2}, and A²Σ[−]_{1/2} → X²Π_{1/2} transition are also calculated.

Keywords: spin-orbit coupling effects, spectroscopic parameters, Franck-Condon factors, spontaneous radiative lifetimes

PACS: 31.15.A−, 31.50.Df, 31.15.ag

DOI: 10.7498/aps.71.20221104

^{*} Project supported by the Pre-Research Project of Yibin University, China (Grant No. 2019YY06), the Open Research Fund of Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin University, China (Grant No. YBXYJSWL-ZD-2020-001), and the Cultivation Project of Yibin University, China (Grant No. 2021PY71).

[†] Corresponding author. E-mail: wanmingjie1983@sina.com

AsH⁺离子的电子结构和跃迁性质

侯秋宇 关皓益 黄雨露 陈世林 杨明 万明杰

Electronic structures and transition properties of AsH⁺ cation

Hou Qiu-Yu Guan Hao-Yi Huang Yu-Lu Chen Shi-Lin Yang Ming Wan Ming-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 213101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221104

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221104>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

考虑自旋-轨道耦合效应下SeH阴离子的光谱和跃迁性质

Spectroscopic and transition properties of SeH anion including spin-orbit coupling

物理学报. 2021, 70(3): 033101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201413>

激光冷却KCl阴离子的理论研究

Theoretical study of laser cooling of potassium chloride anion

物理学报. 2019, 68(17): 173102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190869>

激光冷却SH阴离子的理论研究

Theoretical study of laser-cooled SH anion

物理学报. 2019, 68(6): 063103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182039>

LiCl阴离子的光谱性质和跃迁性质

Spectroscopic and transition properties of LiCl anion

物理学报. 2022, 71(4): 043101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211688>

SeH⁺离子低激发态的电子结构和跃迁性质的理论研究

Theoretical study on electronic structure and transition properties of excited states for SeH⁺ anion

物理学报. 2020, 69(15): 153101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200278>

BH⁺离子基态及激发态的势能曲线和跃迁性质的研究

Potential energy curves and transition properties for the ground and excited states of BH⁺ cation

物理学报. 2018, 67(4): 043101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172409>