

## 数据论文

基于组态相互作用方法对 AuB 分子低激发态  
电子结构和光学跃迁性质的研究\*朱宇豪<sup>1)†</sup> 李瑞<sup>2)</sup>

1) (西安建筑科技大学理学院, 西安 710055)

2) (齐齐哈尔大学教师教育学院, 齐齐哈尔 161006)

(2023 年 8 月 18 日收到; 2023 年 11 月 14 日收到修改稿)

因为 AuB 分子的电子态信息缺乏相关实验测量, 本文采用高精度的组态相互作用方法开展对 AuB 分子激发态电子结构的研究, 计算得到 12 个  $\Lambda$ -S 态的势能曲线. 基于势能曲线, 束缚态的光谱常数通过数值求解薛定谔方程获得. 计算还包括部分低激发态的偶极矩, 展示了分子不同电子态的电荷分布信息. 在计算中也考虑了自旋轨道耦合效应对电子态的影响. 其中能量最低的 4 个  $\Lambda$ -S 态之间的自旋轨道耦合矩阵元, 因为自旋轨道耦合的影响, 这 4 个  $\Lambda$ -S 态会劈裂为 12 个  $\Omega$  态. 由于自旋轨道耦合矩阵元并没有交叉现象, 所以这 4 个  $\Lambda$ -S 态不存在预解离的情况. 本文最后计算得到  $\Omega$  基态  $A^1\Pi_1$  和第一激发态  $X^1\Sigma_0^+$  的光学跃迁矩阵元信息, 分析 Franck-Condon 因子和辐射寿命, 发现 AuB 分子中该光吸收模式被激光冷却的可能性较小. 本文数据集可在 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00009> 中访问获取.

**关键词:** 激发态, 多参考组态相互作用, 光谱常数, 激光冷却**PACS:** 31.50.Df, 31.15.aj, 31.15.ag**DOI:** 10.7498/aps.73.20231347

## 1 引言

黄金作为一种比较昂贵的金属, 具有丰富的化学物理性质<sup>[1]</sup>. 然而, 由于黄金较易磨损, 导致黄金制品的应用受到极大的限制<sup>[2]</sup>. 内在的原因主要是因为黄金过于柔软. 对于黄金制品而言, 如果表面存在明显的划痕, 会使得黄金制品的价值产生较大贬值. 金属硼化技术是一种非常重要, 且能够提升金属表面硬度的技术<sup>[3]</sup>. 对金的表面硬化, 硼化技术也发挥了重要的作用. 从技术上来讲, 重金属的硼化物通常是经过硼在高温下缓慢扩散而产生的. 所以 AuB 分子是在对金表面进行硼化过程中产生的主要产物, 而且其对硼化技术也有巨大的影响. 此外, 硼化物也广泛存在于自然界之中, 所以对硼

化物的研究受到广泛的关注<sup>[4-17]</sup>.

掺硼材料同时也在半导体技术领域发挥着不可或缺的作用, 其可用于双极晶体管器件的构建<sup>[17,18]</sup>. 这些材料中包含了一些重金属的硼化物, 比如 GeB<sup>[6-8]</sup>, PbB<sup>[16]</sup>, SnB<sup>[17]</sup> 以及 AuB<sup>[19]</sup> 等. 最近 Wang<sup>[9]</sup> 对金与半导体硼的相互作用进行了实验研究, 优化了等离子体增强化学气相沉积碳化硼器件的性质. 其中 AuB 分子对碳化硼器件的性质的提升具有很大的作用, 说明 AuB 分子同样在半导体产业也具有十分重要的作用. 了解 AuB 的光谱性质, 可以提升产业上对 AuB 分子的检测技术的精度, 通过各种谱线的探测, 可精确分析 AuB 的含量. 但是, 对于 AuB 分子的光谱研究还非常匮乏, 所以 AuB 分子有一定的光谱研究需求.

在过去的二十年间, 各种类型的双原子分子的

\* 计算物理全国重点实验室青年基金 (批准号: 6142A05QN23003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhu\_yuhao@foxmail.com

激光冷却过程分别在实验和理论上被研究<sup>[20-28]</sup>,但是在实验上成功被激光冷却的分子十分有限,所以理论上寻找在实验上具备能成功被激光冷却潜力的双原子分子还是比较迫切的.目前,相关理论已经研究了众多的双原子分子,包括 BCl<sup>[28]</sup>, BBr<sup>[28]</sup>和 GaH<sup>[25]</sup>等等. AuB 分子与 GaH 分子有相似的价电子结构,因此 AuB 也同样具备被激光冷却的潜力,可作为实验研究的候选分子.激光冷却的分子一般要求有很强的光吸收,且有高度对角化的振动分支比(高度对角化的 Franck-Condon 因子)<sup>[29]</sup>.光跃迁吸收对激光冷却的作用主要体现在分子可以大量吸收一个固定频率波长的激光,如此,分子在该频率的大量光子中进行阻尼运动,会极大降低分子的平动能.尽管通过理论研究,某些分子有被激光冷却的潜力,但是实验要成功冷却这些分子依然面临十分巨大的挑战<sup>[20-24]</sup>.无论对于实验还是理论,高精度的光谱数据对激光冷却筛选候选分子有不可或缺的作用<sup>[25-27]</sup>,尤其对那些光谱数据缺少实验测量的分子,理论计算变得尤为重要.所以, AuB 具备激光冷却的潜力,对其光谱性质的理论计算也是不可忽视的.

据了解,目前还未发现 AuB 分子相关的光谱信息测量的实验.本文将采用高精度的多参考组态相互作用加戴维森修正的方法计算 AuB 分子的电子态势能曲线.而且自旋轨道耦合的影响也会考虑到计算中.基于电子态的势能曲线,可以得到光谱常数和基态与激发态相关的光跃迁信息.本文具体结构如下:第 2 节介绍理论计算方法,第 3 节提供计算结果并作出讨论,第 4 节对本文工作进行简单的总结.

## 2 理论方法

针对 AuB 分子的高精度电子结构计算,我们使用的是 MOLPRO 2012 量子化学计算程序包<sup>[30,31]</sup>.由于 MOLPRO 程序包的限制,计算电子结构所采用的点群是阿贝尔群  $C_{2v}$ .值得注意的是,  $C_{2v}$  点群保持  $A_1/B_1/B_2/A_2$  不可约表示,其中所计算的不同对称态可以分别表示为:  $\Sigma^+ = A_1$ ,  $\Pi = B_1 + B_2$ ,  $\Delta = A_1 + A_2$  和  $\Sigma^- = A_2$ .

本工作中 AuB 分子的电子结构计算主要分为 3 步:第 1 步利用 Hartree-Fock 方法计算得到单组态的波函数,以此作为初始波函数;第 2 步,

基于态平均完全活性空间的自洽场方法<sup>[32,33]</sup>优化初始波函数得到参考波函数;第 3 步,以上一步的参考波函数作为基础,考虑精确的动态关联,加入多个参考组态,得到总的波函数<sup>[34]</sup>,计算分子势能曲线的每一个能量点.在上述步骤中,第 2 步是整个计算的核心部分,因为其极大影响了电子结构的精度.计算中也将加入戴维森修正,这种修正主要是因为多参考组态计算方法引起的尺寸不一致问题提出的<sup>[35]</sup>.自旋轨道耦合效应是通过引入微扰的方式,电子结构考虑到自旋轨道耦合效应后,其计算精度也会得到相应提升.通过在哈密顿量中加入 Breit-Pauli 算符,可以精确计算自旋轨道耦合矩阵元.

在 AuB 分子的电子结构计算中,其中 Au 选取了高斯类型基 aug-cc-pwcvtz-DK, B 选取了 cc-pvqz 基组<sup>[36]</sup>.活性空间的选取为 (5, 2, 2, 1),这符合 Au 的 6s, 5d 原子轨道以及 B 的 2s, 2p 原子轨道结构.除了活性空间选取之外,在第 3 步加入大量组态波函数中,总的组态波函数是对参考组态做单双激发得到的,具体为单激发组态数量为 23100,双激发组态数量为 61588.

基于上述步骤计算出来的各个电子态的势能曲线,可以通过数值求解核运动的薛定谔方程计算得到其中束缚态的光谱常数,如平衡核间距,原子核振动和转动波函数以及 Franck-Condon 因子等.光谱常数等参数计算采用 LEVEL 程序包<sup>[37]</sup>.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 $\Lambda$ -S 态的势能曲线和光谱常数

本文计算了 12 个  $\Lambda$ -S 态的势能曲线,具体不同电子态的势能曲线随核间距变化的信息如图 1 所示.从图 1 中能看到,除了电子态  $e^3\Pi$  之外,所计算的其余 11 个电子态都可以形成明显的束缚势井.图 1 中,基态  $X^1\Sigma^+$  的束缚能非常大,达到了  $25000\text{ cm}^{-1}$ .还可以注意到,计算的电子态中包含了两个  $\Delta$  态,但是,这两个  $\Delta$  态的能量与相邻的  $\Pi$  态十分相近,以至于在图 1 的标度中,两条势能曲线重合为一条.所以,图 1 中虽然计算了 12 个  $\Lambda$ -S 态的势能曲线,因为势能曲线能量过于靠近的原因,图 1 中可见的势能曲线只有 10 条.第一激发态  $A^1\Pi$  与第二激发态  $B^1\Delta$  的势井深度非常接近,大约为  $15500\text{ cm}^{-1}$ .同样的情况也出现在第四激发

表 1 势能曲线在不同基组情况下, 核间距 1.9 Å 能量值与当前计算结果的误差, 其中, 基组分别为 tz, qz 及外推的 cbs  
Table 1. The error between the energy value with the nuclear distance of 1.9 Å under different basis sets and the current calculation result. The basis sets are tz, qz, and cbs.

| 基组  | $A^1\Pi$ | $a^3\Sigma^+$ | $b^3\Pi$ | $C^1\Sigma^-$ | $d^3\Pi$ | $D^1\Sigma^+$ | $E^1\Pi$ | $e^3\Pi$ | $F^1\Sigma^-$ |
|-----|----------|---------------|----------|---------------|----------|---------------|----------|----------|---------------|
| Tz  | 0.23%    | 0.54%         | 0.20%    | 0.45%         | 0.09%    | 0.09%         | 0.03%    | 0.03%    | 0.06%         |
| Qz  | 0.44%    | 0.40%         | 0.52%    | 0.12%         | 0.51%    | 0.44%         | 0.11%    | 0.51%    | 0.85%         |
| Cbs | 0.60%    | 0.30%         | 0.75%    | 0.12%         | 0.75%    | 0.69%         | 0.17%    | 0.87%    | 1.43%         |

态  $b^3\Pi$  和第五激发态  $c^3\Delta$ , 具有很接近的势阱深度. 本文计算的势能曲线总共有 4 个解离极限, 具体数值分别为 24295.37, 27567.74, 41765.55 和 43490.62  $\text{cm}^{-1}$ . 其中基态对应能量是最低的解离极限, 电子态  $C^1\Sigma^-$  也对应一个独立的解离极限. 另外 5 个电子态  $A^1\Pi$ ,  $B^1\Delta$ ,  $a^3\Sigma^+$ ,  $b^3\Pi$  和  $c^3\Delta$  在较远的核间距处有相同的解离极限, 其能量高于基态的解离极限但低于  $C^1\Sigma^-$  态的解离极限. 剩下的所有电子态都对应最大的解离极限. 此外, 也在图 1 中分别标出了每个解离极限对应的原子态.

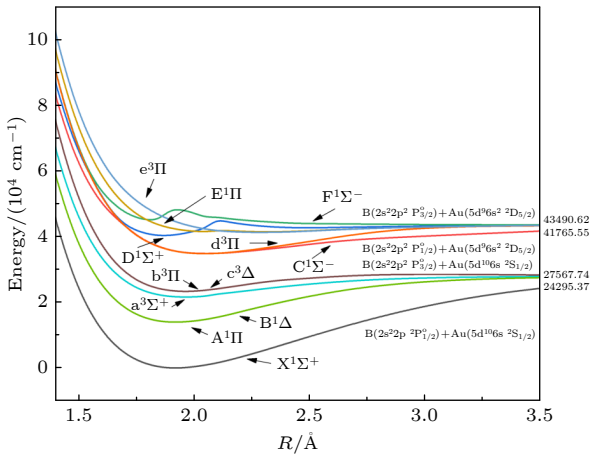


图 1 基于多参考组态相互作用方法计算的 AuB 分子 12 个  $\Lambda$ -S 态的势能曲线随原子核间距的变化

Fig. 1. Potential energy curves of 12  $\Lambda$ -S states for AuB molecule at multi-reference configuration interaction level.

为了验证计算结果的可靠性, 采用不同大小的基组做了收敛性验证. 针对 Au 原子和 B 原子, 分别使用了 tz (triple-zeta) 基组和 qz (quadruple-zeta) 基组进行了如图 1 的势能曲线计算. 在此基础上, 将能量通过

$$E_{\text{cbs}} = \frac{4^3 E_{\text{qz}} - 3^3 E_{\text{tz}}}{4^3 - 3^3} \quad (1)$$

外推到了 cbs (complete basis set limit) 级别 [38]. 为了更好地展现计算结果, 在基态平衡核间距附近, 选取 1.9 Å 的核间距, 得到了不同大小基组的

具体能量值. 表 1 展示了收敛性计算的结果, 分别展示了不同基组情况下激发态与基态能量差值和当前计算结果的对比误差. 从表 1 可以发现, 计算误差基本都在 1% 以内, 证明本文当前的计算结果比较可靠.

AuB 分子束缚态光谱常数的计算是基于图 1 的势能曲线得到的. 表 2 展示了其中 9 个  $\Lambda$ -S 态的光谱常数. 因为电子态  $A^1\Pi$  和  $B^1\Delta$  势能曲线的能量非常接近, 光谱常数的计算主要依赖势能曲线的能量, 所以这两个态的光谱常数基本一致, 同样的情况也出现在电子态  $b^3\Pi$  和  $c^3\Delta$  之间. 对于电子态  $F^1\Sigma^-$ , 从图 1 可以看到其不能形成束缚态, 因此表 2 中也没该态的光谱常数. 在我们的计算中, 电子态  $e^3\Pi$  的平衡核间距和态能量是目前 9 个  $\Lambda$ -S 态中最大的. 然而, 除了基态之外, 最低的态能量是电子态  $b^3\Pi$ . 尽管表 2 中没有相关实验测量结果对比, 但是我们的理论光谱常数可以在未来帮助实验研究 AuB 分子的电子态结构.

表 2 AuB 分子的束缚电子态的光谱常数, 分别为态能量  $T_e$ , 平衡核间距  $R_e$ , 振动和转动频率  $\omega_e$ ,  $B_e$

Table 2. Spectroscopic constants of AuB. Specifically speaking, state energy  $T_e$ , equilibrium internuclear distance  $R_e$ , vibrational and rotational frequency  $\omega_e$ ,  $B_e$ .

| State         | $T_e/\text{cm}^{-1}$ | $R_e/\text{\AA}$ | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | $\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$ | $B_e/\text{cm}^{-1}$ |
|---------------|----------------------|------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|
| $X^1\Sigma^+$ | 0                    | 1.9199           | 653.4689                  | 4.3072                        | 0.4383               |
| $A^1\Pi$      | 21645.3              | 1.9588           | 563.2682                  | 12.4886                       | 0.4182               |
| $a^3\Sigma^+$ | 23332.1              | 1.9615           | 619.1107                  | 16.4840                       | 0.4199               |
| $b^3\Pi$      | 13971.6              | 1.9200           | 642.5563                  | 5.5869                        | 0.4384               |
| $C^1\Sigma^-$ | 34906.1              | 2.0642           | 458.6218                  | 6.5214                        | 0.3835               |
| $d^3\Pi$      | 34844.9              | 2.0462           | 500.3464                  | 5.2960                        | 0.3858               |
| $D^1\Sigma^+$ | 40356.2              | 1.8714           | 718.7886                  | 39.3081                       | 0.4619               |
| $E^1\Pi$      | 41526.9              | 2.0421           | 203.6828                  | 3.8583                        | 0.2750               |
| $e^3\Pi$      | 41359.1              | 2.2946           | 285.2192                  | 8.3651                        | 0.3082               |

### 3.2 $\Lambda$ -S 态的偶极矩

偶极矩是一个非常重要的物理参数, 因为其可以有效反应双原子分子在处于不同电子态时的电荷密度分布. 图 2 和图 3 分别展示了在最低解离极限下不同单重态和三重态的偶极矩随核间距改变的变化. 图中偶极矩的转变表明了电子态电荷分布的反转. 从图 2 能发现, AuB 分子的电子基态极性在核间距为 1.8 a.u. (a.u. 为原子单位) 是  $\text{Au}^+\text{B}^-$ , 该核间距处对应图 1 的位置可以形成势阱较深的束缚态. 我们还可以看到, 在核间距从 2.0—3.5 a.u. 段, 电子态  $\text{X}^1\Sigma^+$  和  $\text{C}^1\Sigma^-$  的偶极矩变化呈

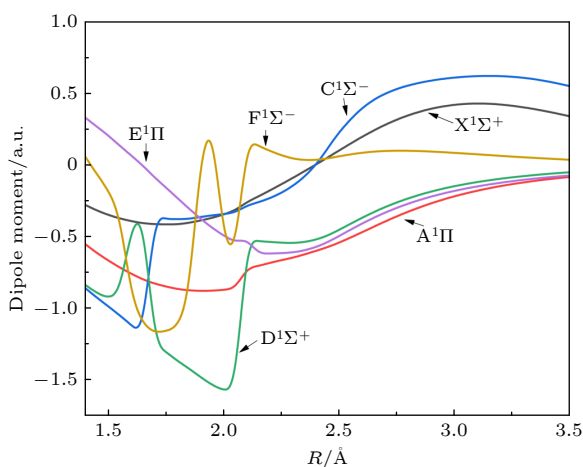


图 2 AuB 分子的 6 个单重态偶极矩随核间距的变化, 电子态分别为  $\text{X}^1\Sigma^+$ ,  $\text{A}^1\Pi$ ,  $\text{C}^1\Sigma^-$ ,  $\text{F}^1\Sigma^-$ ,  $\text{E}^1\Pi$  和  $\text{D}^1\Sigma^+$

Fig. 2. Dipole moments of AuB for 6 singlet states versus the bond length, the states are  $\text{X}^1\Sigma^+$ ,  $\text{A}^1\Pi$ ,  $\text{C}^1\Sigma^-$ ,  $\text{F}^1\Sigma^-$ ,  $\text{E}^1\Pi$  and  $\text{D}^1\Sigma^+$ .

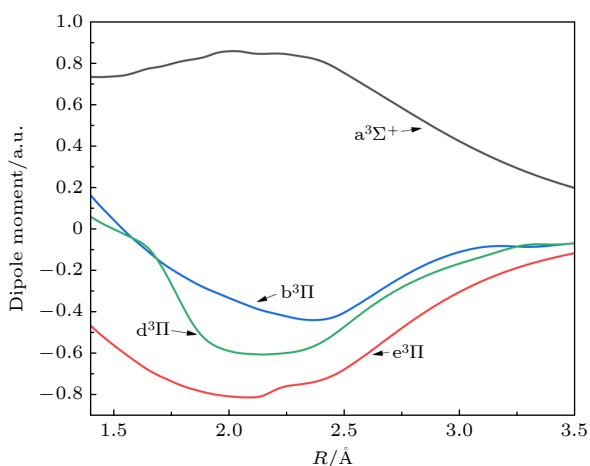


图 3 AuB 分子的 4 个三重态偶极矩随核间距的变化, 电子态分别为  $\text{a}^3\Sigma^+$ ,  $\text{b}^3\Pi$ ,  $\text{d}^3\Pi$  和  $\text{e}^3\Pi$

Fig. 3. Dipole moments of AuB for 4 triplet states versus the bond length. The states are  $\text{a}^3\Sigma^+$ ,  $\text{b}^3\Pi$ ,  $\text{d}^3\Pi$  and  $\text{e}^3\Pi$ .

同样的趋势. 在同样的核间距区间, 电子态  $\text{A}^1\Pi$ ,  $\text{E}^1\Pi$  和  $\text{D}^1\Sigma^+$  的变化主要是逐步递增, 三者增长趋势十分相似. 然而, 在核间距 1.5—2.25 a.u. 之间, 研究发现电子态  $\text{D}^1\Sigma^+$  和  $\text{F}^1\Sigma^-$  有振荡的现象, 这反映了在近原子核间距内, 上述两个电子态极性有较大的不稳定性.

图 3 绘制了部分三重态偶极矩随核间距变化的信息. 非常明显的是, 相比于单重态, 三重态的偶极矩变化并不剧烈, 如图 3 所示, 所有的偶极矩变化曲线都比较平缓. 图 3 中, 电子态  $\text{b}^3\Pi$ ,  $\text{e}^3\Pi$  和  $\text{d}^3\Pi$  的偶极矩变化趋势比较相似. 但是电子态  $\text{a}^3\Sigma^+$  的偶极矩变化相比上述 3 个态有相反的变化趋势, 这很有可能是因为电子态对称性的不同造成的.

### 3.3 自旋轨道耦合和预解离

从图 1 的势能曲线可以发现哪些核间距处电子态的密度比较大. 电子态密度和自旋轨道耦合矩阵元可以反映出一些解离的信息. 在图 1 中, 在能量段 17000—28000  $\text{cm}^{-1}$  之间, 单重态  $\text{A}^1\Pi$  和两个三重态  $\text{a}^3\Sigma^+$ ,  $\text{b}^3\Pi$  的势能曲线较为密集. 身为双原子分子的 AuB, 其中一个原子为重金属的 Au, 具有较强的自旋轨道耦合效应. 则不同电子态之间的自旋轨道耦合会对部分电子激发态的振动波函数造成巨大影响. 为了考虑低激发态的预解离情况, 我们计算了最低的 4 个  $\Lambda$ -S 态的自旋轨道耦合矩阵元, 这些态分别是  $\text{X}^1\Sigma^+$ ,  $\text{A}^1\Pi$ ,  $\text{a}^3\Sigma^+$  和  $\text{b}^3\Pi$ . 考虑自旋轨道耦合之后, 这 4 个  $\Lambda$ -S 态会劈裂为 12 个  $\Omega$  态. 图 4 展示了上文提及的 4 个  $\Lambda$ -S 态之间自旋轨道耦合矩阵元的绝对值随着核间距变化的信息. 但是, 通过计算后在能形成束缚态的核间距范围内并没有发现自旋轨道耦合矩阵元有任何交叉的情况. 所以, 针对我们考虑的 4 个  $\Lambda$ -S 态, 由于没有自旋轨道耦合矩阵元交叉的现象, 所以这 4 个  $\Lambda$ -S 态并不会因自旋轨道耦合效应导致预解离. 对于具有相同对称性的  $\Omega$  态, 自旋轨道耦合效应可以使这些态的势能曲线避免交叉, 所以不同电子态的振动态就会混合. 从图 4 可以看到, 参与自旋轨道耦合最多的电子态是  $\text{b}^3\Pi$ , 其具有较强的自旋轨道耦合效应, 会极大影响振动波函数, 那么该态的谱线位置、强度和辐射寿命也会发生较大的改变.

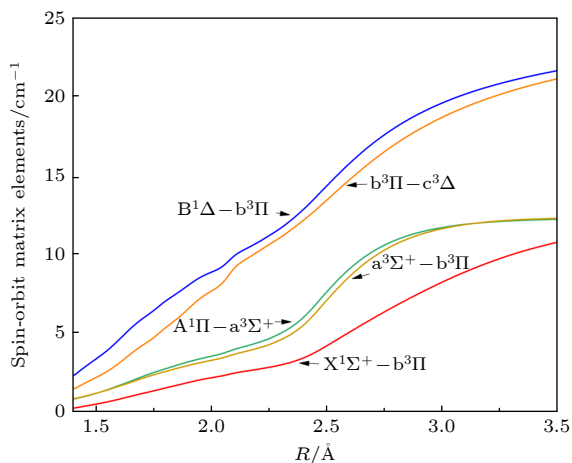


图 4 AuB 分子部分电子态之间的自旋轨道耦合矩阵元随核间距的变化, 这些矩阵元主要包含 4 个低激发态, 分别为  $X^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Pi$ ,  $a^3\Sigma^+$  和  $b^3\Pi$

Fig. 4. Absolute values of spin-orbit matrix elements of AuB as a function of bond length. The elements mainly include the four low-lying electronic states which are  $X^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Pi$ ,  $a^3\Sigma^+$  and  $b^3\Pi$ .

### 3.4 $\Omega$ 基态和 $\Omega$ 第一激发态之间的光跃迁性质

激光冷却要求分子电子态之间需要有很强的光跃迁吸收, 因为分子态在考虑光吸收过程中必须加入振动维度的影响. 在本节中精确计算了 AuB 分子  $\Omega$  基态和第一激发态的光跃迁性质. 这两个态之间的光跃迁有作为激光冷却的候选的潜力, 为后续实验提供参考价值. 图 5 计算了相邻态跃迁  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_{0+}$  的跃迁偶极矩随核间距变化的信息. 从图中能够看到, 在核间距区间从 1.5—3.5 Å 的范围内 (该范围内可形成有效的束缚态), 跃迁偶极矩的变化十分平滑, 证明电子态  $A^1\Pi_1$  和  $X^1\Sigma_{0+}$  的波

函数并未受到其他电子态的扰动. 所以电子态  $A^1\Pi_1$  和  $X^1\Sigma_{0+}$  是比较纯的态, 后续计算的光跃迁性质也不会受其他电子态的干扰.

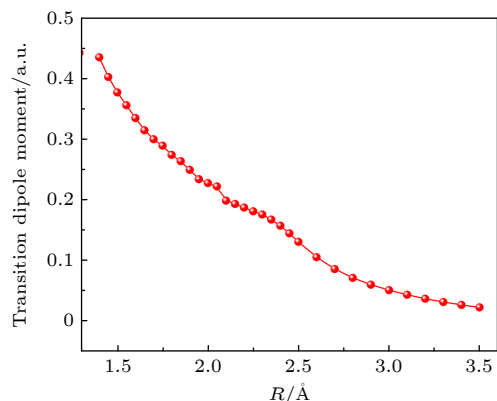


图 5 AuB 分子态跃迁  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_{0+}$  的跃迁偶极矩随核间距的变化

Fig. 5. The transition dipole moment of AuB for the transition  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_{0+}$  via internuclear distance.

为了解电子态  $A^1\Pi_1$  和  $X^1\Sigma_{0+}$  之间的光跃迁更多的性质, 计算了爱因斯坦系数及 Franck-Condon 因子, 可以有效反映考虑振动维度后该光跃迁的具体性质. 计算的详细结果如表 3 所示. 激光吸收要求更少的振动态能级的参与, 以避免过多光子数的浪费. 因此, 只选择了这两个电子态各自最低的 4 个振动态能级加入计算. 电子态  $A^1\Pi_1$  和  $X^1\Sigma_{0+}$  之间不同振动能级  $\nu'$  跃迁到  $\nu''$  的爱因斯坦系数  $A_{\nu'\nu''}$  可以由以下公式计算:

$$A_{\nu'\nu''} = 2.142 \times 10^{10} \times \text{TDM}^2 \times q_{\nu'\nu''} \times \Delta E^3, \quad (2)$$

其中,  $q_{\nu'\nu''}$  是 Franck-Condon 因子, TDM 是跃迁偶极矩, 单位为 a.u.,  $A_{\nu'\nu''}$  的单位是  $\text{s}^{-1}$ ,  $\Delta E$  为跃迁

表 3 AuB 分子态跃迁  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_{0+}$  的爱因斯坦系数  $A_{\nu'\nu''}$  (单位  $\text{s}^{-1}$ ) 和 Franck-Condon 因子  $F_{\nu'\nu''}$ , 注意本表格中考虑的最高振动态能级是  $\nu = 4$

Table 3. Einstein coefficients  $A_{\nu'\nu''}$  (in  $\text{s}^{-1}$ ) and Franck-Condon factors  $F_{\nu'\nu''}$  for the transition  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_{0+}$ . Noting that the highest vibrational level  $\nu = 4$ .

|             |                 | $\nu' = 0$ | $\nu' = 1$ | $\nu' = 2$ | $\nu' = 3$ | $\nu' = 4$ |
|-------------|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $\nu'' = 0$ | $A_{\nu'\nu''}$ | 231785     | 44573.3    | 1814.68    | 0.006897   | 30.7593    |
|             | $F_{\nu'\nu''}$ | 0.812704   | 0.176892   | 0.010213   | 0.000151   | 0.000025   |
| $\nu'' = 1$ | $A_{\nu'\nu''}$ | 50531.0    | 142718     | 72172.0    | 12638.8    | 708.147    |
|             | $F_{\nu'\nu''}$ | 0.154591   | 0.503995   | 0.278366   | 0.057703   | 0.005151   |
| $\nu'' = 2$ | $A_{\nu'\nu''}$ | 9276.93    | 78255.0    | 59740.6    | 94354.8    | 32173.3    |
|             | $F_{\nu'\nu''}$ | 0.029056   | 0.238252   | 0.213114   | 0.351535   | 0.135485   |
| $\nu'' = 3$ | $A_{\nu'\nu''}$ | 1125.95    | 21601.7    | 91794.9    | 4457.90    | 79060.3    |
|             | $F_{\nu'\nu''}$ | 0.003433   | 0.066290   | 0.279793   | 0.019213   | 0.288028   |
| $\nu'' = 4$ | $A_{\nu'\nu''}$ | 63.7560    | 3977.66    | 48473.7    | 63146.9    | 9349.84    |
|             | $F_{\nu'\nu''}$ | 0.000168   | 0.012065   | 0.149099   | 0.194296   | 0.024241   |

初末态的能量差值. 如果表 3 中的 Franck-Condon 因子非常接近对角化, 那么这样的振动分支比是非常适合激光冷却过程. Franck-Condon 因子接近对角化, 本质上是不同电子态相同的振动能级之间的跃迁机率占主导地位. 在表 3 中可以看到, 最大的 Franck-Condon 因子是从  $\nu' = 0$  到  $\nu'' = 0$  的跃迁, 其数值为 0.812704. 但是对于更高振动态的能级之间跃迁, 比如  $\nu' = 3$  和  $\nu' = 4$ , 相同振动能级之间的跃迁概率却不占主导地位. 所以电子态  $A^1\Pi_1$  和  $X^1\Sigma_0^+$  之间的光跃迁对于激光冷却过程并不是很理想. 基于爱因斯坦系数, 跃迁的辐射寿命  $\tau$  也可以通过下述公式计算得到:

$$\tau = 1 / \sum_{\nu''} A_{\nu'\nu''}. \quad (3)$$

我们计算的电子态  $A^1\Pi_1$  和  $X^1\Sigma_0^+$  之间的光跃迁的辐射寿命大约是 3.42  $\mu\text{s}$ . 目前, 实验上成功能够被激光冷却的双原子分子都具有较短的辐射寿命, 基本都在  $\mu\text{s}$  量级以下. 虽然, 辐射寿命对选择的振动态能级数目和电子态结构基组都非常敏感, 但是本工作计算的辐射寿命也可以作为未来实验测量的参考.

## 4 结 论

本文采用高精度的多参考组态加戴维斯修正的计算方法研究了 AuB 分子的低激发态的电子结构性质. 计算中也充分考虑了分子壳层的电子关联性以及自旋轨道耦合性质, 以此确保电子态结构准确性. 我们获得了 12 个  $\Lambda$ -S 态的势能曲线, 基于这些势能曲线, 还通过数值求解薛定谔方程计算了束缚态的光谱常数. 依据 AuB 分子不同电子态的偶极矩, 分析了其对分子极性的影响. 考虑了部分低电子激发态的自旋轨道耦合效应, 我们讨论了自旋轨道耦合效应与电子态预解离的关系, 发现计算的电子态因为自旋轨道耦合矩阵元未存在交叉情况所以并没有预解离现象发生. 最后, 作为激光冷却候选的光跃迁, 即计算了  $\Omega$  基态和第一激发态的光吸收具体参数, 跃迁偶极矩、Franck-Condon 因子、爱因斯坦系数和辐射寿命等. 然后, 从这些物理参数发现, 该跃迁过程针对激光冷却并不理想. 总体来讲, 本工作在理论上加深了对 AuB 分子低激发态的电子态结构以及相关光跃迁性质的理解, 可作为后续实验研究的有力参考.

## 数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在补充材料 (online) 和科学数据银行 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00009> 中访问获取.

感谢西安建筑科技大学理学院对本工作的大力支持, 也非常感谢袁翔博士的讨论.

## 参考文献

- [1] Yannopoulos J C 1991 *The Extractive Metallurgy of Gold* (Boston, MA: Springer)
- [2] Saradesh K M, Vinodkumar G S 2020 *J. Mater. Res. Tech.* **9** 2009
- [3] Matsuda F, Nakata K, Morikawa M 1984 *Science* **17** 55
- [4] Eguchi S, Hoyt J L, Leitz C W, Fitzgerald E A 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1743
- [5] Janke C, Jones R, Coutinho J, Öberg S, Briddon P R 2008 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **11** 324
- [6] Bisognin G, Vangelista S, Berti M, Impellizzeri G, Grimaldi M G 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 103512
- [7] Jones K S, Haller E E 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 2469
- [8] Uppal S, Willoughby A F W, Bonar J M, et al. 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4293
- [9] Wang L 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 1939
- [10] Mirabella S, De Salvador D, Napolitani E, Bruno E, Priolo F 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 031101
- [11] Tzeli D, Mavridis A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 1175
- [12] Tzeli D, Mavridis A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 7672
- [13] Smith AM, Lorenz M, Agreiter J, Bondybey VE 1996 *Mol. Phys.* **88** 247
- [14] Viswanathan R, Schmude R W, Gingerich K A 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 10784
- [15] Xing W, Shi D H, Sun J L, Zhu Z F 2017 *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **173** 939
- [16] Metz B, Stoll H, Dolg M 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 2563
- [17] Pontes M A P, de Oliveira M H, Fernandes G F S, et al. 2018 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **209** 156
- [18] Uppal S, Willoughby A F W, Bonar J M, Cowern N E B, Grasby T 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 1376
- [19] Echeverría E, Dong B, Liu A, et al. 2017 *Surf. Coat. Tech.* **314** 51
- [20] Demille D, Shuman E S, Barry J F 2010 *Nature* **467** 820
- [21] Norrgard E, Mccarron D, Steinecker M, Demille D. 2014 *Nature* **512** 286
- [22] Hummon M T, Yeo M, Stuhl B K, Collopy A L, Xia Y, Ye J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 143001
- [23] Truppe S, Williams H J, Hambach M, Caldwell L, Fitch N J, Hinds E A, Sauer B E, Tarbutt M R 2017 *Nat. Phys.* **13** 1173
- [24] Zhelyazkova V, Cournol A, Wall T E, et al. 2014 *Phys. Rev. A* **89** 053416
- [25] Zhang Y G, Zhang H, Song H Y, Yu Y, Wan M J 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 24647
- [26] Yuan X, Guo H J, Wang Y M, Xue J L, Xu H F, Yan B 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 224305
- [27] Stuhl B K, Sawyer B C, Wang D J, Ye J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 243002
- [28] Yang R, Gao Y F, Tang B, Gao T 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 1900
- [29] Fitch N J, Tarbutt M R 2021 *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **70** 157
- [30] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schtz M

2012 *Rev. Comput. Mol. Sci.* **2** 242

- [31] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schtz M 2012 <http://www.molpro.net>.  
 [32] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053  
 [33] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259  
 [34] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803  
 [35] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8**

61

- [36] Peterson K A, Dunning T H J 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358  
 [37] Le Roy R 2007 *Chemical Physics Research Report CP-663*. (University of Waterloo)  
 [38] Halkier A, Helgaker T, Jorgensen P, Klopper W, Koch H, Olsen J, Wilson A K 1998 *Chem. Phys. Lett.* **286** 243

## DATA PAPERS

# Study of electronic structure and optical transition properties of low-lying excited states of AuB molecules based on configuration interaction method\*

Zhu Yu-Hao<sup>1)†</sup> Li Rui<sup>2)</sup><sup>1)</sup> (School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)<sup>2)</sup> (College of Teacher Education, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

( Received 18 August 2023; revised manuscript received 14 November 2023 )

**Abstract**

High-level configuration interaction method including the spin-orbit coupling is used to investigate the low-lying excited electronic states of AuB that is not reported experimentally. The electronic structure in our work is preformed through the three steps stated below. First of all, Hartree-Fock method is performed to compute the singlet-configuration wavefunction as the initial guess. Next, we generate a multi-reference wavefunction by using the state-averaged complete active space self-consistent field (SACASSCF). Finally, the wavefunctions from CASSCF are utilized as reference, the exact energy point values are calculated by the explicitly correlated dynamic multi-reference configuration interaction method (MRCI). The Davidson correction (+Q) is put forward to solve the size-consistence problem caused by the MRCI method. To ensure the accuracy, the spin-orbit effect and correlation for inner shell electrons and valence shell electrons are considered in our calculation. The potential energy curves of 12  $\Lambda$ -S electronic states are obtained. According to the explicit potential energy curves, we calculate the spectroscopic constants through solving radial Schrödinger equation numerically. We analyze the influence of electronic state configuration on the dipole moment by using the variation of dipole moment with nuclear distance. The spin-orbit matrix elements for parts of low-lying exciting states are computed, and the relation between spin-orbit coupling and predissociation is discussed. The predissociation is analyzed by using the obtained spin-orbit matrix elements of the 4  $\Lambda$ -S states which split into 12  $\Omega$  states. It indicates that due to the absence of the intersections between the curves of spin-orbit matrix elements related with the 4 low-lying  $\Lambda$ -S states, the predissociation for these low-lying exciting states will not occur. Finally, the properties of optical transition between the ground  $\Omega$  state  $A^1\Pi_1$  and first excited  $\Omega$  state  $X^1\Sigma_0^+$  are discussed in laser-cooling filed by analyzing the Franck-Condon factors and radiative lifetime. And the transition dipole moment is also calculated. But our results reveal that the AuB is not an ideal candidate for laser-cooling. In conclusion, this work is helpful in deepening the understanding of AuB, especially the structures of electronic states, interaction between excited states, and optical transition properties. All the data presented in this paper are openly available at <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00009>.

**Keywords:** excited state, configuration interaction, spectroscopic constants, laser-cooling**PACS:** 31.50.Df, 31.15.aj, 31.15.ag**DOI:** 10.7498/aps.73.20231347

\* Project supported by the National Key Laboratory of Computational Physics, China (Grant No. 6142A05QN23003).

† Corresponding author. E-mail: [zhu\\_yuhao@foxmail.com](mailto:zhu_yuhao@foxmail.com)



## 基于组态相互作用方法对AuB分子低激发态电子结构和光学跃迁性质的研究

朱宇豪 李瑞

### Study of electronic structure and optical transition properties of low-lying excited states of AuB molecules based on configuration interaction method

Zhu Yu-Hao Li Rui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 053101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231347

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231347>

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

#### BeC分子基态和低激发态光谱性质和解析势能函数

Spectroscopic properties and analytical potential energy function of ground and low-lying excited states of BeC molecule

物理学报. 2019, 68(5): 053102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181695>

#### SeH<sup>+</sup>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<sup>+</sup> anion

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

#### AlH<sup>+</sup>离子5个-S态和10个态的光谱性质以及激光冷却的理论研究

Theoretical study of spectroscopic properties of 5 -S and 10 states and laser cooling for AlH<sup>+</sup> cation

物理学报. 2018, 67(19): 193101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180926>

#### 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>

#### BH<sup>+</sup>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<sup>+</sup> cation

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

#### SbS电子基态及激发态势能曲线和振动能级的理论研究

Theoretical study of potential energy curves and vibrational levels of low-lying electronic states of SbS

物理学报. 2022, 71(2): 023101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211441>