

数据论文

SH⁺离子 18 个 Λ -S 态和 35 个 Ω 态 光谱性质的理论研究*

邢伟^{1)†} 李胜周¹⁾ 张昉¹⁾ 孙金锋²⁾ 李文涛³⁾ 朱遵略²⁾

1) (信阳师范大学物理电子工程学院, 信阳 464000)

2) (河南师范大学物理学院, 新乡 453000)

3) (潍坊科技学院, 寿光 262700)

(2025 年 10 月 31 日收到; 2025 年 12 月 9 日收到修改稿)

基于精确处理核-价电子关联、标量相对论效应、自旋-轨道耦合效应及完全基组极限等多种物理效应, 本文使用 icMRCI+ Q 方法构建了 SH⁺ 离子 18 个 Λ -S 态及相应的 35 个 Ω 态的势能曲线. 利用全电子 icMRCI/cc-pCV5Z+SOC 理论框架, 计算得到 7 个 Ω 态 [包括 $X^3\Sigma_0^+$, $X^3\Sigma_1^-$, (1)2^{第一势阱} ($v' = 0-8$), (2)0⁺ ($v' = 0-5$), (2)2^{第一势阱} ($v' = 0-2$), (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2$) 和 (3)0⁺ ($v' = 0-2$)] 间 12 对系统的跃迁偶极距曲线. 基于上述势能曲线和跃迁偶极距曲线, 通过求解核运动的 Schrödinger 方程并结合相应公式, 确定了各态的光谱数据和 Ω 态间的跃迁数据, 所得结果与实验值吻合很好. 此外阐明了 12 对辐射跃迁的光谱特性、揭示了激发 Ω 态的辐射寿命和辐射宽度变化规律、讨论了转动量子数 (J) 对 (2)2^{第一势阱} ($v' = 0-2, +$), (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2, +$) 和 (3)0⁺ ($v' = 0-2, +$) 态的辐射寿命的影响. 本文数据集可在 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00233> 中访问获取.

关键词: 标量相对论, 自旋-轨道耦合, 势能曲线, 跃迁偶极矩, 光谱数据**DOI:** 10.7498/aps.75.20251481**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251481

1 引言

SH⁺是天体物理与星际化学领域的重要离子之一^[1]. 自 2010 年起, 天文学家通过多款高端天文设施实现了 SH⁺在不同星际环境中的探测^[2-6], 例如 Benz 等^[2]、Godard 等^[3]及 Möller 等^[4]利用赫歇尔空间天文台 (Herschel) 搭载的远红外外差光谱仪 (HIFI), 分别对大质量恒星形成区 W3 IRS5^[2]、弥漫星际云^[3]及银心附近分子云人马座 B2(M)^[4]进行谱线巡天观测, 探测到了 SH⁺的亚毫米波谱线; Müller 等^[5]和 Muller 等^[6]利用阿塔卡马大型

毫米波/亚毫米波阵列 (ALMA)^[5,6]与 IRAM 30 米望远镜^[5]在猎户座棒结构^[5]和高红移吸收体 (黑洞 PKS 1830-211 前方红移 $z = 0.89$ 的星际吸收体)^[6]中检测到了 SH⁺. 此外, SH⁺是探测星际介质中高能过程的理想示踪物^[5]. 并且亚毫米波观测依赖于高质量的光谱数据. 因此, 精确的 SH⁺光谱数据不仅是解析星际化学网络演化规律的基础, 更为揭示生命前驱分子的宇宙起源机制提供了不可或缺的关键数据.

在实验领域, 随着光谱技术的不断发展, 科学家运用气相光谱技术, 从亚毫米波至紫外区域, 针对 SH⁺离子的基态 ($X^3\Sigma^-$) 和 4 个激发态 ($a^1\Delta$,

* 国家自然科学基金 (批准号: 61275132, 11274097, 12074328)、河南省自然科学基金 (批准号: 242300420263)、河南省高等学校重点科研项目 (批准号: 25B140003) 和信阳师范学院南湖学者奖励计划青年项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wei19820403@163.com

$b^1\Sigma^+$, $A^3\Pi$ 和 $c^1\Pi$) 开展了高分辨的电子、振动-转动及纯转动光谱研究. 然而, 已报道的光谱数据并不完备. 对于 $X^3\Sigma$ 的亚毫米波和红外光谱 [7-11], Savage 等 [7] 运用亚毫米波直接吸收/速度调制技术, 仅测量了 SH^+ 离子 $X^3\Sigma(v'' = 0)$ 的 $N'' = 0 \rightarrow 1$ 跃迁. Halfen 和 Ziurys [8] 运用亚毫米/太赫兹直接吸收光谱技术, 在 346—683 GHz 的频率区间测得 $X^3\Sigma(v'' = 0)$ 的 $N'' = 1 \leftarrow 0$ 跃迁的完整精细结构 ($J'' = 0 \leftarrow 1, 2 \leftarrow 1$ 和 $1 \leftarrow 1$), 并报道了该态的 B_0 和 D_0 值. Hovde 和 Saykally [9] 借助激光磁共振 (LMR) 波谱仪, Brown 等 [10] 利用速度调制的红外二极管激光光谱 (VMIDLS)、分别报道了 $X^3\Sigma(v'' = 0, 1)$ 的能级差 $G_0(1)$, $B_{v''}$ 和 $D_{v''}$. Civiš 等 [11] 进一步通过 VMIDLS 技术探测到该态 $v'' = 2 \leftarrow 1$, $v'' = 3 \leftarrow 2$ 和 $v'' = 4 \leftarrow 3$ 的振转跃迁, 并扩展报道了 $X^3\Sigma$ 态的光谱常数、 $v'' = 1-3$ 与 $v'' = 0$ 的能级差 $G_0(1-3)$ 及 $v'' = 0-3$ 的 $B_{v''}$ 和 $D_{v''}$ 值. Milan 等 [12,13] 分别利用零动能脉冲场电离 (ZEKE-PFI) 光谱 [12] 和双光子共振增强多光子电离光电电子能谱 (REMPI-PES) [13] 仅报道了 $a^1\Delta$ 态 B_0 和 D_0 [12], $a^1\Delta(v' = 0-2)$ 和 $b^1\Sigma^+(v' = 0, 1)$ 态的振动能级间距 ($\Delta G_{v'+1/2}$) 及这两个态的 ω_e 和 $\omega_e x_e$ [13]. 对于 $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma$ 紫外和可见光发射光谱, Rostas 等 [14] 在特制的直流放电源中观测到 $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma$ 系统, 通过对 (0, 0), (0, 1) 和 (0, 2) 带分析, 获得了 $A^3\Pi(v' = 0, 1)$ 以及 $X^3\Sigma(v'' = 0-2)$ 的转动常数. Horani 等 [15] 基于 Rostas 等 [14] 报道的分子常数, 计算得到 $A^3\Pi(v' = 0, 1) - X^3\Sigma(v'' = 0-4)$ 系统 (不考虑转动) 的带头、Franck-Condon 因子、爱因斯坦 A 系数和振子强度. Edwards 等 [16] 借助同轴激光/离子束技术、补充观察到 $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma(1, 3)$ 波带的转动谱线. Brzozowski 等 [17] 与 Gustafsson 等 [18] 利用高频偏转 (HFD) 技术分别测定了 $A^3\Pi(v' = 0) \rightarrow X^3\Sigma(v'' = 0, 1)$ 的辐射寿命 [17] 及 $SH^+(A^3\Pi)$ 的荧光寿命 [18]. 通过高分辨率激光光碎片光谱, Levick 和 Sarre [19] 检测到 $c^1\Pi - b^1\Sigma^+$ 系统的 (0, 0) 带, 仅拟合得到 $b^1\Sigma^+$ 态和 $c^1\Pi$ 态的 B_0 和 D_0 . 综合上述实验研究 [7-19] 可见, 目前已通过实验确定了 $X^3\Sigma$, $a^1\Delta$, $b^1\Sigma^+$, $A^3\Pi$ 和 $c^1\Pi$ 态的部分光谱常数和分子常数, 但是自旋-轨道耦合分裂后各 Ω 态的光谱常数以及 Ω 态间跃迁的爱因斯坦 A 系数 ($A_{v',J' \rightarrow v'',J''}$)、振动分支比 ($R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$)、加权的吸收振子强度 ($gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$)、激发 Ω 态的辐射寿命 ($\tau_{v',J}$) 和辐射宽度 (Γ_r) 等振

动-转动跃迁数据尚未见报道.

随着 *ab initio* 方法的不断发展与完善, SH^+ 离子的 $X^3\Sigma$, $a^1\Delta$, $b^1\Sigma^+$, $A^3\Pi$, $c^1\Pi$, $2^3\Sigma$, $2^3\Pi$, $2^1\Pi$, $3^3\Sigma$ 和 $2^1\Delta$ 态的电子结构和光谱常数的计算精度得到了显著提高. Rosmus 和 Meyer [20] 以及 Senekowitsch 等 [21] 分别利用耦合电子对近似 (CEPA) 方法获得 $X^3\Sigma$ 态的光谱常数. Park 和 Sun [22] 利用准简并多体微扰理论 (QDMPBT) 获得 $X^3\Sigma$, $a^1\Delta$, $b^1\Sigma^+$, $A^3\Pi$ 和 $c^1\Pi$ 态的光谱常数. 借助限制活性空间自洽场 (RASSCF) 方法, González-Luque 等 [23] 报道了 $X^3\Sigma$ 和 $A^3\Pi$ 态的光谱常数以及 $A^3\Pi(v' = 0, 1)$ 的寿命. 此后, Stancil 等 [24]、Shi 等 [25]、Zanchet 等 [26,27]、McMillan 等 [28]、Song 等 [29] 和 Zhu 等 [30] 分别运用多参考单双激发组态相互作用 (MRD-CI) [24]、包含微扰三重激发修正的单双激发耦合簇理论 [CCSD(T)] [25]、内收缩多参考组态相互作用 (icMRCI) [26]、考虑 Davidson 修正 (+ Q) 的 icMRCI(icMRCI+ Q) [27]、MRCI+ Q [28,29] 和显关联 MRCI(MRCI-F12) [30] 方法获得了 $X^3\Sigma$ 态的光谱常数. 另外, 在 icMRCI+ $Q/cc-pV5Z$ 理论下, Khadri 等 [31] 计算了 SH^+ 离子 18 个电子态的势能曲线, 并报道了 $X^3\Sigma$, $a^1\Delta$, $b^1\Sigma^+$, $A^3\Pi$, $c^1\Pi$, $2^3\Sigma$, $2^3\Pi$, $2^1\Pi$, $3^3\Sigma$ 和 $2^1\Delta$ 态的光谱常数. Liu 等 [32] 运用 MRCI+ $Q/AV5Z$ 理论计算了 $X^3\Sigma$, $A^3\Pi$ 和 $2^3\Pi$ 3 个态的势能曲线, 进而确定了这 3 个态的光谱常数和分子常数. Xiao 等 [33] 运用 MRCI-F12+ Q 方法对 SH^+ 离子 12 个 Λ -S 和 25 个 Ω 态的势能曲线进行了计算, 确定了 5 个 Λ -S 态 ($X^3\Sigma$, $a^1\Delta$, $b^1\Sigma^+$, $A^3\Pi$ 和 $c^1\Pi$) 及相应 9 个 Ω 态的光谱常数, 并获得了 5 对跃迁 ($a^1\Delta_2 - X^3\Sigma_1^-$, $b^1\Sigma_{0+}^+ - X^3\Sigma_{0+}^-$, $b^1\Sigma_{0+}^+ - X^3\Sigma_1^-$, $A^3\Pi_1 - X^3\Sigma_{0+}^-$, $A^3\Pi - X^3\Sigma$) 的跃迁偶极矩、Franck-Condon 因子和辐射寿命 ($\tau_{v',J=0-3}$). 然而上述理论 [20-33] 在计算过程中未综合考虑影响势能曲线和光谱数据精度的 4 种物理效应 (核-价电子关联、标量相对论、自旋-轨道耦合和完全基组极限). 此外, 一些 Λ -S 态和 Ω 态的光谱数据以及很多 Ω 态之间跃迁的 $A_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 、 $R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 、波长 ($\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}$)、 $gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$ 、激发 Ω 态的 $\tau_{v',J}$ 和 Γ_r 等振动-转动跃迁数据还未被实验和理论报道. 鉴于此, 本文通过优化的 icMRCI+ Q 和量子力学等方法对 SH^+ 离子 18 个 Λ -S 态和 35 个 Ω 态的电子与振动-转动结构、跃迁特性开展系统的探究.

2 计算方法

在MOLPRO 2010.1程序^[34] C_{2v} 对称性下, 本文对SH⁺离子的电子结构开展 *ab initio* 计算, 其中, 利用优化的icMRCI+*Q*方法计算18个 Λ -S态(由SH⁺离子前6个离解极限产生, 见表1)的势能. 因合适的基组和活性空间对提高SA-CASSCF与icMRCI+*Q*计算的精度至关重要^[35-38], 本文通过分析SA-CASSCF方法所得的分子轨道能量随键长的变化规律, 以及电子在分子轨道里的跃迁行为, 确定了合适的活性空间(6e, 7o), 即将SH⁺离子的6个价电子和7个分子轨道放入活性空间; 对于前3个离解极限所产生的12个 Λ -S态(见表1), 这个活性空间包括S⁺离子的3s3p4p和H原子的1s轨道; 对于第4—6离解极限所产生的6个 Λ -S态(见表1), 这个活性空间包括S原子的3s3p4p轨道. 计算中对H原子和S原子分别选择AVXZ($X=5, 6$)基组^[39]和AV($X+d$)Z($X=5, 6$)基组^[40], 并通过Oyeyemi等^[41]的外推方法获得完全基组极限时这18个 Λ -S态的势能(表示为icMRCI+*Q*/56*). 标量相对论效应贡献的势能(表示为+SR)通过icMRCI+*Q*/cc-pV5Z-DK^[42-44]理论结合三阶Douglas-Kroll-Hess(DKH3)近似^[45]获得. 核-价电子关联效应贡献的势能(表示为+CV)通过icMRCI+*Q*/cc-pCVTZ^[42,46]理论获得, 其中, 冻结核计算时, 仅活性空间(6e, 7o)中的6个价电子参与计算; 全电子计算时, 仅S/S⁺的1s²电子不参与计算. 计算过程中, 当 $R=0.0764-0.1744$ nm时, 步长为0.002 nm; 当 $R=0.1764-1.0564$ nm时, 步长为0.02 nm. 考虑上述3种物理效应后, 获得icMRCI+*Q*/56*+SR+CV理论下18个 Λ -S态

的势能曲线(见图1). 自旋-轨道耦合效应贡献的势能(表示为+SOC)通过完全Breit-Pauli自旋-轨道耦合算符(\hat{H}_{SO})^[47]结合全电子icMRCI+*Q*/cc-pCV5Z理论获得. 考虑上述4种物理效应后, 获得icMRCI+*Q*/56*+SR+CV+SOC理论下35个 Ω 态精确的势能曲线(见图2). 另外, 在全电子icMRCI/cc-pCV5Z+SOC理论水平下, 本文获得了受其他 Ω 态微扰较小的7个 Ω 态 [$X^3\Sigma_0^+$, $X^3\Sigma_1^-$, (1)2^{第一势阱}($v'=0-8$), (2)0⁺($v'=0-5$), (2)2^{第一势阱}($v'=0-2$), (2)1^{第一势阱}($v'=0-2$)和(3)0⁺($v'=0-2$)]之间12对系统的跃迁偶极距曲线(如图3所示).

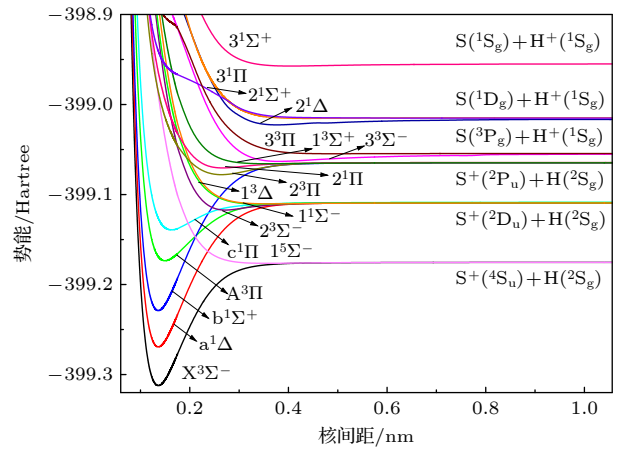


图1 利用icMRCI+*Q*/56*+SR+CV理论所得SH⁺离子18个 Λ -S态的势能曲线

Fig. 1. Potential energy curves of the eighteen Λ -S states for SH⁺ ion obtained by the icMRCI+*Q*/56*+SR+CV theory.

基于图1和图2的势能曲线、图3中12对系统的跃迁偶极距曲线, 运用LEVEL 8.2程序^[48]对SH⁺离子核运动的Schrödinger方程进行求解, 并借助于(1)式—(4)式, 本文获取了SH⁺离子束缚/弱束缚的16个 Λ -S态($X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$, $b^1\Sigma^+$, $1^5\Sigma^-$,

表1 SH⁺离子18个 Λ -S态的离解关系

Table 1. Dissociation relationships for the eighteen Λ -S states of the SH⁺ ion.

离解极限	Λ -S态	能量/cm ⁻¹		
		本文	实验 ^[49]	本文与实验 ^[49] 的偏差
S+(⁴ S _u) + H(² S _g)	$X^3\Sigma^-, 1^5\Sigma^-$	0	0	0
S+(² D _u) + H(² S _g)	$1^1\Sigma^-, 2^3\Sigma^-, c^1\Pi, A^3\Pi, a^1\Delta, 1^3\Delta$	14717	14869 ^{a)}	152(1.022%)
S+(² P _u) + H(² S _g)	$b^1\Sigma^+, 1^3\Sigma^+, 2^1\Pi, 2^3\Pi$	24289	24548 ^{a)}	259(1.055%)
S(³ P _g) + H+(¹ S _g)	$3^3\Sigma^-, 3^3\Pi$	26662	26605 ^{a)}	57(0.214%)
S(¹ D _g) + H+(¹ S _g)	$2^1\Sigma^+, 3^1\Pi, 2^1\Delta$	35208	35358	150(0.424%)
S(¹ S _g) + H+(¹ S _g)	$3^1\Sigma^+$	48189	48300	111(0.230%)

注: a)表示J能级的算术平均值.

$A^3\Pi$, $c^1\Pi$, $2^3\Sigma^-$, $1^3\Delta$, $1^1\Sigma^-$, $2^3\Pi$, $2^1\Pi$, $1^3\Sigma^+$, $3^3\Sigma^-$, $2^1\Delta$, $3^1\Pi$ 和 $3^1\Sigma^+$) 和 30 个 Ω 态的光谱常数及分子常数, 以及 12 对系统的 $A_{v'J' \rightarrow v''J''}$, $R_{v'J' \rightarrow v''J''}$ 、跃迁波数 ($\tilde{\nu}$)、 $gf_{v'J' \leftarrow v''J''}$ 、 $\lambda_{v'J' \rightarrow v''J''}$ 、5 个激发 Ω 态 [(1)2 第一势阱 ($v' = 0-8$, $J' = 2$, +), (2)0⁺ ($v' = 0-5$, $J' = 0$, +), (2)2 第一势阱 ($v' = 0-2$, $J' = 2$, +),

(2)1 第一势阱 ($v' = 0-2$, $J' = 1$, +) 和 (3)0⁺ ($v' = 0-2$, $J' = 0$, +)] 的 $\tau_{v'J'}$ 和 Γ_r 等振动-转动跃迁数据.

下面分别利用以下的公式计算 $R_{v'J' \rightarrow v''J''}$, $gf_{v'J' \leftarrow v''J''}$, $\tau_{v'J'}$ 和 Γ_r :

$$R_{v'J' \rightarrow v''J''} = A_{v'J' \rightarrow v''J''} / \sum_{v''} A_{v'J' \rightarrow v''J''}, \quad (1)$$

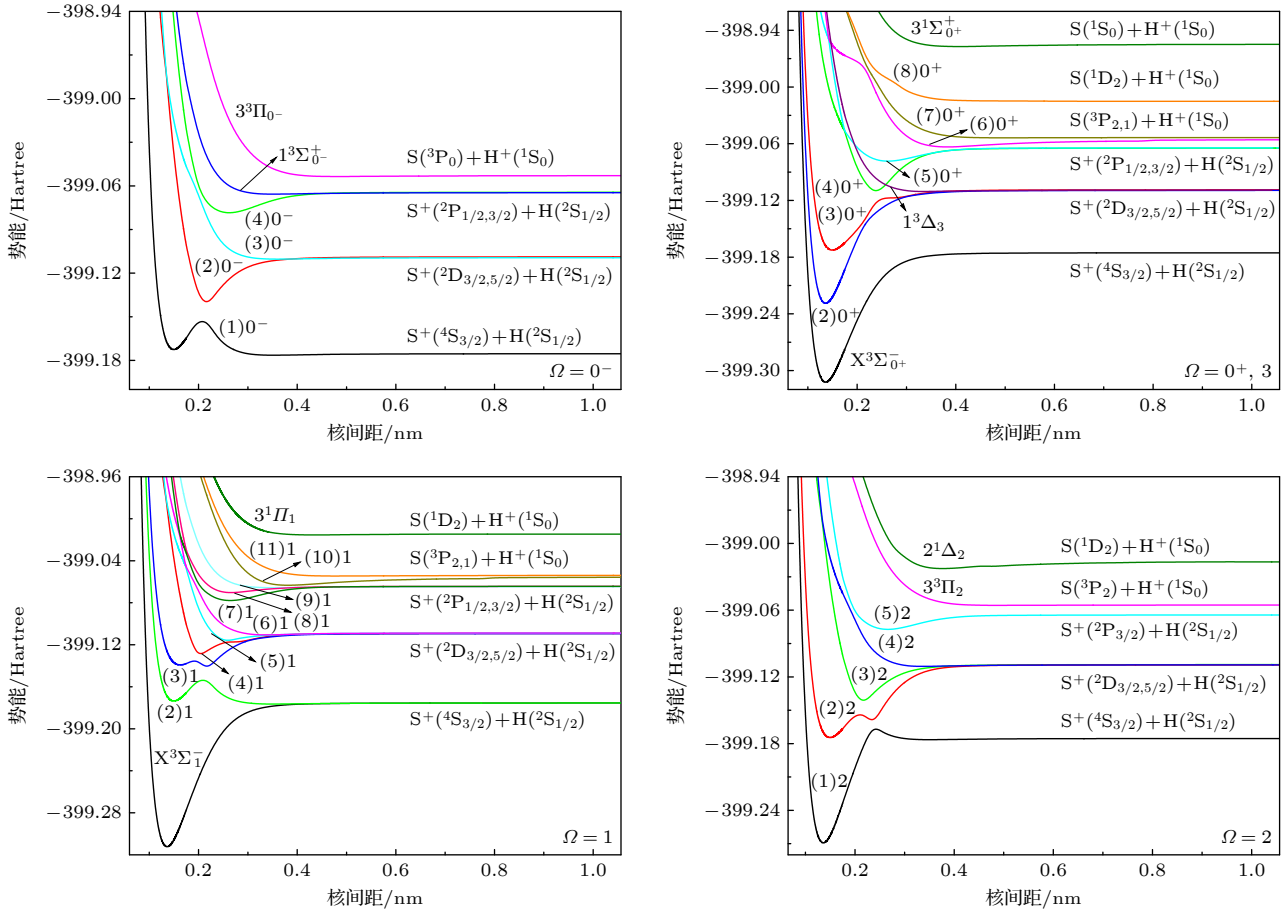


图 2 利用 icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV+SOC 理论所得 SH^+ 离子 35 个 Ω 态的势能曲线

Fig. 2. Potential energy curves of the thirty-five Ω states for SH^+ ion obtained by the icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV theory.

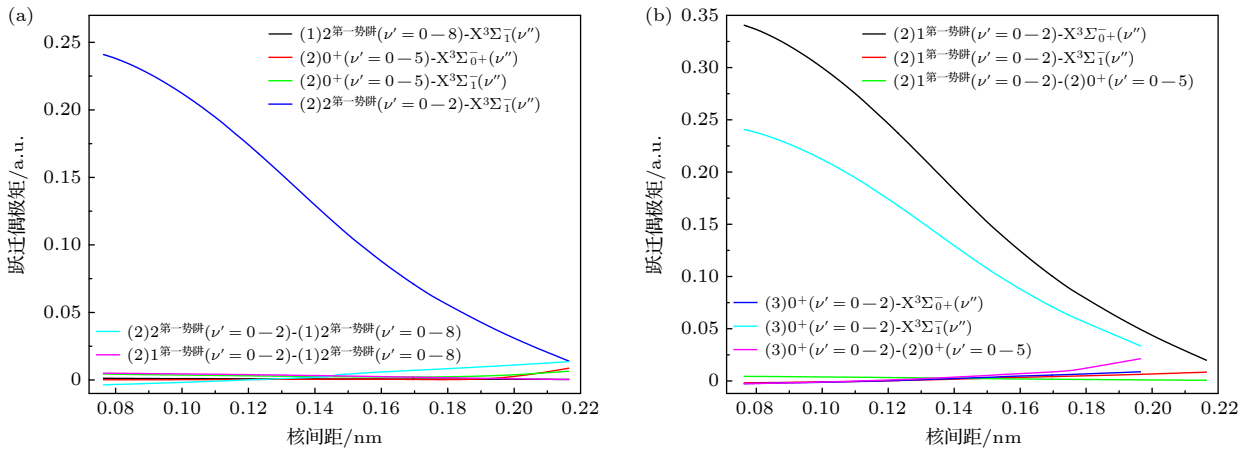


图 3 SH^+ 离子 12 对系统的跃迁偶极矩曲线

Fig. 3. Transition dipole moment curves for the twelve transition systems of the SH^+ ion.

$$gf_{v'J' \leftarrow v''J''} = 1.4991938 \frac{2J'+1}{\tilde{\nu}^2} A_{v'J' \rightarrow v''J''}, \quad (2)$$

$$\tau_{v'J'} = \frac{1}{A_{v'J'}} = \frac{1}{\sum_i A_{i,v'J'}}, \quad (3)$$

$$\Gamma_\gamma = \frac{1}{(2\pi c \tau_{v'J'})}. \quad (4)$$

(2) 式中, $g = 2J''+1$; (3) 式中, $A_{i,v'J'}$ 表示从高态一个给定 $v'J'$ 能级到第 i 个低态所有 $v''J''$ 能级发射跃迁的总爱因斯坦 A 系数.

基于 icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV 理论, 本文还获得了 SH⁺离子这 6 个离解极限相应的能量 (见表 1). 由表 1 可以看出, 本文所得结果与 Sansonetti 和 Martin^[49] 的测量值吻合较好.

3 结果与讨论

3.1 16 个 Λ -S 态的光谱常数和分子常数

由图 1 可见, 在该离子的 18 个 Λ -S 态中, 只有 3³ Π 和 2¹ Σ^+ 为排斥态, 本文所得其他 16 个束缚/弱束缚 Λ -S 态的光谱常数和平衡核间距处的主要价电子组态、实验数据^[5,11-14,19] 及其他理论结果^[20-33] 如表 2 所示.

从整体来看, 在 icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV 理论下, X³ Σ^- , a¹ Δ , b¹ Σ^+ 及 A³ Π 态的光谱常数与已有实验数据^[5,11,13,14] 吻合度最高 (见表 2), 基于此, 下文将对由 icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV 理论所得的相关光谱常数进行分析与讨论.

表 2 SH⁺离子 16 个 Λ -S 态的光谱常数
Table 2. Spectral constants of sixteen Λ -S states for the SH⁺ ion.

Λ -S 态	来源	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^2 \alpha_e/\text{cm}^{-1}$	D_e/eV	R_e 处主要的价电子组态 ^{a)}
X ³ Σ^-	icMRCI+ $Q/AV5Z^*$	0	0.13653	2533.81	44.1544	9.20075	24.6556	3.6934	4 $\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^2 6\sigma^0 3\pi^0$ (92.14%)
	icMRCI+ $Q/AV6Z^*$	0	0.13652	2534.52	44.1089	9.20232	24.6607	3.7018	
	icMRCI+ $Q/56^*$	0	0.13652	2535.42	44.0114	9.20309	24.6573	3.7163	
	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR	0	0.13652	2532.15	43.9322	9.20297	24.6422	3.7069	
	icMRCI+ $Q/56^*$ +CV	0	0.13620	2550.85	43.3195	9.23974	24.2123	3.7336	
	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	0	0.13620	2547.58	43.2366	9.23968	24.1939	3.7241	
	实验 ^[5]	0	—	2547.49	49.4293	9.27625	28.6109	—	
	实验 ^[11]	0	0.13636	2547.17	49.0827	9.27634	28.6152	—	
	实验 ^[14]	0	0.13638	2547.7	49.3	9.2759	28.49	3.70	
	理论 ^[20]	0	0.1368	2566.1	54.5	9.21	28.4	—	
	理论 ^[21]	0	0.1366	2542	48	9.24	28.4	—	
	理论 ^[22]	0	0.13568	2616.8	51.2	9.29	23.9	3.45	
	理论 ^[23]	0	0.1367	2540	51.7	9.24	30	3.46	
	理论 ^[24]	0	0.13658	2565	—	—	—	3.52	
	理论 ^[25]	0	0.13644	2556.43	49.290	9.2677	28.90	3.6912	
	理论 ^[26]	0	0.1365	—	—	—	—	3.72	
理论 ^[27]	0	0.1368	2532	—	—	—	3.67		
理论 ^[28]	0	0.13547	2601.1	54.1	—	—	3.843		
理论 ^[29]	0	0.13633	—	—	—	—	3.6803		
理论 ^[30]	0	0.13650	2547.4	51.89	9.259	28.94	3.691		
理论 ^[31]	0	0.1361	2555.2	49.00	9.279	28.5	3.6449		
理论 ^[32]	0	0.13640	2544.7	48.4	9.6380	29.65	3.7028		
理论 ^[33]	0	0.13624	2554.61	48.7851	9.2947	—	3.636		
a ¹ Δ	icMRCI+ $Q/AV5Z^*$	9427.53	0.13639	2549.08	42.8901	9.17847	23.4311	4.3342	
	icMRCI+ $Q/AV6Z^*$	9392.42	0.13638	2549.69	42.9044	9.18005	23.4588	4.3403	
	icMRCI+ $Q/56^*$	9328.11	0.13639	2550.51	42.9245	9.18088	23.4961	4.3504	
	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR	9331.40	0.13638	2547.38	42.8173	9.18050	23.4554	4.3413	

表 2 (续) SH⁺离子 16 个 Λ -S 态的光谱常数
Table 2 (continued). Spectral constants of sixteen Λ -S states for the SH⁺ ion.

Λ -S态	来源	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^2\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	D_e/eV	R_e 处主要的价电子组态 ^{a)}
	icMRCI+ $Q/56^*$ +CV	9437.63	0.13613	2560.49	43.1082	9.21117	23.5083	4.3637	
	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	9441.14	0.13612	2557.36	43.0018	9.21085	23.4673	4.3546	$4\sigma^25\sigma^22\pi^26\sigma^03\pi^0$ (91.74%)
	实验 ^[13]	—	—	2556	45	9.186 ^{b)}			
	理论 ^[22]	10727.17	0.13632	2706.7	26.76	9.21	23	4.417	
	理论 ^[31]	10186.78	0.1362	2567.2	47.48	9.285	28.0	4.2597	
	理论 ^[33]	9745.35	0.13606	2555.05	42.2261	9.3192	—	4.333	
$b^1\Sigma^+$	icMRCI+ $Q/AV5Z^*$	18488.98	0.13632	2558.48	43.8204	9.21435	24.5263	4.4530	
	icMRCI+ $Q/AV6Z^*$	18441.14	0.13632	2558.83	43.8258	9.21535	24.5459	4.4584	
	icMRCI+ $Q/56^*$	18353.79	0.13633	2559.15	43.8284	9.21502	24.5683	4.4674	
	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR	18378.81	0.13633	2556.04	43.7294	9.21476	24.5366	4.4579	
	icMRCI+ $Q/56^*$ +CV	18265.34	0.13608	2569.62	44.0495	9.24708	24.5960	4.4761	
	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	18290.36	0.13607	2566.51	43.9509	9.24688	24.5638	4.4666	$4\sigma^25\sigma^22\pi^26\sigma^03\pi^0$ (89.14%)
	实验 ^[13]	—	—	2563	47	9.1642 ^{c)}			
	理论 ^[22]	22502.86	0.13579	2705.50	24.02	9.29	23.4	4.19	
	理论 ^[31]	18881.43	0.1362	2576.7	47.34	9.298	27.9	4.3663	
	理论 ^[33]	18564.78	0.13592	2570.63	42.7640	9.3378	—	4.440	
$1^5\Sigma^-$	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	29811.02	0.34974	166.312	38.3324	1.42327	32.1284	0.0287	$4\sigma^25\sigma^12\pi^26\sigma^03\pi^0$ (93.37%)
$A^3\Pi$	icMRCI+ $Q/AV5Z^*$	30213.98	0.14954	1693.24	44.9194	7.66940	32.8770	1.8100	
	icMRCI+ $Q/AV6Z^*$	30198.83	0.14954	1693.72	44.9039	7.66954	32.8775	1.8135	
	icMRCI+ $Q/56^*$	30168.11	0.14956	1694.20	44.8320	7.66819	32.8600	1.8196	
	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR	30275.65	0.14989	1678.82	43.9295	7.63172	32.4899	1.7971	
	icMRCI+ $Q/56^*$ +CV	30336.22	0.14939	1693.51	46.5230	7.68158	33.4786	1.7840	
	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	30444.20	0.14972	1677.76	45.5651	7.64464	33.0934	1.7614	$4\sigma^25\sigma^12\pi^26\sigma^03\pi^0$ (89.47%)
	实验 ^[14]	30345.05	0.15008	1672.4	47.6	7.656	35.73	1.7767	
	理论 ^[22]	33310.68	0.14859	1775.8	61.1	7.74	20.0	1.62	
	理论 ^[23]	30595	0.1502	1660	49.1	7.65	40	1.64	
	理论 ^[31]	30853.11	0.1497	1697.2	56.59	7.691	38.2	1.7095	
	理论 ^[32]	—	0.14920	1676.8	44.1	8.5531	40.99	1.7842	
	理论 ^[33]	30518.99	0.14952	1680.79	40.9797	7.7107	—	1.760	
$c^1\Pi$	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	37969.11	0.16284	1276.56	37.6672	6.43429	25.2501	0.8285	$4\sigma^25\sigma^12\pi^26\sigma^03\pi^0$ (84.43%), $4\sigma^25\sigma^02\pi^36\sigma^13\pi^0$ (4.89%)
	实验 ^[19]	—	—	—	—	6.2286 ^{c)}			
	理论 ^[22]	42102.12	0.16129	1246.0	201.4	6.51	11	0.524	
	理论 ^[31]	38424.24	0.1651	1224.5	46.60	6.288	32.1	0.7845	
	理论 ^[33]	37999.62	0.16344	1290.00	62.0699	6.4602	—	1.017	
$2^3\Sigma^-$	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	42719.86	0.26952	658.975	23.3895	2.35918	9.10885	0.2249	$4\sigma^25\sigma^12\pi^26\sigma^03\pi^0$ (80.31%), $4\sigma^25\sigma^22\pi^26\sigma^03\pi^0$ (12.13%)
	理论 ^[31]	43142.58	0.2707	616.4	23.08	2.314	6.7	0.1846	
$1^3\Delta$	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	44275.28	0.32574	244.964	83.1818	1.59008	43.1803	0.0364	$4\sigma^25\sigma^12\pi^26\sigma^03\pi^0$ (92.67%)
$1^1\Sigma^-$	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	44315.66	0.35878	158.196	38.5784	1.35631	32.5154	0.0260	$4\sigma^25\sigma^12\pi^26\sigma^03\pi^0$ (92.73%)

表 2 (续) SH⁺离子 16 个 Λ -S 态的光谱常数
Table 2 (continued). Spectral constants of sixteen Λ -S states for the SH⁺ ion.

Λ -S态	来源	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^2 \alpha_e/\text{cm}^{-1}$	D_e/eV	R_e 处主要的价电子组态 ^{a)}
$2^3\Pi$	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	51355.97	0.26273	605.199	10.4554	2.43899	24.8410	0.3751	$4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^1 6\sigma^1 3\pi^0$ (73.37%),
	理论 ^[31]	51692.05	0.2620	600.5	15.96	2.484	4.9	0.2998	$4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^3 6\sigma^0 3\pi^0$ (15.35%),
	理论 ^[32]	—	0.25858	634.4	20.2	2.5483	1.15	0.3584	$4\sigma^2 5\sigma^0 2\pi^3 6\sigma^1 3\pi^0$ (2.22%)
$2^1\Pi$	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	53018.27	0.26294	535.536	42.9774	2.48850	17.5469	0.1690	$4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^1 6\sigma^1 3\pi^0$ (67.74%), $4\sigma^2 5\sigma^0 2\pi^3$ $6\sigma^1 3\pi^0$ (11.55%),
	理论 ^[31]	53111.59	0.2667	500.2	13.68	2.389	10.0	0.1447	$4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^3 6\sigma^0 3\pi^0$ (11.39%)
$1^3\Sigma^+$	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	54092.38	0.35122	164.554	36.6728	1.40980	31.4536	0.0283	$4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^2 6\sigma^1 3\pi^0$ (91.36%)
$3^3\Sigma^-$	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	54638.43	0.37940	341.127	20.0194	1.19833	7.65666	0.2327	$4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^2 6\sigma^1 3\pi^0$ (70.69%),
	理论 ^[31]	56539.44	0.3841						$4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^2 6\sigma^0 3\pi^0$ (13.59%)
$2^1\Delta$	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	63541.86	0.37388	347.292	2.55690	1.23329	6.96309	0.1668	$4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^2 6\sigma^1 3\pi^0$ (70.93%),
	理论 ^[31]	65564.78	0.3669						$4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^2 6\sigma^0 3\pi^0$ (14.07%)
$3^1\Pi$	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	65151.48	0.42904	131.057	33.7213	0.93379	19.5468	0.0204	$4\sigma^1 5\sigma^2 2\pi^3 6\sigma^0 3\pi^0$ (89.79%)
$3^1\Sigma^+$	icMRCI+ $Q/56^*$ +SR+CV	77904.50	0.40229	182.037	20.4757	1.06690	12.7060	0.0668	$4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^2 6\sigma^1 3\pi^0$ (66.52%),
									$4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^2 6\sigma^0 3\pi^0$ (13.62%)

注: a)表示小括号里是组态函数系数的平方值; b)表示实验^[12]的 B_0 值; c)表示实验^[9]的 B_0 值.

SH⁺离子基电子组态形成 $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ 和 $b^1\Sigma^+$ 态 (如表 2 所列). 这 3 个态的势阱深度分别为 30037.08, 35122.31 和 36025.66 cm^{-1} , 分别包含 22, 25 和 26 个振动态. 本文 $X^3\Sigma^-$ 态的 $G_0(v''=1-3)$ [2459.95, 4830.22 和 7108.68 cm^{-1}] 与实验值^[9-11,14] 符合得很好, 它们分别比 Rostas 等^[14] 的 $G_0(v''=1-3)$ 稍微大 10.71 cm^{-1} (0.437%), 29.18 cm^{-1} (0.608%) 和 52.95 cm^{-1} (0.751%). 本文计算的 $X^3\Sigma^- (v''=0-3)$ 的 $B_{v''}$ (9.15997, 8.87823, 8.59698, 8.31643 cm^{-1}) 和 $D_{v''}$ (4.871×10^{-4} , 4.828×10^{-4} , 4.779×10^{-4} , 4.749×10^{-4} cm^{-1}) 与相应的实验值^[8-11,14] 吻合得也很好; 其中, Civis 等^[11] $v''=0-3$ 的 $B_{v''}$ (9.13343, 8.84828, 8.56422, 8.28080 cm^{-1}) 分别比本文小 0.02654 cm^{-1} (0.291%), 0.02995 cm^{-1} (0.338%), 0.03276 cm^{-1} (0.383%), 0.03583 cm^{-1} (0.433%); 本文计算的 $D_{v''} (v''=0-3)$ 与 Rostas 等^[14] 报道的相应值 (4.912×10^{-4} , 4.813×10^{-4} , 4.749×10^{-4} , 4.721×10^{-4} cm^{-1}) 的偏差分别为 4.10×10^{-6} cm^{-1} (0.835%), 1.50×10^{-6} cm^{-1} (0.312%), 3.00×10^{-6} cm^{-1} (0.632%) 和 2.80×10^{-6} cm^{-1} (0.593%). 从表 2 可以发现, 本文所得 $X^3\Sigma^-$

态的 R_e , ω_e , B_e 和 D_e 值与测量值^[5,11,14] 也相当一致. 具体而言, R_e 和 D_e 分别与 Rostas 等^[14] 的偏差为 0.00018 nm(0.132%) 和 0.0241 eV(0.651%), ω_e 和 B_e 分别与最近的实验值^[5] 的偏差为 0.09 cm^{-1} (0.004%) 和 0.03657 cm^{-1} (0.394%), 仅理论^[25,26,29,30,32,33] 的 R_e 、理论^[21-23,25,30,31,33] 的 B_e 及理论^[25,26,29,30,32] 的 D_e 值比本文更接近实验值^[5,11,14].

本文所得到的 $a^1\Delta$ 态的 $\Delta G_{v'+1/2}(v'=0-2)$ [2471.18, 2384.67, 2297.82 cm^{-1}] 和 B_0 (9.16964 cm^{-1}) 与 Milan 等^[12,13] 的实验值吻合得很好; 其中, $\Delta G_{v'+1/2}(v'=0-2)$ 与 Milan 等^[13] 报道的相应值 (2479, 2367 和 2297 cm^{-1}) 的偏差分别为 7.82 cm^{-1} (0.315%), 17.67 cm^{-1} (0.747%), 0.82 cm^{-1} (0.036%), 所得 B_0 比 Milan 等^[12] 的实验值 (9.186 cm^{-1}) 小 0.01636 cm^{-1} (0.178%). 由表 2 可知, 本文 $a^1\Delta$ 态的 ω_e 仅比 Milan 等^[13] 的实验值大 1.36 cm^{-1} (0.053%), 本文的 $\omega_e x_e$ 也比理论值^[22,31,33] 更接近 Milan 等^[13] 的实验值.

本文 $b^1\Sigma^+$ 态的 $\Delta G_{v'+1/2}(v'=0-1)$ 分别为 2478.67 和 2390.90 cm^{-1} , 它们比 Milan 等^[13] 的实

验值 (2469 和 2374 cm^{-1}) 分别大 9.67 cm^{-1} (0.392%) 和 16.90 cm^{-1} (0.712%). 本文所得 B_0 (9.17952 cm^{-1}) 和 D_0 ($4.823 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$) 仅比 Levick 和 Sarre^[19] 的实验值 (9.1642 cm^{-1} 和 $4.82 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$) 分别大 0.01532 cm^{-1} (0.167%) 和 $3.00 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ (0.062%). 本文所得 ω_e 也仅比 Milan 等^[13] 的实验值大 3.51 cm^{-1} (0.137%) (见表 2).

单电子从 5σ 轨道跃迁到 2π 轨道形成 SH^+ 的第一激发电子组态, 该激发电子组态产生的分子态为 $A^3\Pi$ 和 $c^1\Pi$ 态 (见表 2); 这两个态的势阱深度分别为 14207.03 和 6682.78 cm^{-1} , 分别包括 16 和 11 个振动态. 从表 2 可以发现, 本文所得 $A^3\Pi$ 态的 T_e , R_e , ω_e , B_e 和 D_e 值与 Rostas 等^[14] 相应值的偏差分别为 99.15 cm^{-1} (0.327%), 0.00036 nm (0.240%), 5.36 cm^{-1} (0.321%), 0.01136 cm^{-1} (0.148%) 和 0.0153 eV (0.861%), 可见它们吻合得很好. 仅 González-Luque 等^[23] 的 R_e 和 B_e 值及 Liu 等^[32] 的 ω_e 和 D_e 值比本文的结果稍微接近 Rostas 等^[14] 的实验值. 本文计算的 T_{00} , T_{10} 和 T_{13} 分别为 30008.76, 31595.52 和 24486.84 cm^{-1} , 比 Rostas 等^[14] 和 Edwards 等^[16] 的实验值分别大 100.93 cm^{-1} (0.338%), 110.45 cm^{-1} (0.351%), 57.50 cm^{-1} (0.235%). 本文计算的 $v' = 0, 1$ 振动态的 $B_{v'}$ (7.47891, 7.14589 cm^{-1}) 仅分别比 Rostas 等^[14] 的相应值 (7.47744, 7.12010 cm^{-1}) 大 0.00147 cm^{-1} (0.020%) 和 0.02579 cm^{-1} (0.362%); 本文计算的 $D_{v'}$ ($v' = 0, 1$) 分别为 6.311×10^{-4} 和 $6.188 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$, 它们与 Rostas 等^[14] 的值 (6.312×10^{-4} , $6.129 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$) 的偏差分别为 $1.00 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ (0.016%) 和 $5.90 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$ (0.963%).

本文所得 $c^1\Pi$ 态的 B_0 (6.29936 cm^{-1}) 和 D_0 ($6.641 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$) 仅分别比 Levick 和 Sarre^[19] 相应的实验值 (6.2286 cm^{-1} 和 $6.64 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$) 大 0.07076 cm^{-1} (1.136%) 和 $1.00 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ (0.015%).

电子从 2π 跃迁到 6σ 形成 SH^+ 离子的第二激发电子组态, 分子态为 $2^3\Pi$ 和 $2^1\Pi$ (见表 2). 这两个态的势阱深度分别为 3025.24 和 1362.94 cm^{-1} , 分别包括 9 个和 6 个振动态. 双电子从 5σ 轨道跃迁到 2π 轨道形成第三激发电子组态, 分子态为 $2^1\Sigma^+$ (排斥态). 5σ 轨道的电子被激发到 6σ 轨道而产生第四激发电子组态, 分子态为 $1^5\Sigma^-$, $2^3\Sigma^-$, $1^3\Delta$, $1^1\Sigma^-$, $1^3\Sigma^+$, $3^3\Sigma^-$, $2^1\Delta$ 和 $3^1\Sigma^+$ 态; 这 8 个态的势阱深度分别为 231.77, 1814.18, 293.44, 210.04,

228.47, 1876.73, 1345.64 和 538.81 cm^{-1} , 分别包括 4, 6, 4, 3, 3, 14, 6 和 7 个振动态. 通过将电子从 4σ 轨道跃迁到 2π 轨道而形成第五激发电子组态, 分子态为排斥态 $3^3\Pi$ 和弱束缚态 $3^1\Pi$.

3.2 30 个 Ω 态的光谱常数

纳入自旋-轨道耦合效应后, SH^+ 离子第 1—第 6 离解极限进一步分裂为 10 个离解极限. 这 10 个离解极限所产生的 35 个 Ω 态、本文计算得到的离解极限能量间隔、测量值^[49] 以及理论值^[33] 见表 3. 30 个束缚/弱束缚 Ω 态的光谱常数及平衡核间距处 Ω 态构成则列入表 4. 从表 3 可以看出, 本文所得的离解极限能量间隔与 Sansonetti 和 Martin^[49] 的测量值仍然一致.

从图 1 可以发现, $X^3\Sigma^-$, $1^3\Sigma^+$, $2^1\Delta$, $3^1\Pi$ 和 $3^1\Sigma^+$ 态在束缚区域与其他电子态无交叉, 考虑自旋-轨道耦合效应后, 这 5 个 Λ -S 态分裂成 7 个 Ω 态 ($X^3\Sigma_{0+}^-$, $X^3\Sigma_1^-$, $1^3\Sigma_1^+$, $1^3\Sigma_{0-}^+$, $2^1\Delta_2$, $3^1\Sigma_{0+}^+$ 和 $3^1\Pi_1$) 的光谱常数与相应的 5 个 Λ -S 态的对应值差别不大 (见表 2 和表 4). 例如, 对于 R_e 处的势能, $X^3\Sigma_{0+}^-$ 和 $X^3\Sigma_1^-$ 态分别比 $X^3\Sigma$ 态低 12.95 cm^{-1} 和 2.20 cm^{-1} , $1^3\Sigma_1^+$ 和 $1^3\Sigma_{0-}^+$ 分别比 $1^3\Sigma^+$ 态高 22.95 cm^{-1} 和 24.04 cm^{-1} , $2^1\Delta_2$ 比 $2^1\Delta$ 态高 11.41 cm^{-1} , $3^1\Sigma_{0+}^+$ 比 $3^1\Sigma^+$ 态高 14.92 cm^{-1} , $3^1\Pi_1$ 比 $3^1\Pi$ 态高 8.34 cm^{-1} . 对于 R_e , ω_e 和 D_e 值, $1^3\Sigma_{0-}^+$ 和 $1^3\Sigma_1^+$ 分别与 $1^3\Sigma^+$ 态差别为 0.00012 nm, 4.202 cm^{-1} 和 0.0006 eV 及 0.00015 nm, 9.457 cm^{-1} 和 0.0006 eV; $2^1\Delta_2$ 和 $2^1\Delta$ 态的差别为 0.00007 nm, 0.241 cm^{-1} 和 0.0004 eV; $3^1\Sigma_{0+}^+$ 态的值仅分别比 $3^1\Sigma^+$ 态的相应值大 0.00001 nm, 0.022 cm^{-1} 和 0 eV; $3^1\Pi_1$ 和 $3^1\Pi$ 态的差别分别为 0.00002 nm, 0.147 cm^{-1} 和 0.0001 eV.

纳入自旋-轨道耦合效应后, 其他 13 个 Λ -S 态产生 28 个 Ω 态 (5 个 $\Omega = 0$ 态、7 个 $\Omega = 0^+$ 态、9 个 $\Omega = 1$ 态、6 个 $\Omega = 2$ 态和 1 个 $\Omega = 3$ 态). 从图 1 可以发现, 这 13 个 Λ -S 态之间存在复杂的交叉现象, 本文仅讨论对 Ω 态势能曲线有影响的一些交叉. 例如, $a^1\Delta$ 态和 $1^5\Sigma$ 态相交于 $R = 0.23564$ nm; $b^1\Sigma^+$ 态与 $A^3\Pi$ 和 $2^3\Sigma$ 态分别在 $R = 0.21280$ nm 和 $R = 0.24478$ nm 处交叉; $A^3\Pi$ 态还分别与 $1^5\Sigma$ 和 $2^3\Sigma$ 态相交于 $R = 0.21043$ nm 和 $R = 0.30500$ nm; $c^1\Pi$ 态分别与 $1^5\Sigma^-$, $2^3\Sigma$ 和 $1^3\Delta$ 态相交于 $R = 0.19560, 0.25592$ 和 0.37249 nm; $2^3\Pi$

表 3 SH⁺离子 35 个 Ω 态的离解关系
Table 3. Dissociation relationships for the thirty-five Ω states of SH⁺ ion.

原子态	Ω 态	能量/cm ⁻¹			
		本文	实验 ^[49]	理论 ^[33]	本文与实验 ^[49] 的偏差
S ⁺ (⁴ S _{3/2}) + H(² S _{1/2})	2, 1(2), 0 ⁺ , 0 ⁻	0	0	0	0
S ⁺ (² D _{3/2}) + H(² S _{1/2})	2, 1(2), 0 ⁺ , 0 ⁻	14683.27	14852.94	14312	169.67(1.142%)
S ⁺ (² D _{5/2}) + H(² S _{1/2})	3, 2(2), 1(2), 0 ⁺ , 0 ⁻	14749.70	14884.73	14340	135.03(0.907%)
S ⁺ (² P _{1/2}) + H(² S _{1/2})	0 ⁻ , 0 ⁺ , 1	24300.85	24524.83	24109	223.98(0.913%)
S ⁺ (² P _{3/2}) + H(² S _{1/2})	2, 1(2), 0 ⁺ , 0 ⁻	24334.18	24571.54	24141	237.36(0.966%)
S(³ P ₂) + H ⁺ (¹ S ₀)	2, 1, 0 ⁺	26163.12	26119.65		43.47(0.166%)
S(³ P ₁) + H ⁺ (¹ S ₀)	1, 0 ⁺	26569.71	26515.71		54.00(0.204%)
S(³ P ₀) + H ⁺ (¹ S ₀)	0 ⁻	26753.83	26693.29		60.54(0.227%)
S(¹ D ₂) + H ⁺ (¹ S ₀)	2, 1, 0 ⁺	35302.53	35358.26		55.73(0.158%)
S(¹ S ₀) + H ⁺ (¹ S ₀)	0 ⁺	47912.93	48299.60		386.67(0.801%)

表 4 SH⁺离子 30 个 Ω 态的光谱常数
Table 4. Spectral constants of the thirty Ω states for SH⁺ ion.

Ω 态	T_e /cm ⁻¹	R_e /nm	ω_e /cm ⁻¹	$\omega_e x_e$ /cm ⁻¹	B_e /cm ⁻¹	$10^2 \alpha_e$ /cm ⁻¹	D_e /eV	在 R_e 附近主要的 Λ -S 态/%
X ³ Σ^+_{0+}	0	0.13620	2547.56	43.2445	9.23971	24.2005	3.7247	X ³ Σ^- (99.94), b ¹ Σ^+ (0.06)
X ³ Σ^-_1	10.75	0.13620	2547.48	43.2333	9.23948	24.1901	3.7234	X ³ Σ^- (100.00)
(1)2 ^{第一势阱}	9450.80	0.13612	2573.87	46.0128	9.28908	26.3924	2.8723	a ¹ Δ (100.00)
(1)2 ^{第二势阱}	29815.19	0.34963	166.454	38.3857	1.42382	32.1592	0.0288	1 ⁵ Σ^- (99.96), 2 ³ Π (0.04)
(2)0 ⁺	18309.67	0.13608	2574.94	44.1139	9.27761	24.0330	3.2512	b ¹ Σ^+ (99.90), X ³ Σ^- (0.06), A ³ Π (0.04)
(2)2 ^{第一势阱}	30240.09	0.14972	1696.85	49.7033	7.65112	25.4811	1.7760	A ³ Π (99.98), a ¹ Δ (0.02)
(2)2 ^{第二势阱}	32806.85	0.23380	2509.39	—	3.16915	—	1.4580	a ¹ Δ (77.40), 1 ⁵ Σ^- (22.60)
(2)1 ^{第一势阱}	30450.79	0.14974	1695.16	47.9175	7.63611	21.9436	0.5737	A ³ Π (99.92), c ¹ Π (0.08)
(2)1 ^{第二势阱}	29815.41	0.34974	166.287	38.2853	1.42357	32.1552	0.0287	1 ⁵ Σ^- (99.96), 2 ³ Π /1 ³ Σ^+ (0.02)
(3)0 ⁺	30673.77	0.14974	1694.38	53.4587	7.70022	38.8758	1.7345	A ³ Π (100.00)
(1)0 ^{- 第一势阱}	30678.82	0.14972	1694.69	52.0127	7.68855	36.0301	0.5236	A ³ Π (99.96), 1 ³ Σ^+ (0.04)
(1)0 ^{- 第二势阱}	29815.41	0.34973	166.291	38.3016	1.42343	32.1416	0.0287	1 ⁵ Σ^- (99.96), 1 ³ Σ^+ (0.04)
(3)2	36841.67	0.21486	2156.09	105.219	3.74364	2.85076	0.9665	A ³ Π (98.14), 1 ⁵ Σ^- (1.80), a ¹ Δ (0.06)
(2)0 ⁻	37187.56	0.21388	2060.02	79.4391	3.77473	2.45528	0.9271	A ³ Π (99.64), 1 ⁵ Σ^- (0.36)
(3)1 ^{第一势阱}	37987.11	0.16284	1300.51	—	6.66115	—	0.8118	c ¹ Π (99.88), A ³ Π (0.12)
(3)1 ^{第二势阱}	37024.27	0.21546	2152.30	—	3.71384	—	0.9312	A ³ Π (99.33), 1 ⁵ Σ^- (0.40), c ¹ Π (0.27)
(4)1	39384.28	0.19998	2690.28	495.643	4.32746	19.2305	0.6441	c ¹ Π (99.76), A ³ Π (0.22), 2 ³ Σ^- (0.02)
(5)1	42930.77	0.25650	1185.01	332.068	2.78170	50.8417	0.2116	c ¹ Π (97.84), 2 ³ Σ^- (1.62), A ³ Π (0.44), 1 ³ Δ /2 ³ Π (0.04), 1 ³ Σ^+ (0.02)
(4)0 ⁺	43840.50	0.23710	1966.06	92.9619	3.06675	0.09380	1.3030	2 ³ Σ^- (99.44), b ¹ Σ^+ (0.52), A ³ Π (0.04)
(6)1	44277.03	0.32579	238.476	30.0397	1.55515	23.5282	0.0485	1 ³ Δ (99.48), c ¹ Π (0.24), A ³ Π (0.12), 2 ³ Π /2 ¹ Π (0.08)
(4)2	44277.91	0.32581	237.588	71.7403	1.54796	33.6822	0.0376	1 ³ Δ (99.72), A ³ Π (0.16), 2 ³ Π (0.12)
1 ³ Δ_3	44278.35	0.32626	242.418	83.0728	1.56957	40.1452	0.0360	1 ³ Δ (99.78), c ¹ Π (0.09), A ³ Π (0.05), 2 ³ Π /2 ¹ Π (0.04)
(3)0 ⁻	44318.07	0.35846	160.048	35.4678	1.35376	29.6762	0.0272	1 ¹ Σ^- (99.81), A ³ Π (0.08), 1 ³ Σ^+ (0.07), 2 ³ Π (0.04)
(4)0 ⁻	51249.52	0.26088	619.367	10.2581	2.48406	1.25983	0.3923	2 ³ Π (99.78), 1 ¹ Σ^- /1 ³ Σ^+ (0.09), A ³ Π (0.04)
(5)0 ⁺	51250.18	0.26088	621.277	11.7401	2.48164	1.38666	0.3923	2 ³ Π (99.92), A ³ Π (0.04), b ¹ Σ^+ /2 ³ Σ^- (0.02)

表 4 (续) SH⁺离子 30 个 Ω 态的光谱常数
Table 4 (continued). Spectral constants of the thirty Ω states for SH⁺ ion.

Ω 态	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^2 \alpha_e/\text{cm}^{-1}$	D_e/eV	在 R_e 附近主要的 Λ -S 态/%
(7)1	51382.08	0.26228	605.316	10.4383	2.43928	2.66297	0.3774	$2^3\Pi(98.88)$, $2^1\Pi(0.82)$, $1^3\Delta(0.16)$, $c^1\Pi(0.06)$, $1^3\Sigma^+(0.04)$, $2^3\Sigma^-/1^5\Sigma^-(0.02)$
(5)2	51522.11	0.26449	589.971	9.18912	2.39668	3.44104	0.3601	$2^3\Pi(99.70)$, $1^3\Delta(0.18)$, $A^3\Pi/1^1\Delta/1^5\Sigma^-(0.04)$
(8)1	53062.60	0.26322	536.821	45.1547	2.48197	17.1823	0.1675	$2^1\Pi(98.90)$, $2^3\Pi(0.80)$, $1^3\Delta(0.20)$, $2^3\Sigma^-(0.10)$
$1^3\Sigma_1^+$	54128.37	0.35107	174.011	49.6721	1.43237	35.9687	0.0277	$1^3\Sigma^+(99.70)$, $1^3\Delta(0.08)$, $2^1\Pi(0.06)$, $c^1\Pi/A^3\Pi(0.05)$, $3^3\Sigma^-(0.04)$, $1^5\Sigma^-(0.02)$
$1^3\Sigma_0^+$	54128.46	0.35110	168.756	44.2580	1.42849	35.8142	0.0277	$1^3\Sigma^+(99.79)$, $A^3\Pi(0.12)$, $1^1\Sigma^-(0.07)$, $1^5\Sigma^-(0.02)$
(6)0 ⁺	54608.58	0.38012	336.256	20.2064	1.19374	7.77952	0.2170	$3^3\Sigma^-(98.55)$, $3^3\Pi(1.32)$, $2^1\Sigma^+(0.06)$, $2^3\Pi(0.04)$, $3^1\Sigma^+(0.03)$
(10)1	54629.21	0.37990	337.782	20.1862	1.19513	7.73759	0.2169	$3^3\Sigma^-(99.06)$, $3^3\Pi(0.85)$, $3^1\Pi(0.04)$, $2^3\Pi(0.03)$, $1^3\Sigma^+(0.02)$
$2^1\Delta_2$	63566.22	0.37395	347.051	2.56885	1.23417	7.29528	0.1664	$2^1\Delta(99.84)$, $3^3\Pi(0.16)$
$3^1\Pi_1$	65159.82	0.42902	131.204	33.7622	0.93415	19.5788	0.0205	$3^1\Pi(99.91)$, $3^3\Pi(0.05)$, $3^3\Sigma^-(0.04)$
$3^1\Sigma_0^+$	77932.37	0.40230	182.059	20.4669	1.06687	12.7012	0.0668	$3^1\Sigma^+(99.93)$, $3^3\Pi(0.04)$, $3^3\Sigma^-(0.03)$

态分别与 $1^5\Sigma^-$, $2^3\Sigma^-$, $1^3\Delta$ 及 $1^1\Sigma^-$ 态在 $R = 0.13402$, 0.17384 , 0.19271 和 0.20010 nm 处交叉; $2^1\Pi$ 态分别与 $2^3\Sigma^-$ 和 $1^3\Delta$ 态相交于 $R = 0.16183$ nm 和 $R = 0.17751$ nm; $3^3\Sigma^-$ 与 $3^3\Pi$ 态相交于 $R = 0.17495$ nm; $2^1\Sigma^+$ 态分别与 $2^3\Sigma^-$, $3^3\Sigma^-$ 及 $3^3\Pi$ 态在 $R = 0.14225$, 0.21551 和 0.22478 nm 处交叉. 然而在自旋-轨道耦合的 28 个 Ω 态中, 这些交叉变成对称性相同 Ω 态间 (0 和 0 态、0⁺和 0⁺态、1 和 1 态、2 和 2 态) 的不能交叉; 因此, 除了 $1^3\Delta_3$, $3^3\Pi_2$ 和 $3^3\Pi_0^-$ 态之外, 其他 25 个 Ω 态 [其中 (7)0⁺, (11)1 和 (8)0⁺ 为排斥态] 的势能曲线的形状明显不同于相应 Λ -S 态的势能曲线的形状 (见图 1 和图 2), 并且 22 个束缚/弱束缚 Ω 态的光谱常数与相应 Λ -S 态的光谱常数相比有很大的变化 (见表 2 和表 4). 详细地分析发现: (1)2^{第一势阱} ($v' = 0-8$) 和 (2)0⁺ ($v' = 0-5$) 的主要 Λ -S 成分分别为 $a^1\Delta$ 态和 $b^1\Sigma^+$ 态; (2)2^{第一势阱} ($v' = 0-2$), (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2$), (3)0⁺ ($v' = 0-2$) 和 (1)0⁺ ($v' = 0-2$) 的主要 Λ -S 成分为 $A^3\Pi$ 态. 类似 OH⁺ 离子 [38], SH⁺ 离子 $A^3\Pi_\Omega$ 也是倒转态, 本文所得 A_e 分别为 -210.70 cm⁻¹ [(2)2^{第一势阱}-(2)1^{第一势阱}] 和 -222.95 cm⁻¹ [(2)1^{第一势阱}-(3)0⁺] (见表 4), 它们与 Rostas 等 [14] 的测量值 (-216.95 cm⁻¹) 吻合很好.

3.3 跃迁特性

由 3.2 节分析可知, $X^3\Sigma_{0+}^-$, $X^3\Sigma_1^-$, (1)2^{第一势阱} ($v' = 0-8$), (2)0⁺ ($v' = 0-5$), (2)2^{第一势阱} ($v' = 0-$

2), (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2$) 和 (3)0⁺ ($v' = 0-2$) 这 7 个 Ω 态受其他 Ω 态的微扰效应较弱. 根据跃迁选择定则, 这 7 个 Ω 态间发生 12 对跃迁. 表 5—表 16 列出了 (1)2^{第一势阱} ($v' = 0-8$, $J' = 2, +$)- $X^3\Sigma_1^-$ (v'' , $J'' = 1, -$), (2)0⁺ ($v' = 0-5$, $J' = 0, +$)- $X^3\Sigma_{0+}^-$ (v'' , $J'' = 1, -$)/ $X^3\Sigma_1^-$ (v'' , $J'' = 1, -$), (2)2^{第一势阱} ($v' = 0-2$, $J' = 2, +$)- $X^3\Sigma_1^-$ (v'' , $J'' = 1, -$)/(1)2^{第一势阱} ($v'' = 0-8$, $J'' = 2, -$), (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2$, $J' = 1, +$)- $X^3\Sigma_{0+}^-$ (v'' , $J'' = 1, -$)/ $X^3\Sigma_1^-$ (v'' , $J'' = 1, -$)/(1)2^{第一势阱} ($v'' = 0-8$, $J'' = 2, -$)/(2)0⁺ ($v'' = 0-5$, $J'' = 1, -$) 和 (3)0⁺ ($v' = 0-2$, $J' = 0, +$)- $X^3\Sigma_{0+}^-$ (v'' , $J'' = 1, -$)/ $X^3\Sigma_1^-$ (v'' , $J'' = 1, -$)/(2)0⁺ ($v'' = 0-5$, $J'' = 1, -$) 一些相对大的振动-转动跃迁数据. 表 17 则给出了 (1)2^{第一势阱} ($v' = 0-8$, $J' = 2, +$), (2)0⁺ ($v' = 0-5$, $J' = 0, +$), (2)2^{第一势阱} ($v' = 0-2$, $J' = 2, +$), (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2$, $J' = 1, +$) 和 (3)0⁺ ($v' = 0-2$, $J' = 0, +$) 态的 $\tau_{v',J'}$ 和 Γ_r .

表 5—16 所列的 12 对跃迁中, 仅有 (1)2^{第一势阱} ($v' = 0-8$, $J' = 2, +$)- $X^3\Sigma_1^-$ (v'' , $J'' = 1, -$), (2)0⁺ ($v' = 0-5$, $J' = 0, +$)- $X^3\Sigma_{0+}^-$ (v'' , $J'' = 1, -$)/ $X^3\Sigma_1^-$ (v'' , $J'' = 1, -$) 跃迁的 $R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 具有对角化, 但这 3 对跃迁的光子散射速率均较低、 $gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 很小, 并且由表 17 可知, $\tau_{v',J'}$ 过长. 综上, 这 12 对跃迁均不满足激光冷却 SH⁺ 离子的准则.

由表 5 可知, (1)2^{第一势阱} ($v' = 0-8$, $J' = 2, +$)- $X^3\Sigma_1^-$ (v'' , $J'' = 1, -$) 跃迁 $\Delta v = 0$ 的 9 条极弱辐射的 $A_{v',J' \rightarrow v'',J''}$, $R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$, $gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 和 $\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}$

表 5 SH⁺离子 (1)2^{第一势阱}($v' = 0-8, J' = 2, +$) 态和 X³Σ₁⁻ ($v'', J'' = 1, -$) 态之间的一些跃迁数据

Table 5. Some transition data between the (1)2^{1st well}($v' = 0-8, J' = 2, +$) and X³Σ₁⁻ ($v'', J'' = 1, -$) states of SH⁺ ion.

(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$	(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$
(0, 0)	9457.82	0.6352	0.9990	5.323×10^{-8}	1057.35	(1, 1)	9473.61	0.6130	0.9943	5.120×10^{-8}	1055.58
(2, 2)	9494.83	0.5963	0.9900	4.958×10^{-8}	1053.22	(3, 3)	9517.20	0.5831	0.9868	4.825×10^{-8}	1050.75
(4, 4)	9544.13	0.5699	0.9834	4.690×10^{-8}	1047.78	(5, 5)	9577.10	0.5537	0.9786	4.525×10^{-8}	1044.18
(6, 6)	9628.56	0.5322	0.9696	4.303×10^{-8}	1038.60	(7, 7)	9707.30	0.5020	0.9537	3.993×10^{-8}	1030.17
(8, 8)	9783.17	0.4601	0.9383	3.603×10^{-8}	1022.18						

表 6 SH⁺离子 (2)0⁺($v' = 0-5, J' = 0, +$) 态和 X³Σ₀₊⁻ ($v'', J'' = 1, -$) 态之间的一些跃迁数据

Table 6. Some transition data between the (2)0⁺($v' = 0-5, J' = 0, +$) and X³Σ₀₊⁻ ($v'', J'' = 1, -$) states of SH⁺ ion.

(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$	(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$
(0, 0)	18300.93	3.7548	0.9954	1.681×10^{-8}	546.43	(1, 1)	18322.48	3.4611	0.9813	1.546×10^{-8}	545.79
(2, 2)	18349.12	2.9931	0.9703	1.333×10^{-8}	545.00	(3, 3)	18391.11	2.4312	0.9460	1.078×10^{-8}	543.75
(4, 4)	18471.66	2.0991	0.9116	9.223×10^{-9}	541.38	(5, 5)	18563.35	2.1080	0.9242	9.171×10^{-9}	538.71

表 7 SH⁺离子 (2)0⁺($v' = 0-5, J' = 0, +$) 态和 X³Σ₁⁻ ($v'', J'' = 1, -$) 态之间的一些跃迁数据

Table 7. Some transition data between the (2)0⁺($v' = 0-5, J' = 0, +$) and X³Σ₁⁻ ($v'', J'' = 1, -$) states of SH⁺ ion.

(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$	(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$
(0, 0)	18299.42	1.709×10^2	0.9958	7.653×10^{-7}	546.48	(1, 1)	18320.74	1.655×10^2	0.9864	7.393×10^{-7}	545.84
(2, 2)	18347.15	1.624×10^2	0.9801	7.234×10^{-7}	545.05	(3, 3)	18388.92	1.631×10^2	0.9768	7.232×10^{-7}	543.82
(4, 4)	18469.26	1.701×10^2	0.9762	7.474×10^{-7}	541.45	(5, 5)	18560.75	1.841×10^2	0.9747	8.011×10^{-7}	538.78

表 8 SH⁺离子 (2)2^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 2, +$) 态和 X³Σ₁⁻ ($v'', J'' = 1, -$) 态之间的一些跃迁数据

Table 8. Some transition data between the (2)2^{1st well}($v' = 0-2, J' = 2, +$) and X³Σ₁⁻ ($v'', J'' = 1, -$) states of SH⁺ ion.

(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$	(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$
(0, 0)	29791.13	5.022×10^5	0.7616	4.241×10^{-3}	335.68	(0, 1)	27325.55	1.384×10^5	0.2099	1.389×10^{-3}	365.97
(0, 2)	24957.19	1.752×10^4	0.0266	2.109×10^{-4}	400.69	(1, 0)	31381.91	4.461×10^5	0.7076	3.395×10^{-3}	318.66
(1, 1)	28916.33	4.598×10^4	0.0730	4.122×10^{-4}	345.83	(1, 2)	26547.98	1.048×10^5	0.1662	1.114×10^{-3}	376.68
(1, 3)	24275.34	2.993×10^4	0.0475	3.807×10^{-4}	411.95	(2, 0)	32859.06	2.367×10^5	0.4122	1.643×10^{-3}	304.34
(2, 1)	30393.48	2.605×10^5	0.4536	2.114×10^{-3}	329.02	(2, 3)	25752.49	3.552×10^4	0.0619	4.014×10^{-4}	388.32
(2, 4)	23575.92	2.746×10^4	0.0478	3.703×10^{-4}	424.17						

表 9 SH⁺离子 (2)2^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 2, +$) 态和 (1)2^{第一势阱}($v'' = 0-8, J'' = 2, -$) 态之间的一些跃迁数据

Table 9. Some transition data between the (2)2^{1st well}($v' = 0-2, J' = 2, +$) and (1)2^{1st well}($v'' = 0-8, J'' = 2, -$) states of SH⁺ ion.

(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$	(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$
(0, 0)	20342.46	56.837	0.3254	1.030×10^{-6}	491.59	(0, 1)	17860.81	79.289	0.4540	1.863×10^{-6}	559.90
(0, 2)	15470.96	33.604	0.1924	1.052×10^{-6}	646.39	(0, 3)	13175.67	4.563	0.0261	1.970×10^{-7}	758.99
(1, 0)	21933.18	9.742	0.0561	1.518×10^{-7}	455.94	(1, 1)	19451.53	8.828	0.0508	1.749×10^{-7}	514.11
(1, 2)	17061.67	71.270	0.4104	1.835×10^{-6}	586.12	(1, 3)	14766.38	63.508	0.3657	2.183×10^{-6}	677.23
(1, 4)	12562.64	17.867	0.1029	8.486×10^{-7}	796.03	(1, 5)	10448.91	2.148	0.0124	1.474×10^{-7}	957.06
(2, 1)	20927.61	23.542	0.1347	4.029×10^{-7}	477.85	(2, 2)	18537.75	4.406	0.0252	9.610×10^{-8}	539.45
(2, 3)	16242.46	29.571	0.1691	8.402×10^{-7}	615.68	(2, 4)	14038.72	70.094	0.4009	2.666×10^{-6}	712.33
(2, 5)	11924.99	36.150	0.2068	1.906×10^{-6}	838.59	(2, 6)	9889.51	8.857	0.0507	6.788×10^{-7}	1011.19
(2, 7)	7926.40	1.782	0.0102	2.126×10^{-7}	1261.63						

表 10 SH⁺离子 (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2, J' = 1, +$) 态和 X³Σ₀₊⁻ ($v'', J'' = 1, -$) 态之间的一些跃迁数据
Table 10. Some transition data between the (2)1^{1st well} ($v' = 0-2, J' = 1, +$) and X³Σ₀₊⁻ ($v'', J'' = 1, -$) states of SH⁺ ion.

(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$	(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$
(0, 0)	30004.43	8.544×10 ⁵	0.7611	4.269×10 ⁻³	333.29	(0, 1)	27538.80	2.360×10 ⁵	0.2102	1.400×10 ⁻³	363.13
(0, 2)	25170.39	2.998×10 ⁴	0.0267	2.129×10 ⁻⁴	397.30	(1, 0)	31594.50	7.584×10 ⁵	0.7072	3.417×10 ⁻³	316.52
(1, 1)	29128.88	7.803×10 ⁴	0.0728	4.136×10 ⁻⁴	343.31	(1, 2)	26760.47	1.786×10 ⁵	0.1665	1.122×10 ⁻³	373.69
(1, 3)	24487.76	5.120×10 ⁴	0.0477	3.840×10 ⁻⁴	408.38	(2, 0)	33065.48	3.964×10 ⁵	0.4128	1.631×10 ⁻³	302.44
(2, 1)	30599.85	4.342×10 ⁵	0.4521	2.085×10 ⁻³	326.81	(2, 2)	28231.44	1.381×10 ⁴	0.0144	7.791×10 ⁻⁵	354.22
(2, 3)	25958.74	5.886×10 ⁴	0.0613	3.928×10 ⁻⁴	385.23	(2, 4)	23782.10	4.634×10 ⁴	0.0483	3.685×10 ⁻⁴	420.49

表 11 SH⁺离子 (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2, J' = 1, +$) 态和 X³Σ₁⁻ ($v'', J'' = 1, -$) 态之间的一些跃迁数据
Table 11. Some transition data between the (2)1^{1st well} ($v' = 0-2, J' = 1, +$) and X³Σ₁⁻ ($v'', J'' = 1, -$) states of SH⁺ ion.

(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$	(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$
(0, 0)	30002.92	62.872	0.3531	3.141×10 ⁻⁷	333.31	(0, 1)	27537.06	76.527	0.4298	4.539×10 ⁻⁷	363.15
(0, 2)	25168.43	31.614	0.1775	2.245×10 ⁻⁷	397.33	(0, 3)	22895.51	6.318	0.0355	5.421×10 ⁻⁸	436.78
(1, 0)	31593.00	16.355	0.0797	7.370×10 ⁻⁸	316.53	(1, 1)	29127.13	8.333	0.0406	4.418×10 ⁻⁸	343.33
(1, 2)	26758.50	80.778	0.3937	5.074×10 ⁻⁷	373.72	(1, 3)	24485.58	70.939	0.3458	5.322×10 ⁻⁷	408.41
(1, 4)	22308.73	23.836	0.1162	2.154×10 ⁻⁷	448.26	(1, 5)	20227.66	4.288	0.0209	4.714×10 ⁻⁸	494.38
(2, 0)	33063.97	1.237	0.0052	5.091×10 ⁻⁹	302.45	(2, 1)	30598.11	20.696	0.0873	9.942×10 ⁻⁸	326.82
(2, 2)	28229.47	4.419	0.0186	2.494×10 ⁻⁸	354.25	(2, 3)	25956.56	36.607	0.1544	2.444×10 ⁻⁷	385.27
(2, 4)	23779.70	89.554	0.3777	7.123×10 ⁻⁷	420.54	(2, 5)	21698.64	56.319	0.2375	5.380×10 ⁻⁷	460.87
(2, 6)	19713.06	19.252	0.0812	2.228×10 ⁻⁷	507.29	(2, 7)	17824.76	5.842	0.0246	8.270×10 ⁻⁸	561.03
(2, 8)	16035.54	2.079	0.0088	3.636×10 ⁻⁸	623.63						

表 12 SH⁺离子 (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2, J' = 1, +$) 态和 (1)2^{第一势阱} ($v'' = 0-8, J'' = 2, -$) 态之间的一些跃迁数据
Table 12. Some transition data between the (2)1^{1st well} ($v' = 0-2, J' = 1, +$) and (1)2^{1st well} ($v'' = 0-8, J'' = 2, -$) states of SH⁺ ion.

(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$	(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$
(0, 0)	20545.10	88.944	0.7458	9.477×10 ⁻⁷	486.74	(0, 1)	18063.45	26.534	0.2225	3.658×10 ⁻⁷	553.62
(0, 2)	15673.59	3.527	0.0296	6.457×10 ⁻⁷	638.03	(1, 0)	22135.10	78.468	0.7088	7.203×10 ⁻⁷	451.78
(1, 1)	19653.45	6.985	0.0631	8.134×10 ⁻⁸	508.83	(1, 2)	17263.59	18.942	0.1711	2.858×10 ⁻⁷	579.27
(1, 3)	14968.31	5.666	0.0512	1.137×10 ⁻⁷	668.09	(2, 0)	23605.03	40.211	0.4137	3.246×10 ⁻⁷	423.65
(2, 1)	21123.38	43.820	0.4508	4.417×10 ⁻⁷	473.42	(2, 2)	18733.53	2.190	0.0225	2.806×10 ⁻⁸	533.81
(2, 3)	16438.24	5.374	0.0553	8.945×10 ⁻⁸	608.35	(2, 4)	14234.49	4.619	0.0475	1.025×10 ⁻⁷	702.53

值均随着 v' 的增大而逐渐减小, 这 9 条极弱辐射的光谱均位于近红外区, 对应 $gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 和 $\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 范围分别为 $3.603 \times 10^{-8} - 5.323 \times 10^{-8}$ 和 $1022.18 - 1057.35 \text{ nm}$.

由表 6 和表 7 可知, (2)0⁺($v' = 0-5, J' = 0, +$)-X³Σ₀₊⁻($v'', J'' = 1, -$)/X³Σ₁⁻($v'', J'' = 1, -$) 各产生 6 条光谱位于可见光区的弱辐射, 并且这 12 条 $\Delta v = 0$ 的弱辐射的 $R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 和 $\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 值也是随着 v' 的增大而逐渐减小.

由表 8 可知, (2)2^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 2, +$)-X³Σ₁⁻($v'', J'' = 1, -$) 系统的 11 条强辐射谱线集中

分布于 $304.34 - 424.17 \text{ nm}$ 的近紫外至紫光波段, 并且当 v' 相同时, $\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 均随着 v'' 的增大而逐渐增大, $\tilde{\nu}$ 则随着 v'' 的增大而逐渐减小. 本文所得 (0, 0) 带的 $\tilde{\nu}$ 较 Rostas 等 [14] 的实验值偏高 68.66 cm^{-1} (0.231%). 此外, 本文计算的 (2)2^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 4, +$)-X³Σ₁⁻($v'', J'' = 4, -$) 系统 (0, 0), (0, 1) 及 (0, 2) 带的 $\tilde{\nu}$ 分别为 $29731.43, 27270.92$ 和 24907.63 cm^{-1} , 它们与 Rostas 等 [14] 相应实验值的偏差仅分别为 18.89 cm^{-1} (0.064%), 4.21 cm^{-1} (0.015%) 和 12.60 cm^{-1} (0.051%); 本文所得 (2)2^{第一势阱}($v' = 1, J' = 3, +$)-X³Σ₁⁻($v'' = 3, J'' = 4, -$) 的

表 13 SH⁺离子 (2)1^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 1, +$) 态和 (2)0⁺($v'' = 0-5, J'' = 1, -$) 态之间的一些跃迁数据
Table 13. Some transition data between the (2)1^{st well}($v' = 0-2, J' = 1, +$) and (2)0⁺($v'' = 0-5, J'' = 1, -$) states of SH⁺ ion.

(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$	(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$
(0, 0)	11686.65	10.107	0.8178	3.328×10^{-7}	855.69	(0, 1)	9200.04	2.072	0.1677	1.101×10^{-7}	1086.97
(1, 0)	13293.93	10.976	0.8215	2.793×10^{-7}	752.24	(1, 2)	8413.11	1.349	0.1009	8.569×10^{-8}	1188.64
(2, 0)	14813.38	6.665	0.5044	1.366×10^{-7}	675.08	(2, 1)	12326.78	5.839	0.4419	1.728×10^{-7}	811.26

表 14 SH⁺离子 (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$) 态和 X³ Σ_1^- ($v'', J'' = 1, -$) 态之间的一些跃迁数据
Table 14. Some transition data between the (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$) and X³ Σ_1^- ($v'', J'' = 1, -$) states of SH⁺ ion.

(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$	(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$
(0, 0)	30220.38	8.784×10^5	0.7618	1.442×10^{-3}	330.91	(0, 1)	27754.52	2.421×10^5	0.2100	4.711×10^{-4}	360.31
(0, 2)	25385.89	3.044×10^4	0.0264	7.082×10^{-5}	393.93	(1, 0)	31833.68	7.924×10^5	0.7038	1.172×10^{-3}	314.14
(1, 1)	29367.82	8.847×10^4	0.0786	1.538×10^{-4}	340.52	(1, 2)	26999.18	1.889×10^5	0.1678	3.885×10^{-4}	370.39
(1, 3)	24726.26	5.087×10^4	0.0452	1.247×10^{-4}	404.44	(2, 0)	33359.17	4.025×10^5	0.3968	5.423×10^{-4}	299.77
(2, 1)	30893.31	4.746×10^5	0.4679	7.455×10^{-4}	323.71	(2, 3)	26251.75	7.124×10^4	0.0702	1.550×10^{-4}	380.93
(2, 4)	24074.90	4.774×10^4	0.0471	1.235×10^{-4}	415.38						

表 15 SH⁺离子 (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$) 态和 X³ Σ_{0+}^- ($v'', J'' = 1, -$) 态之间的一些跃迁数据
Table 15. Some transition data between the (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$) and X³ Σ_{0+}^- ($v'', J'' = 1, -$) states of SH⁺ ion.

(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$	(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$
(0, 0)	30221.89	2.335×10^2	0.3515	3.832×10^{-7}	330.89	(0, 1)	27756.27	2.860×10^2	0.4306	5.565×10^{-7}	360.29
(0, 2)	25387.85	1.185×10^2	0.1783	2.755×10^{-7}	393.90	(0, 3)	23115.15	23.586	0.0355	6.618×10^{-8}	432.63
(1, 0)	31835.19	59.208	0.0760	8.758×10^{-8}	314.12	(1, 1)	29369.57	34.969	0.0449	6.078×10^{-8}	340.50
(1, 2)	27001.15	3.141×10^2	0.4033	6.458×10^{-7}	370.36	(1, 3)	24728.45	2.677×10^2	0.3438	6.563×10^{-7}	404.40
(1, 4)	22551.81	86.173	0.1107	2.540×10^{-7}	443.43	(1, 5)	20470.94	14.625	0.0188	5.232×10^{-8}	488.51
(2, 1)	30895.06	76.543	0.0812	1.202×10^{-7}	323.68	(2, 3)	26253.94	1.715×10^2	0.1820	3.730×10^{-7}	380.90
(2, 4)	24077.30	3.697×10^2	0.3924	9.560×10^{-7}	415.34	(2, 5)	21996.43	2.178×10^2	0.2312	6.749×10^{-7}	454.63
(2, 6)	20011.00	69.369	0.0736	2.597×10^{-7}	499.74	(2, 7)	18122.83	17.788	0.0189	8.119×10^{-8}	551.80

表 16 SH⁺离子 (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$) 态和 (2)0⁺($v'' = 0-5, J'' = 1, -$) 态之间的一些跃迁数据
Table 16. Some transition data between the (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$) and (2)0⁺($v'' = 0-5, J'' = 1, -$) states of SH⁺ ion.

(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$	(v', v'')	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}/\text{nm}$
(0, 0)	11902.04	34.195	0.5205	3.619×10^{-7}	840.21	(0, 1)	9415.43	25.044	0.3812	4.235×10^{-7}	1062.11
(0, 2)	7021.23	5.868	0.0893	1.785×10^{-7}	1424.28	(1, 0)	13509.02	12.903	0.2396	1.060×10^{-7}	740.26
(1, 1)	11022.41	4.141	0.0769	5.110×10^{-8}	907.26	(1, 2)	8628.21	23.338	0.4333	4.700×10^{-7}	1159.01
(1, 3)	6316.42	11.530	0.2141	4.333×10^{-7}	1583.21	(1, 4)	4068.11	1.859	0.0345	1.684×10^{-7}	2458.19
(2, 0)	15027.62	1.800	0.0396	1.195×10^{-8}	665.45	(2, 1)	12541.01	12.873	0.2830	1.227×10^{-7}	797.40
(2, 3)	7835.03	11.554	0.2540	2.822×10^{-7}	1276.34	(2, 4)	5586.71	14.151	0.3111	6.797×10^{-7}	1790.00
(2, 5)	3424.99	3.968	0.0872	5.072×10^{-7}	2919.77						

$\tilde{\nu}(24168.67 \text{ cm}^{-1})$ 相较于 Edwards 等 [16] 的实验值 (24185.54 cm^{-1}) 偏低 $16.87 \text{ cm}^{-1}(0.070\%)$. 由表 9 可知, (2)2^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 2, +$)-(1)2^{第一势阱}($v'' = 0-8, J'' = 2, -$) 的 17 条弱辐射的波长覆盖可见光至近红外光区域 ($455.94-1261.63 \text{ nm}$), 对应的 $gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 范围为 $9.610 \times 10^{-8}-2.666 \times 10^{-6}$. 综上, (2)2^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 2, +$)-X³ Σ_1^- ($v'', J'' = 1, -$) 跃迁是决定 (2)2^{第一势阱}($v' = 0-2, J' =$

2, +) 态 $\tau_{v',J'}$ 的主要因素.

由表 10 可知, (2)1^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 1, +$)-X³ Σ_{0+}^- ($v'', J'' = 1, -$) 体系的 12 条强辐射谱线的光谱覆盖近紫外至紫光区域 ($302.44-420.49 \text{ nm}$), 对应的 $gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 范围为 $7.791 \times 10^{-5}-4.269 \times 10^{-3}$. 此外, 本文所得 (2)1^{第一势阱}($v' = 1, J' = 1-3, +$)-X³ Σ_{0+}^- ($v'' = 0, J'' = 1-3, -$) 系统 Q 支 $\tilde{\nu}$ 分别为 $31594.50, 31586.43$ 和 31574.32 cm^{-1} , 它们分别比

表 17 本文计算的 SH⁺离子 (1)2^{第一势阱}($v' = 0-8, J' = 2, +$), (2)0⁺($v' = 0-5, J' = 0, +$), (2)2^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 2, +$), (2)1^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 1, +$) 和 (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$) 态的 $\tau_{v',J'}$ 和 Γ_r

Table 17. The $\tau_{v',J'}$ and Γ_r of (1)2^{1st well}($v' = 0-8, J' = 2, +$), (2)0⁺($v' = 0-5, J' = 0, +$), (2)2^{1st well}($v' = 0-2, J' = 2, +$), (2)1^{1st well}($v' = 0-2, J' = 1, +$), and (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$) states for the SH⁺ ion calculated in this study.

v'	(1)2 ^{第一势阱} ($J' = 2, +$)		(2)0 ⁺ ($J' = 0, +$)		(2)2 ^{第一势阱} ($J' = 2, +$)		(2)1 ^{第一势阱} ($J' = 1, +$)		(3)0 ⁺ ($J' = 0, +$)	
	$\tau_{v',J'}/s$	Γ_r/cm^{-1}	$\tau_{v',J'}/ms$	Γ_r/cm^{-1}	$\tau_{v',J'}/\mu s$	Γ_r/cm^{-1}	$\tau_{v',J'}/ns$	Γ_r/cm^{-1}	$\tau_{v',J'}/ns$	Γ_r/cm^{-1}
0	1.573	3.375×10^{-12}	5.700	9.314×10^{-10}	1.516	3.501×10^{-6}	890.537	5.961×10^{-6}	866.778	6.125×10^{-6}
1	1.622	3.273×10^{-12}	5.836	9.096×10^{-10}	1.586	3.347×10^{-6}	932.228	5.695×10^{-6}	887.603	5.981×10^{-6}
2	1.660	3.198×10^{-12}	5.923	8.962×10^{-10}	1.741	3.049×10^{-6}	1040.960	5.100×10^{-6}	984.951	5.390×10^{-6}
3	1.692	3.137×10^{-12}	5.897	9.002×10^{-10}						
4	1.726	3.077×10^{-12}	5.665	9.371×10^{-10}						
5	1.767	3.004×10^{-12}	5.232	1.015×10^{-9}						
6	1.822	2.914×10^{-12}								
7	1.900	2.794×10^{-12}								
8	2.039	2.603×10^{-12}								

Edwards 等^[16] 的实验值偏高 86.89 cm⁻¹(0.276%), 76.16 cm⁻¹(0.242%) 和 69.84 cm⁻¹(0.222%); 而本文所得 (2)1^{第一势阱}($v' = 1, J' = 6$ 和 $7, +$)-X³ Σ_0^+ ($v'' = 3, J'' = 5$ 和 $6, -$) 系统 R 支的 $\tilde{\nu}$ (24539.98 和 24539.74 cm⁻¹) 则较 Edwards 等^[16] 的实验值分别偏低 31.70 cm⁻¹(0.129%) 和 48.33 cm⁻¹(0.197%). 由表 11 可知, (2)1^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 1, +$)-X³ Σ_1^- ($v'', J'' = 1, -$) 体系的 19 条从近紫外到红光的弱辐射谱线分布于 302.45—623.63 nm 的波长范围内, 对应的 $gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$ 范围为 5.091×10^{-9} — 7.123×10^{-7} . 由表 12 可知, (2)1^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 1, +$)-(1)2^{第一势阱}($v'' = 0-8, J'' = 2, -$) 系统产生 12 条分布于可见光区的弱辐射谱线, 对应的 $\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 范围为 423.65—702.53 nm, $gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$ 范围为 2.806×10^{-8} — 9.477×10^{-7} . 由表 13 可知, (2)1^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 1, +$)-(2)0⁺($v'' = 0-5, J'' = 1, -$) 产生 6 条光谱覆盖红光至近红外光区域 (675.08—1188.64 nm) 的弱辐射谱线, 对应的 $gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$ 范围为 8.569×10^{-8} — 3.328×10^{-7} . 因此, (2)1^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 1, +$)-X³ Σ_0^+ ($v'', J'' = 1, -$) 是决定 (2)1^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 1, +$) 态 $\tau_{v',J'}$ 的主要因素.

由表 14 可知, (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$)-X³ Σ_1^- ($v'', J'' = 1, -$) 产生 11 条分布在近紫外至紫光区域 (299.77—415.38 nm) 的强辐射谱线, 对应的 $gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$ 范围为 7.082×10^{-5} — 1.442×10^{-3} . 由表 15 可知, (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$)-X³ Σ_0^+

($v'', J'' = 1, -$) 可产生 16 条光谱范围从近紫外区域延伸至绿光区域 (314.12—551.80 nm) 的弱辐射谱线, 对应的 $gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$ 范围为 5.232×10^{-8} — 9.560×10^{-7} . 由表 16 可知, (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$)-(2)0⁺($v'' = 0-5, J'' = 1, -$) 产生 13 条光谱从红光区域延伸至近红外区域 (665.45—2919.77 nm) 的弱辐射谱线, 对应的 $gf_{v',J' \leftarrow v'',J''}$ 范围为 1.195×10^{-8} — 6.797×10^{-7} . 因此, (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$)-X³ Σ_1^- ($v'', J'' = 1, -$) 是 (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$) 态 $\tau_{v',J'}$ 的主要贡献因素. 另外, 当 v' 相同时, (2)2^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 2, +$), (2)1^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 1, +$) 和 (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$) 所辐射的这 9 对跃迁的 $\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}$ 均随着 v'' 的增大而逐渐增大, $\tilde{\nu}$ 则随着 v'' 的增大而逐渐减小 (见表 8—表 16).

由表 17 可知, (1)2^{第一势阱}($v' = 0-8, J' = 2, +$), (2)2^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 2, +$), (2)1^{第一势阱}($v' = 0-2, J' = 1, +$) 和 (3)0⁺($v' = 0-2, J' = 0, +$) 这 4 个态的 $\tau_{v',J'}$ 均随 v' 的增大而逐渐增长, Γ_r 则随 v' 的增大而逐渐减小; 并且这 4 个态的 $\tau_{v',J'}$ 随 v' 的变化分别不超过 0.466 s, 0.225 μ s, 150.423 ns 和 118.173 ns. (2)0⁺($v' = 0-5, J' = 0, +$) 的 $\tau_{v',J'}$ 随 v' 的增大先增长后缩短, Γ_r 则随 v' 的增大先减小后增大; 并且这个态 $\tau_{v',J'}$ 的变化范围不超过 0.691 ms.

我们简要地探究了 (2)2^{第一势阱}($v' = 0-2, +$), (2)1^{第一势阱}($v' = 0-2, +$) 和 (3)0⁺($v' = 0-2, +$) 态

的 $\tau_{v',J}$ 随转动量子数 J 的变化规律 (见图 4—图 6). 类似于 AIH 分子 $A^1\Pi_1(v' = 0 \text{ 和 } 1, +)$ 态^[37] 以及 OH^+ 离子的 (2)2^{第一势阱} ($v' = 0-2, +$), (2)1 ($v' = 0-9, +$) 和 (1)0 ($v' = 0-8, +$) 态^[38], SH^+ 离子这 3 个态的 $\tau_{v',J}$ 值也是均随 J 的增大而逐渐增大. 当 $v' = 0, J \leq 38, v' = 1, J \leq 29$ 和 $v' = 2, J \leq 18$ 时, (2)2^{第一势阱} ($v' = 0-2, +$) 态的 $\tau_{v',J}$ 随 J 的变化分别小于 11.48, 5.93 和 3.91 μs (见图 4); 当 $v' = 0, J \leq 39, v' = 1, J \leq 28$ 和 $v' = 2, J \leq 16$ 时, (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2, +$) 态的 $\tau_{v',J}$ 随 J 的变化分别小于 2.85, 1.02 和 0.47 μs (见图 5); 当 $v' = 0, J \leq 39, v' = 1, J \leq 29$ 和 $v' = 2, J \leq 18$ 时, (3)0⁺ ($v' = 0-2, +$) 态的 $\tau_{v',J}$ 随 J 的变化分别不大于 13.02, 7.18 和 5.51 μs (见图 6). 本文所有数据集均以 xls 格式在补充材料中给出, 包括 18 个 Λ -S 态和 35 个 Ω 态的势能曲线; 7 个 Ω 态 [$X^3\Sigma_0^+, X^3\Sigma_1^-, (1)2^{\text{第一势阱}} (v' = 0-8), (2)0^+ (v' = 0-5)$,

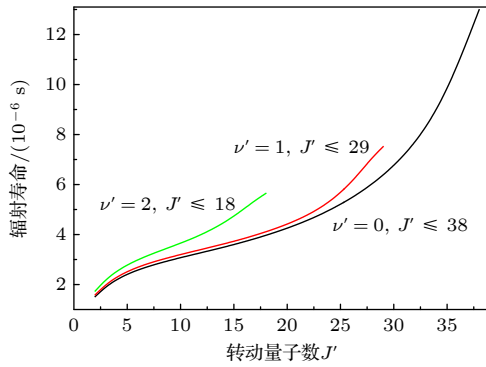


图 4 SH^+ 离子 (2)2^{第一势阱} ($v' = 0-2, +$) 态的 $\tau_{v',J}$ 随 J 的变化
Fig. 4. Variation of the $\tau_{v',J}$ with J for the (2)2^{1st well} ($v' = 0-2, +$) state of SH^+ ion.

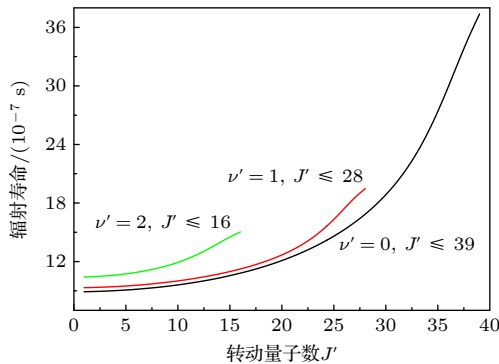


图 5 SH^+ 离子 (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2, +$) 态的 $\tau_{v',J}$ 随 J 的变化
Fig. 5. Variation of the $\tau_{v',J}$ with J for the (2)1^{1st well} ($v' = 0-2, +$) state of SH^+ ion.

(2)2^{第一势阱} ($v' = 0-2$), (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2$) 和 (3)0⁺ ($v' = 0-2$) 之间的 12 对跃迁偶极距; (2)2^{第一势阱} ($v' = 0-2, +$), (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2, +$) 和 (3)0⁺ ($v' = 0-2, +$) 态的 $\tau_{v',J}$ 随 J 的变化.

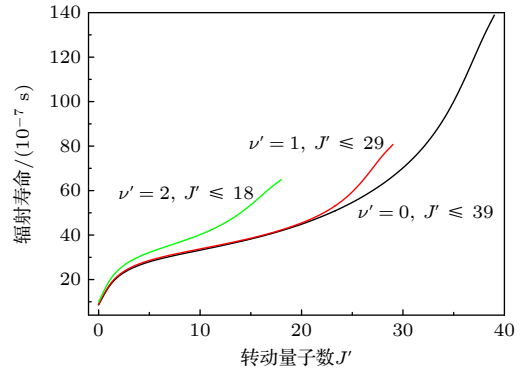


图 6 SH^+ 离子 (3)0⁺ ($v' = 0-2, +$) 态的 $\tau_{v',J}$ 随 J 的变化
Fig. 6. Variation of the $\tau_{v',J}$ with J for the (3)0⁺ ($v' = 0-2, +$) state of SH^+ ion.

4 结 论

基于系统地考量核-价电子关联、标量相对论效应、自旋-轨道耦合效应以及完全基组极限等多种物理效应, 通过优化后的 icMRCI+ Q 结合量子力学方法, 本文对 SH^+ 离子 18 个 Λ -S 态及 35 个 Ω 态的光谱与跃迁特性开展了研究. 计算所得光谱常数、分子常数及振动-转动跃迁数据与测量值吻合很好, 相关数据将为后续开展的实验研究以及天文观测工作提供数据支撑. 研究发现: 1) 当 v' 相同时, 5 个激发 Ω 态 [(1)2^{第一势阱} ($J' = 2, +$), (2)0⁺ ($J' = 0, +$), (2)2^{第一势阱} ($J' = 2, +$), (2)1^{第一势阱} ($J' = 1, +$) 和 (3)0⁺ ($J' = 0, +$)] 的 $\tau_{v',J}$ 依次缩短, Γ_r 依次增大; 并且 (1)2^{第一势阱} ($v' = 0-8, J' = 2, +$), (2)2^{第一势阱} ($v' = 0-2, J' = 2, +$), (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2, J' = 1, +$) 和 (3)0⁺ ($v' = 0-2, J' = 0, +$) 态的 $\tau_{v',J}$ 均随 v' 的增大而逐渐增长, Γ_r 则随 v' 的增大而逐渐减小; (2)0⁺ ($v' = 0-5, J' = 0, +$) 的 $\tau_{v',J}$ 随 v' 的增大先增长后缩短, Γ_r 则随 v' 的增大先减小后增大. 2) (2)2^{第一势阱} ($v' = 0-2, J' = 2, +$)/(3)0⁺ ($v' = 0-2, J' = 0, +$)- $X^3\Sigma_1^- (v'', J'' = 1, -)$ 和 (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2, J' = 1, +$)- $X^3\Sigma_0^+ (v'', J'' = 1, -)$ 这 3 个系统的自发辐射较强, 且强辐射集中于 299.77—424.17 nm 的近紫外至紫光区域; 其余 9 个跃迁体系的自发辐射相对较弱. 3) (2)2^{第一势阱} ($v' = 0-2, +$), (2)1^{第一势阱} ($v' = 0-2, +$) 和 (3)0⁺ ($v' = 0-2, +$) 态的 $\tau_{v',J}$ 均随 J 的增大而逐渐增长.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00233> 中访问获取。

参考文献

- [1] McGuire B A 2022 *Astrophys. J. Suppl. S.* **259** 30
- [2] Benz A O, Bruderer S, van Dishoeck E F, Stauber P, Wampfler S F, Melchior M, Dedes C, Wyrowski F 2010 *Astron. Astrophys.* **521** L35
- [3] Godard B, Falgarone E, Gerin M, Lis D C, De Luca M, Black J H, Goicoechea J R, Cernicharo J, Neufeld D A, Menten K M, Emprechtinger M 2012 *Astron. Astrophys.* **540** A87
- [4] Möller T, Schilke P, Schmiedeke A, Bergin E A, Lis D C, Sánchez-Monge , Schworer A, Comito C 2021 *Astron. Astrophys.* **651** A9
- [5] Müller H S P, Goicoechea J R, Cernicharo J, Agundez M, Pety J, Cuadrado S, Gerin M, Dumas G, Chapillon E 2014 *Astron. Astrophys.* **569** L5
- [6] Muller S, Müller H S P, Black J H, Gérin M, Combes F, Curran S, Falgarone E, Guelin M, Henkel C, Martín S, Menten K M, Roueff E, Aalto S, Beelen A, Wiklind T, Zwaan M A 2017 *Astron. Astrophys.* **606** A109
- [7] Savage C, Apponi A J, Ziurys L M 2004 *Astrophys. J.* **608** L73
- [8] Halfen D T, Ziurys L M 2015 *Astrophys. J.* **814** 119
- [9] Hovde D C, Saykally R J 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 4332
- [10] Brown P R, Davies P B, Johnson S A 1986 *Chem. Phys. Lett.* **132** 582
- [11] Civis S, Blom C E, Jensen P 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **138** 69
- [12] Milan J B, Buma W J, De Lange C A 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 521
- [13] Milan J B, Buma W J, De Lange C A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 6688
- [14] Rostas J, Horani M, Brion J, Daumont D, Malicet J 1984 *Mol. Phys.* **52** 1431
- [15] Horani M, Rostas J, Roueff E 1985 *Astron. Astrophys.* **142** 346
- [16] Edwards C P, Maclean C S, Sarre P J 1984 *Mol. Phys.* **52** 1453
- [17] Brzozowski J, Elander N, Erman P, Lyyra M 1974 *Phys. Scr.* **10** 241
- [18] Gustafsson O, Larsson M, Sigray P 1988 *Z. Physics D* **7** 373
- [19] Levick A P, Sarre P J 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **133** 227
- [20] Rosmus P, Meyer W 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 13
- [21] Senekowitsch J, Werner H J, Rosmus P, Reinsch E A, Oneil S V 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 4661
- [22] Park J K, Sun H 1992 *Chem. Phys. Lett.* **194** 485
- [23] Gonzalez-Luque R, Merchn M, Roos B O 1992 *Mol. Phys.* **76** 201
- [24] Stancil P C, Kirby K, Gu J P, Hirsch G, Buenker R J, Sannigrahi A B 2000 *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **142** 107
- [25] Shi D H, Zhang J P, Liu Y F, Sun J F, Zhu Z L 2009 *Int. J. Quantum. Chem.* **109** 1159
- [26] Zanchet A, Lique F, Roncero O, Goicoechea J R, Bulut N 2019 *Astron. Astrophys.* **626** A103
- [27] Zanchet A, Agúndez M, Herrero V J, Aguado A, Roncero O 2013 *Astrophys. J.* **146** 125
- [28] McMillan E C, Shen G, McCann J F, McLaughlin B M, Stancil P C 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 084001
- [29] Song Y Z, Zhang Y, Gao S B, Meng Q T, Wang C K, Ballester M Y 2018 *Mol. Phys.* **116** 129
- [30] Zhu Z L, Zhang A J, He D, Li W T 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 4757
- [31] Khadri F, Ndome H, Lahmar S, Lakhdar Z B, Hochlaf M 2006 *J. Mol. Spectrosc.* **237** 232
- [32] Liu X Y, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Liu W W 2012 *Comput. Theor. Chem.* **979** 44
- [33] Xiao Z Y, Ren X Y, Liu Y, Yan B 2021 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **267** 107624
- [34] MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs, Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schütz M <http://www.molpro.net> [2025-10-19]
- [35] Li R, Dou R L, Gao T, Li Q N, Song C Q 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 123102 (in Chinese) [李瑞, 窦荣龙, 高婷, 李奇楠, 宋超群 2025 物理学报 **74** 123102]
- [36] Xing W, Li S Z, Sun J F, Li W T, Zhu Z L, Liu F 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 103101 (in Chinese) [邢伟, 李胜周, 孙金锋, 李文涛, 朱遵略, 刘锋 2022 物理学报 **71** 103101]
- [37] Xing W, Li S Z, Sun J F, Cao X, Zhu Z L, Li W T, Li Y Y, Bai C X 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 163101 (in Chinese) [邢伟, 李胜周, 孙金锋, 曹旭, 朱遵略, 李文涛, 李悦毅, 白春旭 2023 物理学报 **72** 163101]
- [38] Xing W, Li S Z, Zhang F, Sun J F, Li W T, Zhu Z L 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 223101 (in Chinese) [邢伟, 李胜周, 张昉, 孙金锋, 李文涛, 朱遵略 2024 物理学报 **73** 223101]
- [39] Kendall R A, Dunning Jr T H, Harrison R J 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 6796
- [40] Dunning Jr T H, Peterson K A, Wilson A K 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 9244
- [41] Oyeyemi V B, Krisiloff D B, Keith J A, Libisch F, Pavone M, Carter E A 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 044317
- [42] Dunning Jr T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [43] de Jong WA, Harrison R J, Dixon D A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 48
- [44] Woon D E, Dunning Jr T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [45] Wolf A, Reiher M, Hess B A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9215
- [46] Peterson K A, Dunning Jr T H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10548
- [47] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823
- [48] Le Roy R J 2017 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **186** 167
- [49] Sansonetti J E, Martin W C 2005 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34** 1559

DATA PAPER

Theoretical investigation on spectroscopic properties of 18 Λ -S and 35 Ω states of SH^+ ion*

XING Wei^{1)†} LI Shengzhou¹⁾ ZHANG Fang¹⁾ SUN Jinfeng²⁾
LI Wentao³⁾ ZHU Zunlüe²⁾

1) (*College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China*)

2) (*School of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453000, China*)

3) (*Weifang University of Science and Technology, Shouguang 262700, China*)

(Received 31 October 2025; revised manuscript received 9 December 2025)

Abstract

On the basis of precisely treating various physical effects—including core-valence electron correlation, scalar relativistic, spin-orbit coupling, and extrapolation to the complete basis set limit, this study constructs the potential energy curves of 18 Λ -S states and the corresponding 35 Ω states of the SH^+ ion by means of the optimized icMRCI+ Q method. Within the all-electron icMRCI/cc-pCV5Z+SOC theoretical framework, the transition dipole moment curves of 12 pairs of transitions between 7 Ω states [including $X^3\Sigma_{0+}^-$, $X^3\Sigma_1^-$, (1) $2^{\text{1st well}}$ ($v' = 0-8$), (2) 0^+ ($v' = 0-5$), (2) $2^{\text{1st well}}$ ($v' = 0-2$), (2) $1^{\text{1st well}}$ ($v' = 0-2$), and (3) 0^+ ($v' = 0-2$)] are calculated. Based on the aforementioned potential energy curves and transition dipole moment curves, the spectral data of each state and the transition data between Ω states are determined by solving the Schrödinger equation for nuclear motion and combining with the corresponding formulas, and the obtained results are in excellent agreement with the experimental values. In addition, the spectral characteristics of the 12 pairs of radiative transitions are clarified, the variation laws of the radiative lifetimes ($\tau_{v',J}$) and radiation widths (Γ_r) of the excited Ω states are revealed, and the influence of the rotational quantum number (J') on the radiative lifetimes ($\tau_{v',J}$) of the (2) $2^{\text{1st well}}$ ($v' = 0-2, +$), (2) $1^{\text{1st well}}$ ($v' = 0-2, +$), and (3) 0^+ ($v' = 0-2, +$) states is discussed. The datasets presented in this paper, including the potential energy curves of 18 Λ -S and 35 Ω states, 12 pairs of transition dipole moments between the 7 Ω states [$X^3\Sigma_{0+}^-$, $X^3\Sigma_1^-$, (1) $2^{\text{1st well}}$ ($v' = 0-8$), (2) 0^+ ($v' = 0-5$), (2) $2^{\text{1st well}}$ ($v' = 0-2$), (2) $1^{\text{1st well}}$ ($v' = 0-2$), and (3) 0^+ ($v' = 0-2$)], and variation of the radiative lifetimes ($\tau_{v',J}$) with J' for the (2) $2^{\text{1st well}}$ ($v' = 0-2, +$), (2) $1^{\text{1st well}}$ ($v' = 0-2, +$), and (3) 0^+ ($v' = 0-2, +$) states of SH^+ ion, are openly available at <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00233>.

Keywords: scalar relativistic, spin-orbit coupling, potential energy curves, transition dipole moments, spectral data

DOI: [10.7498/aps.75.20251481](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251481)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251481](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251481)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61275132, 11274097, 12074328), the Natural Science Foundation of Henan Province, China (Grant No. 242300420263), the Foundation of Henan Educational Committee, China (Grant No. 25B140003), and the Nanhu Scholars Program for Young Scholars of Xinyang Normal University, China.

† Corresponding author. E-mail: wei19820403@163.com

SH⁺离子18个 Λ -S态和35个 Ω 态光谱性质的理论研究

邢伟 李胜周 张昉 孙金锋 李文涛 朱遵略

Theoretical investigation on spectroscopic properties of 18 Λ -S and 35 Ω states of SH⁺ ion

XING Wei LI Shengzhou ZHANG Fang SUN Jinfeng LI Wentao ZHU Zunlüe

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 050305 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251481

CSTR: 32037.14.aps.75.20251481

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251481>

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

BH分子8个 Λ -S态和23个 Ω 态光谱性质的理论研究

Theoretical study on spectroscopic properties of 8 Λ -S and 23 Ω states for BH molecule

物理学报. 2022, 71(10): 103101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220038>

AlH分子10个 Λ -S态和26个 Ω 态光谱性质的理论研究

Theoretical study on spectroscopic properties of 10 Λ -S and 26 Ω states for AlH molecule

物理学报. 2023, 72(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230615>

OH⁺离子14个 Λ -S态和27个 Ω 态光谱性质的理论研究

Theoretical investigation on spectroscopic characteristics of 14 Λ -S and 27 Ω states of OH⁺ cation

物理学报. 2024, 73(22): 223101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241301>

ICl⁺分子离子激发态的包含自旋-轨道耦合效应的理论研究

Theoretical study on excited states of ICl⁺ molecular ion considering spin-orbit coupling

物理学报. 2025, 74(12): 123102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250510>

含自旋-轨道耦合的光谱常数计算

Calculation of spectroscopic constants with spin-orbit coupling

物理学报. 2025, 74(2): 023101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241435>

自旋-轨道耦合系统的电子涡旋

Electron vortices in spin-orbit coupling system

物理学报. 2022, 71(21): 210301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220751>