

GeO 分子激发态的电子结构和跃迁性质的组态相互作用方法研究

刘晓军 苗凤娟 李瑞 张存华 李奇楠 闫冰

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

Liu Xiao-Jun Miao Feng-Juan Li Rui Zhang Cun-Hua Li Qi-Nan Yan Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 123101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.123101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.123101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

BCl 分子 $X^1\Sigma^+$ $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的光谱性质

Spectroscopic properties of BCl ($X^1\Sigma^+$ $a^3\Pi$ $A^1\Pi$) molecule

物理学报.2014, 63(12): 123102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.123102>

SiS 低激发态势能曲线和光谱性质的全电子组态相互作用方法研究

All-electron configuration interaction study on potential energy curves of low-lying excited states and spectroscopic properties of SiS

物理学报.2014, 63(11): 113102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.113102>

SnO 分子的 $X^1\Sigma^+$ $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能曲线与光谱性质

Potential energy curves and spectroscopic properties of SnO ($X^1\Sigma^+$ $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$) molecule

物理学报.2014, 63(8): 083102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.083102>

PS 自由基 $X^2\Pi$ 态的势能曲线和光谱性质

Potential energy curve and spectroscopic properties of PS ($X^2\Pi$) radical

物理学报.2013, 62(20): 203104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.203104>

理论研究 B_2 分子 $X^3\Sigma_g^-$ - $A^3\Pi_u$ 态的光谱性质

Study on spectroscopic properties of B_2 ($X^3\Sigma_g^-$, $A^3\Pi_u$) molecule

物理学报.2012, 61(20): 203101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.203101>

GeO分子激发态的电子结构和跃迁性质的组态相互作用方法研究*

刘晓军¹⁾²⁾ 苗凤娟³⁾ 李瑞^{1)†} 张存华¹⁾ 李奇楠¹⁾ 闫冰^{2)4)‡}

1) (齐齐哈尔大学理学院, 齐齐哈尔 161006)

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

3) (齐齐哈尔大学通信与电子工程学院, 齐齐哈尔 161006)

4) (吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

(2014年10月31日收到; 2015年1月22日收到修改稿)

应用多参考组态相互作用方法计算了GeO分子的第一解离极限($\text{Ge}(^3\text{P}_g)+\text{O}(^3\text{P}_g)$)对应的18个 Λ -S电子态的电子结构. 计算中纳入了Ge原子的3d轨道电子的内壳层-价壳层电子关联效应、标量相对论效应和Davidson修正. 基于计算的电子态的电子结构, 通过求解径向Schrödinger方程获得了束缚电子态的光谱常数 R_e , T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , 理论计算给出的这些电子态的光谱常数与之前的实验结果符合得很好. 计算了电子态的电偶极矩随核间距的变化, 分析了电子态的组态成分的变化对电偶极矩的影响. 计算的势能曲线表明, 激发态 $\text{A}^1\Pi$, $1^1\Sigma^-$, $\text{D}^1\Delta$, $\text{a}^3\Pi$, $\text{a}^3\Sigma^+$, $\text{d}^3\Delta$ 和 $\text{e}^3\Sigma^-$ 的绝热激发能密集地分布于26000—37000 cm^{-1} 范围内, 这些密集分布的电子态之间的相互作用对振动波函数有明显扰动作用. 借助于激发态之间的自旋-轨道耦合矩阵元, 阐明了邻近的激发态对 $\text{A}^1\Pi$ 和 $\text{a}^3\Pi$ 的扰动作用. 基于计算的 $\text{A}^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $\text{A}^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 跃迁的电偶极跃迁矩和Franck-Condon因子, 给出了 $\text{A}^1\Pi$ 和 $\text{A}^1\Sigma^+$ 态的最低的六个振动能级的辐射寿命.

关键词: GeO, 多参考组态相互作用方法, 激发态, 光谱常数

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

DOI: 10.7498/aps.64.123101

1 引言

Ge原子的基态是开壳层的 $4s^2 4p^2$ 电子组态结构, 容易和O原子形成稳定的双原子分子GeO, 并且该分子在集成光学元件和半导体元件加工领域^[1,2]具有重要应用. 获得GeO分子的精确的光谱常数可以为改进相关的元件制备工艺中的光谱检测技术提供必要的技术支持, 因此GeO分子的电子结构和光谱性质引起了研究者的广泛关注.

早在1937年, Jevons等^[3]观测到了GeO分子的紫外波段光谱. 随后, 很多研究小组应用不

同的探测手段观测到该分子的吸收和发射光谱. Raymonda等^[4]获得了GeO分子的电子共振谱和该分子基态($X^1\Sigma^+$)的电偶极矩; Lee等^[2]观测到该分子高分辨的傅里叶变换红外发射谱, 给出了 $X^1\Sigma^+$ 态的光谱常数. Meyer等^[5,6]观测到了 $\text{A}^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁的谱带, 给出了 $\text{A}^1\Pi$ 的光谱常数和跃迁性质. Copelle和Brom^[7]观测到自旋禁戒跃迁($\text{a}^3\Pi-X^1\Sigma^+$)的谱带, 拟合出了 $\text{a}^3\Pi$ 态的光谱常数. Lagerqvist和Renhorn^[8]得到了 $\text{D}^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$, $\text{d}^3\Delta$ 和 $\text{e}^3\Sigma^-$ 态的吸收光谱, 分析了这些单重态和三重态对 $\text{A}^1\Pi$ 态的扰动.

在理论研究方面, 研究者们采用不同的理论

* 国家自然科学基金(批准号: 11404180, 61204127)和黑龙江省自然科学基金(批准号: F201335, F201438, A2015010)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lirei01@163.com

‡ 通信作者. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn

方法计算了GeO分子较低的几个电子态的电子结构. 文献[9—11]分别应用二阶微扰理论(MP2)方法、全活性空间-耦合对泛函(CAS-ACPF)方法和密度泛函理论(DFT-B3 LYP)方法计算了该分子 $X^1\Sigma^+$ 态的平衡键长、电偶极矩和转动常数. Sefyani等[12]应用多参考组态相互作用方法(MRCI)计算了 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能曲线,得到了 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 的电偶极跃迁矩. 最近, Shi等[13]应用MRCI方法计算了GeO分子的 $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$, $1^1\Sigma^-$ 和 $a^3\Pi$ 态的电子结构,拟合出了电子态的光谱常数. 然而,现有的GeO分子的理论研究主要给出的是基态 $X^1\Sigma^+$ 的光谱性质,只有文献[12, 13]给出了较低的几个激发态的电子结构;与该分子的激发态的光谱性质的实验研究相比,激发态光谱的理论数据相对较少,对实验中观测到的邻近的单重态和三重态对 $A^1\Pi$ 态的扰动作用亦无法给出合理的解释. 近年来,相关的研究工作[14—19]表明分子的电子态之间的自旋-轨道耦合效应对激发态光谱和动力学过程有明显的影响. 因此,后续的理论研究工作不仅要给出GeO分子的较低的解离极限对应的全部电子激发态信息,还要系统地计算 $A^1\Pi$ 态与邻近电子激发态的自旋-轨道耦合效应,进而分析这些电子激发态对 $A^1\Pi$ 态的扰动.

本文应用MRCI方法计算了GeO分子的第一个解离极限对应的18个 Λ -S电子态的电子结构. 在计算中我们还考虑了标量相对论效应、自旋-轨道耦合效应和内壳层-价壳层电子关联效应. 通过求解径向Schrödinger方程,获得了束缚电子态

的光谱常数;给出了 Λ -S态的电偶极矩和组态成分,讨论了电子态的组态成分的变化对电偶极矩的影响;计算了GeO分子第一解离极限电子态之间的自旋-轨道耦合矩阵元,分析了激发态 $a^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$, $1^1\Sigma^-$ 和 $D^1\Delta$ 对 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的扰动作用;最后,给出了 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 的电偶极跃迁矩,计算了激发态 $A^1\Pi$ 和 $A^1\Sigma^+$ 的较低的几个振动能级的辐射寿命.

2 计算方法

本文应用MOLPRO 2010.1程序包[20]计算了GeO分子的能量较低的几个电子态的电子结构. 为了保证计算的精确度,我们测试了Ge和O原子的一系列基组. 兼顾计算效率,最后采用了考虑内壳层-价壳层电子关联效应的全电子3- ζ 基(aug-cc-pwCVTZ-DK)[21—24]作为这两个原子的基组. 表1列出了应用aug-cc-pwCVTZ-DK基组计算的GeO分子的 Ω 态在较大核间距位置的能量间隔,同时列出了实验观测到的Ge原子和O原子的能级劈裂[25]. 我们计算的O原子的 $^3P_2-^3P_1$, $^3P_2-^3P_0$ 和Ge原子的 $^3P_0-^3P_1$, $^3P_0-^3P_2$ 的能级分裂分别为150, 225, 439和1316 cm^{-1} ,这与之前的实验观测值[25]符合得较好.

异核双原子分子GeO具有 $C_{\infty v}$ 对称性,然而,由于MOLPRO程序本身的局限性,我们应用 $C_{\infty v}$ 群的阿贝尔子群 C_{2v} 开展该分子的电子结构计算. GeO分子电子态的标识这两种群的表示中有如下

表1 GeO分子 Ω 态对应的解离极限
Table 1. Dissociation relationship of Ω states of GeO.

原子态 (Ge+O)	Ω 态	能量/ cm^{-1}	
		本文结果	实验结果 [25]
$^3P_0+^3P_2$	2, 1, 0 ⁺	0	0
$^3P_0+^3P_1$	1, 0 ⁻	150	158
$^3P_0+^3P_0$	0 ⁺	225	227
$^3P_1+^3P_2$	3, 2, 2, 1, 1, 1, 0 ⁺ , 0 ⁻ , 0 ⁻	439	557
$^3P_1+^3P_1$	2, 1, 1, 0 ⁺ , 0 ⁺ , 0 ⁻	589	715
$^3P_1+^3P_0$	1, 0 ⁻	664	784
$^3P_2+^3P_2$	4, 3, 3, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1, 0 ⁺ , 0 ⁺ , 0 ⁺ , 0 ⁻ , 0 ⁻	1316	1410
$^3P_2+^3P_1$	3, 2, 2, 1, 1, 1, 0 ⁺ , 0 ⁻ , 0 ⁻	1466	1568
$^3P_2+^3P_0$	2, 1, 0 ⁺	1541	1637

的对应关系: $\Sigma^+ = A_1$, $\Pi = B_1 + B_2$, $\Delta = A_1 + A_2$ 和 $\Sigma^- = A_2$. 在 $R = 1.2\text{--}4.0 \text{ \AA}$ 之间的一系列给定的核间距上, 我们首先应用 Hartree-Fock (HF) 方法计算了 GeO 分子基态的波函数. 然后, 以 HF 方法得到的分子波函数作为初始波函数, 应用完全活性空间自洽场 (CASSCF) 方法^[26,27] 优化波函数. 我们将 Ge 原子的 4s4p 价壳层和 O 原子的 2s2p 价壳层对应的分子轨道选为 CASSCF 计算的活性轨道, 即四个 a_1 , 两个 b_1 , 两个 b_2 对称性的分子轨道. 随后, 将 CASSCF 优化后的波函数作为参考波函数, 应用 MRCI 方法^[28,29] 计算了这 18 个 Λ -S 态的本征值. 同时为了使计算的本征能量近似具有大小一致性, 我们还在 MRCI 计算中考虑了 Davidson 修正 (+Q)^[30], 即将多参考态的单重和双重激发组态修正到四重激发组态. 在 MRCI 计算中, 将 Ge 原子的 1s2s2p3s3p 轨道和 O 原子的 1s 轨道对应的分子轨道作为内核轨道, 而将 Ge 原子的 3d¹⁰ 电子作为关联电子, 考虑 3d 轨道电子的内壳层-价壳层电子关联效应. 因此, 在 MRCI 计算中共考虑了 GeO 分子的 20 个电子的关联效应.

在本文的理论计算中, 借助于计算三阶 Douglas-Kroll^[31] 和 Hess^[32] 电子积分获得了标量相对论效应修正. 另外, 计算了全电子 Breit-Pauli^[33] 哈密顿, 通过态相互作用方法获得了自旋-轨道耦合矩阵元的数值, 即将 \hat{H}^{el} 的本征态作为基矢对角化 $\hat{H}^{el} + \hat{H}^{SO}$ 获得 \hat{H} 的本征态.

基于计算的 Λ -S 电子态的势能曲线, 应用 LEVEL 程序^[34] 求解径向 Schrödinger 方程, 获得了束缚态的光谱常数. 计算了 $A^1\Pi$ 和 $A^1\Sigma^+$ 态的电偶极跃迁矩, 给出了这两个电子态较低的几个振动能级的辐射寿命.

3 结果与讨论

3.1 Λ -S 态的电子结构与光谱性质

应用 Wigner-Witmer 规则, 我们可以通过解离极限的原子的电子状态确定分子的电子状态, 即

$$\begin{aligned} & \text{Ge}(^3P_g) + \text{O}(^3P_g) \rightarrow \\ & (2^1\Sigma^+ + ^1\Sigma^- + 2^1\Pi + ^1\Delta) \\ & + (2^3\Sigma^+ + ^3\Sigma^- + 2^3\Pi + ^3\Delta) \\ & + (2^5\Sigma^+ + ^5\Sigma^- + 2^5\Pi + ^5\Delta), \end{aligned} \quad (1)$$

(1) 式中, 3P_g 表示 Ge 原子和 O 原子的基态, $(2^1\Sigma^+ + ^1\Sigma^- + 2^1\Pi + ^1\Delta) + (2^3\Sigma^+ + ^3\Sigma^- + 2^3\Pi + ^3\Delta) + (2^5\Sigma^+ + ^5\Sigma^- + 2^5\Pi + ^5\Delta)$ 为 GeO 分子第一解离极限对应的电子态. 我们利用 MRCI+Q 方法计算了 (1) 式中对应于第一解离极限的 18 个 Λ -S 电子态的势能曲线. 图 1 给出了这 18 个电子态的势能曲线. 从图 1 可以看到, 这 18 个 Λ -S 电子态有 12 个束缚态, 即六个单重态 ($X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$, $1^1\Sigma^-$, $D^1\Delta$, $A^1\Sigma^+$ 和 $2^1\Pi$ 态) 和六个三重态 ($a^3\Pi$, $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$, $2^3\Pi$ 和 $2^3\Sigma^+$ 态); 六个五重态均为排斥态. 基于计算的束缚态的势能曲线, 拟合出了它们的光谱常数. 表 2 列出了拟合出的束缚态的光谱常数和平衡位置附近各个束缚态的电子组态.

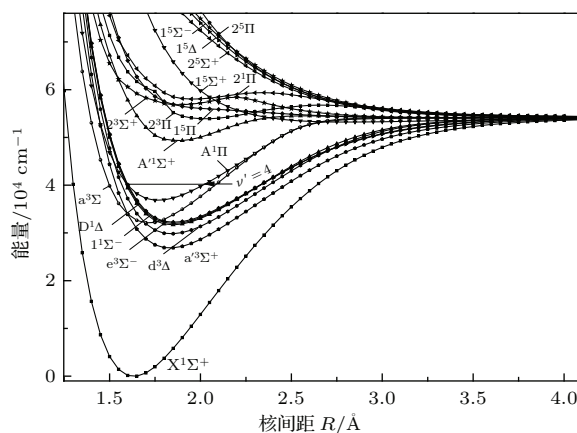


图 1 GeO 分子的第一解离极限的 Λ -S 态的势能曲线
Fig. 1. Potential energy curves of Λ -S states of the lowest dissociation limit.

为了讨论标量相对论效应、Ge 的内壳层 d 电子关联效应以及自旋-轨道耦合效应对光谱常数的影响, 首先以基态 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态为例进行计算. 对比表 2 中不同方法得到的光谱常数, 可以发现标量相对论效应对 ω_e , $\omega_e x_e$ 和 R_e 的影响较为明显, 对于 X (A) 分别为 275.45 (405.72) cm^{-1} , 0.2072 (4.2093) cm^{-1} , 0.037 (0.1143) \AA ; Ge 的内壳层 d 电子关联效应对 $\omega_e x_e$ 和 R_e 的影响较大, 对于 X (A) 分别为 0.5536 (1.5851) cm^{-1} 和 0.0071 (0.0067) \AA ; 而自旋-轨道耦合效应对光谱常数的影响相对偏小, 例如对于 X (A) 态的 ω_e 和 $\omega_e x_e$ 修正分别为 0.003 (0.51) cm^{-1} 和 0.0014 (0.0001) cm^{-1} . 鉴于上述讨论, 本文采用 MRCI+Q+DK+CV 方法计算了 Λ -S 电子态.

从表 2 可以看到: GeO 分子的基态 $X^1\Sigma^+$ 的主要电子组态为 $8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^4$; 第一激发态 $a'^3\Sigma^+$

主要由开壳层的电子组态 $8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^3 5\pi^1$ 构成, 即基态电子组态 $8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^4$ 的 $4\pi \rightarrow 5\pi$ 的单电子激发. 我们计算的 $a^3\Sigma^+$ 态的光谱常数与实验结果^[35] 符合得较好, 其中 T_e 和 B_e 仅仅比相应的实验结果低 827 cm^{-1} 和 0.0057 cm^{-1} ; ω_e , $\omega_e x_e$ 和 R_e 只比实验值高 24.88 cm^{-1} , 0.4435 cm^{-1} 和 0.0148 \AA .

其他邻近的激发态 $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$, $1^1\Sigma^-$, $D^1\Delta$

与第一激发态 $a^3\Sigma^+$ 具有相同的主要电子组态 $8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^3 5\pi^1$; 而另外两个能量较低的激发态 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 主要由开壳层的电子态 $8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 4\pi^4 5\pi^1$ 构成, 对应于 $10\sigma \rightarrow 5\pi$ 的单电子激发. 通过对比表 2 中各个电子态的平衡键长以及图 1 中各个电子态对应的势能曲线, 可以发现 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的平衡键长明显小于 $a^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$, $1^1\Sigma^-$ 和 $D^1\Delta$ 态的平衡键长, 这表明 GeO 分

表 2 理论和实验研究得到的 GeO 分子的光谱常数

Table 2. Theoretical and experimental spectroscopic constants of GeO.

Λ -S 态		T_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$R_e/\text{\AA}$	$R = 1.65\text{ \AA}$ 处的电子组态 (%)
$X^1\Sigma^+$	MRCI+Q+DK+CV	0	971.27	4.4619	0.4822	1.6320	$8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^4$ (72)
	MRCI+Q	0	1239.54	4.6864	0.4994	1.6042	
	MRCI+Q +DK	0	964.09	4.4792	0.4769	1.6412	
	MRCI+Q +CV	0	1229.69	4.1328	0.5037	1.5971	
	MRCI+Q +SOC	0	1239.51	4.6850	0.4994	1.6042	
	实验 ^[35]	0	985.55	4.29	0.4856	1.6246	
$a^3\Sigma^+$	MRCI+Q+DK+CV	26906	658.18	3.1435	0.3833	1.8298	$8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^3 5\pi^1$ (96)
	实验 ^[35]	27733	633.3	2.7	0.389	1.815	
$d^3\Delta$	MRCI+Q+DK+CV	29879	638.56	2.9494	0.3798	1.8381	$8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^3 5\pi^1$ (97)
	实验 ^[8]	30492(41)	597(4)	3.1(1)	0.3622(3)	1.881	
$a^3\Pi$	MRCI+Q+DK+CV	32135	778.49	5.9538	0.4359	1.7189	$8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 4\pi^4 5\pi^1$ (83)
	实验 ^[35]	32132	734.9	5.3	0.438	1.711	
	实验 ^[8]	32132(2)	734.9(3.6)	5.3(8)			
$e^3\Sigma^-$	MRCI+Q+DK+CV	31757	619.28	2.7152	0.3763	1.8471	$8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^3 5\pi^1$ (95)
	实验 ^[8]	32214(25)	600(4)	3.1(1)	0.3622(3)	1.881	
$A^1\Pi$	MRCI+Q+DK+CV	36888	642.34	4.1067	0.4115	1.7673	$8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 4\pi^4 5\pi^1$ (77) $8\sigma^2 9\sigma^1 10\sigma^2 4\pi^4 5\pi^1$ (15)
	MRCI+Q	39392	1054.41	7.0176	0.4619	1.6674	
	MRCI+Q +DK	37197	648.69	2.8083	0.4048	1.7817	
	MRCI+Q +CV	39475	1057.86	5.4325	0.4659	1.6607	
	MRCI+Q +SOC	39422	1054.92	7.0177	0.4620	1.6673	
	实验 ^[35]	37767	650.4	4.21	0.4133	1.761	
	实验 ^[8]	37763.1(2)	648.8(1)	4.02(1)	0.41432(5)	1.7590	
$1^1\Sigma^-$	MRCI+Q+DK+CV	32033	613.14	2.8055	0.3747	1.8516	$8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^3 5\pi^1$ (96)
	实验 ^[8]	32475(28)	591(4)	3.1(1)	0.3622(3)	1.881	
$D^1\Delta$	MRCI+Q+DK+CV	32157	606.25	2.7181	0.3737	1.8545	$8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^3 5\pi^1$ (96)
	实验 ^[8]	32715(26)	591(4)	3.1(1)	0.3622(3)	1.881	
$A'^1\Sigma^+$	MRCI+Q+DK+CV	49402	508.58	5.2513	0.3643	1.8872	$8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^3 5\pi^1$ (36) $8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 11\sigma^1 4\pi^4$ (42)
	实验 ^[35]	49637	504.3	4.8			
$2^3\Pi$	MRCI+Q+DK+CV	53960	427.03	10.4276	0.3129	2.0276	$8\sigma^2 9\sigma^1 10\sigma^2 4\pi^4 5\pi^1$ (47) $8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 4\pi^3 5\pi^2$ (33)
	MRCI+Q+DK+CV	58085	407.76	11.1315	0.3355	1.9588	$8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 4\pi^3$ (79)
$2^3\Sigma^+$	MRCI+Q+DK+CV	56887	425.84	7.2293	0.3639	1.8706	$8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 11\sigma^1 4\pi^4$ (79)

子的 4π 分子轨道的反键特性强于 10σ 分子轨道. 由于 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的平衡键长偏小, 并且 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的绝热激发能与 $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$, $1^1\Sigma^-$ 和 $D^1\Delta$ 态的相差较小, 导致 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的势能曲线与 $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$, $1^1\Sigma^-$ 和 $D^1\Delta$ 态的势能曲线相交, 因此 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的较低的振动能级受到了这些邻近的激发态的扰动, 我们将在 3.3 节借助于电子态之间的自旋-轨道耦合矩阵元讨论其他电子态对 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的振动能级的扰动作用. 实验上已经获得了 $d^3\Delta$, $a^3\Pi$, $e^3\Sigma^-$, $1^1\Sigma^-$, $A^1\Pi$ 和 $D^1\Delta$ 态的光谱数据, 本文理论计算结果与实验结果 [8,35] 符合得较好, 两者得到的 T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e 和 R_e 的数值的偏差范围分别为 3—879 cm^{-1} , 6.46—43.59 cm^{-1} , 0.0867—0.6538 cm^{-1} , 0.0018—0.0176 cm^{-1} 和 0.0063—0.0429 \AA .

激发态 $A^1\Sigma^+$ 的主要的电子组态为 $8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 4\pi^3 5\pi^1$ 和 $8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 11\sigma^1 4\pi^4$ 的混合, 在平衡位置二者的权重分别为 36% 和 42%, 表明采用多组态方法对该电子态描述是非常必要的. 本文理论计算得到的 $A^1\Sigma^+$ 态的 T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e 和 R_e 为 49402 cm^{-1} , 508.58 cm^{-1} , 5.2513 cm^{-1} , 0.3643 cm^{-1} 和 1.8872 \AA , 其中该电子态的 T_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 理论数值与实验结果 [35] 仅仅相差 235 cm^{-1} , 4.28 cm^{-1} 和 0.4513 cm^{-1} .

在绝热激发能为 53000—60000 cm^{-1} 范围内存在 $2^3\Pi$, $2^1\Pi$ 和 $2^3\Sigma^+$ 三个激发态, 它们的主要的电子组态分别为 $8\sigma^2 9\sigma^1 10\sigma^2 4\pi^4 5\pi^1$ ($8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 4\pi^3 5\pi^2$), $8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 4\pi^3$ 和 $8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 11\sigma^1 4\pi^4$. 从图 1 可以看到, $2^3\Pi$ 是典型的束缚态, 该电子态在 $R = 1.75 \text{\AA}$ 附近与相同对称性的高激发态形成一个避免交叉点; $2^1\Pi$ 和 $2^3\Sigma^+$ 态均不是典型的束缚态, 它们的势能曲线在 $R = 2.35 \text{\AA}$ 和 $R = 2.15 \text{\AA}$ 附近形成两个势垒. 本文理论计算得到的这三个激发态的光谱常数列于表 2. 然而, 实验上尚未观测到这三个能量较高的激发态的光谱, 本文的计算结果可以为后续的实验研究提供理论数据支持.

3.2 Λ -S 态的偶极矩

图 2 给出了 GeO 分子最低解离极限对应的 Λ -S 态的电偶极矩随核间距的变化. 从图 2 可以看到, GeO 分子的基态 $X^1\Sigma^+$ 的电偶极矩为 0.92 a.u.,

这与实验观测数值 [4] 1.28 a.u. 基本符合. 理论计算结果和实验观测值 [4] 均表明 GeO 分子的极性为 Ge^+O^- . 电偶极矩的变化反映电子态的电子结构的改变. 从图 2 可以看到: 具有相同主要电子组态的 $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$, $1^1\Sigma^-$ 和 $D^1\Delta$ 态的电偶极矩的变化趋势相同, 它们都在 $R = 2.2 \text{\AA}$ 附近具有一个极大值; 而且具有相同主要电子组态的 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的电偶极矩的变化规律也相同, 它们均在 $R = 2.0 \text{\AA}$ 附近形成一个峰值. 从图 2 还可以发现, 这些电子态的电偶极矩在较大的核间距位置处均趋向于零, 这说明 GeO 分子的最低解离极限的解离产物为中性原子.

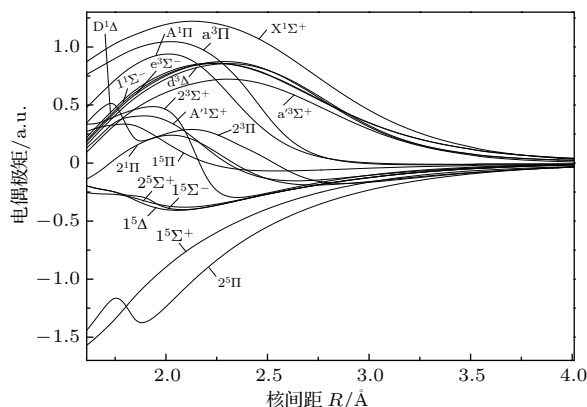


图 2 Λ -S 态的电偶极矩随核间距的变化
Fig. 2. Dipole moments for Λ -S states versus the bond length.

3.3 自旋-轨道耦合矩阵元

从图 1 可以看到, 共有三个单重态 ($A^1\Pi$, $1^1\Sigma^-$ 和 $D^1\Delta$) 和四个三重态 ($a^3\Pi$, $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$ 和 $e^3\Sigma^-$) 位于绝热激发能 26000—37000 cm^{-1} 范围内, 即这些电子态密集地分布在这个能量区间内. 密集分布的电子态会存在自旋-轨道耦合效应, 特别是 GeO 分子中的重原子 Ge 具有显著的相对论效应 (标量相对论效应和自旋-轨道耦合效应), 因此, 该分子电子态之间明显的自旋-轨道耦合效应将会影响激发态的振动波函数. 为了清晰地阐述电子态之间的耦合作用对振动波函数的影响, 图 3 给出了这些电子态之间的自旋-轨道耦合矩阵元的绝对值随核间距的变化. 从图 1 可以看到, $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态与其他五个邻近的电子态 $1^1\Sigma^-$, $D^1\Delta$, $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$ 及 $e^3\Sigma^-$ 在键长 1.60—1.80 \AA 范围内交叉. 由于 $A^1\Pi$, $a^3\Pi$ 和这五个邻近的电子态均对应该分子最低的解离极限 ($\text{Ge}(^3P_g)+\text{O}(^3P_g)$), 它们之间的自旋-轨

道耦合效应不能使 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态发生预解离. 然而, 这些电子态之间的自旋-轨道耦合效应会导致具有相同 Ω 对称性分量的激发态势能曲线出现避免交叉, 使不同激发态之间的振动态混合, 从而影响到 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的光谱谱线的位置、强度和辐射寿命.

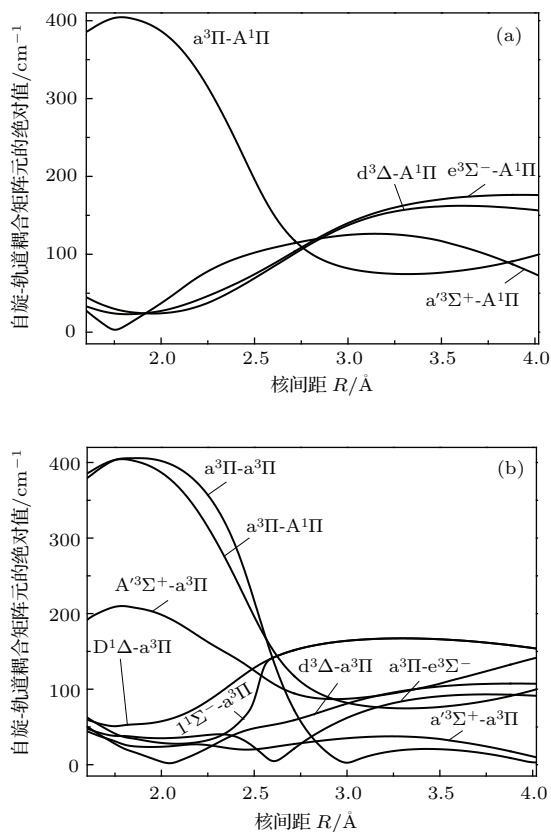


图3 自旋-轨道耦合矩阵元的绝对值 (a) 包含 $A^1\Pi$ 的自旋-轨道耦合矩阵元的绝对值随核间距的变化; (b) 包含 $a^3\Pi$ 的自旋-轨道耦合矩阵元的绝对值随核间距的变化
Fig. 3. Absolute values of spin-orbit matrix elements: (a) absolute values of spin-orbit matrix elements including $A^1\Pi$ as a function of bond length; (b) absolute values of spin-orbit matrix elements including $a^3\Pi$ as a function of bond length.

下面借助于电子态之间的自旋-轨道耦合矩阵元数值, 详细讨论邻近的激发态对 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态振动能级的扰动作用. 从图1可以看到, $A^1\Pi$ 态与 $1^1\Sigma^-$, $D^1\Delta$ 和 $e^3\Sigma^-$ 态的交叉点位于 $R = 1.60 \text{ \AA}$ 附近, 对应于 $A^1\Pi$ 态的 $v' = 4$ 振动能级. 在该交叉点附近, $A^1\Pi$ - $e^3\Sigma^-$ 的自旋-轨道耦合矩阵元的数值为 45 cm^{-1} (图3(a)), 该耦合效应使 $A^1\Pi$ 态的 $v' > 4$ 振动能级受到了 $e^3\Sigma^-$ 态的扰动作用, 而 $A^1\Pi$ 态的 $v' = 0-3$ 振动能级则未受到其他电子态的扰动作用. 本文理论结果与 Lagerqvist 和 Renhorn [8] 获

得的光谱实验数据相符合, 他们的实验数据表明 $A^1\Pi$ 态的 $v' = 5$ 和 6 振动能级受到了 $e^3\Sigma^-$ 态的扰动. 从图1还可以发现 $a^3\Pi$ 态与 $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$, $1^1\Sigma^-$ 和 $D^1\Delta$ 态的交叉点分别位于 $R = 1.60, 1.70, 1.75, 1.77$ 和 1.79 \AA , 这些交叉点均位于 $a^3\Pi$ 态势阱的底部. 从图3(b)中, 我们可以得到 $a^3\Pi$ - $a'^3\Sigma^+$, $a^3\Pi$ - $d^3\Delta$, $a^3\Pi$ - $e^3\Sigma^-$, $a^3\Pi$ - $1^1\Sigma^-$ 和 $a^3\Pi$ - $D^1\Delta$ 的自旋-轨道耦合矩阵元在交叉点位置附近的数值分别为 $45, 35, 39, 36$ 和 53 cm^{-1} , 这些耦合效应使 $a^3\Pi$ 态的 $v' \geq 0$ 振动能级受到了 $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$, $1^1\Sigma^-$ 和 $D^1\Delta$ 态的扰动作用. 本文理论结果支持和解释了文献 [7, 8] 的实验测量结果.

3.4 GeO 分子的电偶极跃迁矩和辐射寿命

图4给出了 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 跃迁的电偶极跃迁矩的绝对值随键长的变化. 从图4可以发现, 在 Franck-Condon 区域中, $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁的电偶极跃迁矩的绝对值明显大于 $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 跃迁的数值. 基于计算得到的激发态-基态电偶极跃迁矩、电子态的势能曲线和振动能级, 我们计算了激发态振动能级的辐射寿命. 激发态振动能级 v' 的辐射寿命计算公式如下:

$$\tau = \left(\sum_{v''} A_{v'v''} \right)^{-1}, \quad (2)$$

式中, τ 为激发态振动能级 v' 的辐射寿命; $A_{v'v''}$ 为激发态 v' 振动能级和基态 v'' 振动能级之间的爱因斯坦系数, 其定义式为

$$A_{v'v''} = 2.026 \times 10^{-6} \bar{\nu}^3 (TDM)^2 q_{v'v''}, \quad (3)$$

其中, $\bar{\nu}$ 是激发态振动能级 v' 和基态振动能级 v'' 之间的能量差 (单位为 cm^{-1}), TDM 为平均跃迁偶极矩 (激发电子态的振动能级对应的经典回转点区域内的平均值, 单位为 a.u.),

$$q_{v'v''} = \int \varphi_{v'} \varphi_{v''} dr$$

为 Franck-Condon 因子 (FCF) ($\varphi_{v'}$ 和 $\varphi_{v''}$ 分别指的是激发电子态的 v' 振动能级的振动波函数和基态 v'' 振动能级的振动波函数). 根据(2)式计算的 $A^1\Pi$ 和 $A^1\Sigma^+$ 态的较低的六个振动能级的辐射寿命列于表3, 同时表3还列出了文献 [12] 计算的 $A^1\Pi$ 的较低的六个振动能级的辐射寿命. 本文计算的 $A^1\Pi$ 的较低的六个振动能级的寿命为 70 ns 左右, 而文献 [12] 得到的寿命为 50 ns 左右, 两者的偏

差可能来源于GeO分子基组的选择. 我们在计算中应用的是全电子3- ζ 基组, 而文献[12]应用的是赝势基组, 两个理论计算考虑的关联电子的数目不同, 因此得到的辐射寿命存在偏差. 本文理论计算

给出的 $A^1\Sigma^+$ 态较低的六个振动能级的辐射寿命为100 ns. 实验研究尚未给出 $A^1\Pi$ 和 $A^1\Sigma^+$ 态振动能级的辐射寿命, 本文结果可以为后续GeO分子的跃迁性质的实验研究提供理论数据支持.

表3 $A^1\Pi$ 和 $A^1\Sigma^+$ 态的较低的六个振动能级的辐射寿命
Table 3. Radiative lifetimes of the six low-lying vibrational levels of $A^1\Pi$ and $A^1\Sigma^+$ states.

电子态		辐射寿命/ns					
		$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$	$v' = 5$
$A^1\Pi$	本文结果	70	72	74	75	76	78
	理论 [12]	52.4	51.7	51.0	50.4	49.8	49.2
$A^1\Sigma^+$	本文	73	73	75	78	80	83

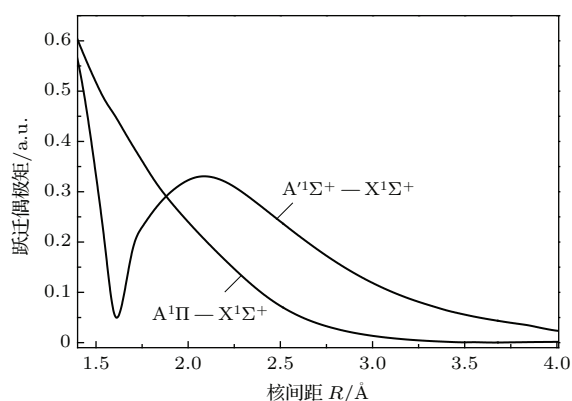


图4 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 跃迁的电偶极跃迁矩绝对值随核间距的变化

Fig. 4. The transition dipole moments for $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ and $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ transitions as a function of bond length.

4 结 论

本文应用MRCI方法计算了GeO分子的最低解离极限($Ge(^3P_g)+O(^3P_g)$)对应的18个 Λ -S电子态的势能曲线. 为了确保计算的精确度, 在电子态的计算中我们还考虑了Davidson修正、标量相对论效应和内壳层-价壳层电子关联效应. 基于计算得到的电子态的势能曲线, 通过求解径向Schrödinger方程, 得到了束缚电子态的光谱常数. 借助于 Λ -S电子态的电偶极矩随核间距的变化规律, 分析了电子态的组态成分的变化对电偶极矩的影响. 理论计算给出的GeO分子的势能曲线表明在绝热激发能26000—37000 cm^{-1} 范围内存在着7个密集分布的激发态($A^1\Pi$, $1^1\Sigma^-$, $D^1\Delta$, $a^3\Pi$, $a^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$ 和 $e^3\Sigma^-$), 这些密集分布的激发态之间具有明显的自旋-轨道耦合效应. 通过计算这

些电子态之间的自旋-轨道耦合矩阵元, 我们分析了电子态之间的自旋-轨道耦合效应对 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态振动波函数的影响. 另外, 我们还计算了自旋允许的单重态-单重态跃迁($A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$)的电偶极跃迁矩和FCFs, 获得了 $A^1\Pi$ 和 $A^1\Sigma^+$ 态最低的六个振动能级的辐射寿命. 本文理论结果有助于加深对GeO分子的激发态的电子结构、激发态之间的相互作用及辐射跃迁性质的认识.

参考文献

- [1] Vega F, Afonso C N, Solis J 1993 *Appl. Surf. Sci.* **69** 403
- [2] Lee E G, Seto J Y, Hirao T, Bernath P F, Le Roy R J 1999 *J. Mol. Spectrosc.* **194** 197
- [3] Jevons W, Bashford L A, Briscoe H V A 1937 *Proc. Phys. Soc.* **49** 543
- [4] Raymonda J W, Muentner J S, Klemperer W A 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 3458
- [5] Meyer B, Smith J J, Spitzer K 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 3616
- [6] Meyer B, Jones Y, Smith J J, Spitzer K 1971 *J. Mol. Spectrosc.* **37** 100
- [7] Copelle G A, Brom Jr J M 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 5168
- [8] Lagerqvist A, Renhorn I 1982 *Phys. Scr.* **25** 241
- [9] Leszczynski J, Kwiatkowski J S 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 12189
- [10] Kalcher J 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 3311
- [11] Jalbout A F, Li X H, Abou R H 2007 *Int. J. Quantum Chem.* **107** 522
- [12] Sefyani F L, Schamps J, Dufflot D 1995 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **54** 1027
- [13] Shi D H, Liu H, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2010 *J. Mol. Struct. Theochem.* **960** 40

- [14] Li R, Wei C L, Sun Q X, Sun E P, Xu H F, Yan B 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 2373
- [15] Gao X Y, You K, Zhang X M, Liu Y L, Liu Y F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 233302 (in Chinese) [高雪艳, 尤凯, 张晓美, 刘彦磊, 刘玉芳 2013 物理学报 **62** 233302]
- [16] Yuan L, Fan Q C, Sun W G, Fan Z X, Feng H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 043102 (in Chinese) [袁丽, 樊群超, 孙卫国, 范志祥, 冯灏 2014 物理学报 **63** 043102]
- [17] Li R, Sun E P, Jin M X, Xu H F, Yan B 2014 *J. Phys. Chem. A* **118** 2629
- [18] Li G X, Jiang Y C, Ling C C, Ma H Z, Li P 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 127102 (in Chinese) [李桂霞, 姜永超, 凌翠翠, 马红章, 李鹏 2014 物理学报 **63** 127102]
- [19] Liao J W, Yang C L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 073401
- [20] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schütz M, Celani P, Korona T, Lindh R, Mitrushenkov A, Rauhut G, Shamasundar K R, Adler T B, Amos R D, Bernhardsson A, Berning A, Cooper D L, Deegan M J O, Dobbyn A J, Eckert F, Goll E, Hampel C, Hesselmann A, Hetzer G, Hrenar T, Jansen G, Köppl C, Liu Y, Lloyd A W, Mata R A, May A J, McNicholas S J, Meyer W, Mura M E, Nicklass A, Neill D P, Palmieri P, Peng D, Pflüger K, Pitzer R, Reiher M, Shiozaki T, Stoll H, Stone A J, Tarroni R, Thorsteinsson T, Wang M 2010 *MOLPRO: a package of ab initio programs*
- [21] Wilson A K, Woon D E, Peterson K A, Dunning Jr T H 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 7667
- [22] De Jong W A, Harrison R J, Dixon D A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 48
- [23] Peterson K A, Dunning Jr T H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10548
- [24] De Yonker N J, Peterson K A, Wilson A K 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 11383
- [25] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels* (Washington, DC: National Bureau of Standards Publications) pp135–140
- [26] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [27] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [28] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [29] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [30] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [31] Douglas M, Kroll N M 1974 *Ann. Phys.* **82** 89
- [32] Hess B A 1986 *Phys. Rev. A* **33** 3742
- [33] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823
- [34] Le Roy R J 2002 *LEVEL 7.5: a Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels* (Waterloo: University of Waterloo) Chemical Physics Research Report CP-655
- [35] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold) pp236–237

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

Liu Xiao-Jun¹⁾²⁾ Miao Feng-Juan³⁾ Li Rui^{1)†} Zhang Cun-Hua¹⁾
 Li Qi-Nan¹⁾ Yan Bing^{2)4)‡}

1) (College of Science, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

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

3) (College of Communications and Electronics Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

4) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 31 October 2014; revised manuscript received 22 January 2015)

Abstract

GeO molecule, which plays an important role in fabricating integrated optics and semiconductor components, has received much attention. However, the electronic state density of the molecule is very large, and the electric structures and transitional properties of the molecule have not been well investigated. In this work, the 18 Λ -S states correlated to the lowest dissociation limit ($\text{Ge}(^3\text{P}_g)+\text{O}(^3\text{P}_g)$) are calculated by a complete active space self-consistent field (CASSCF) method, through using the previous Hatree-Fock molecular orbitals as the starting orbitals. Furthermore, we take all configurations in the configuration interaction expansions of the CASSCF wave functions as a reference configuration, and calculate the energies of the 18 Λ -S states by a high-level multireference configuration interaction method. The core-valence correlation effect of the 3d orbit of Ge atom, the scalar relativistic effect, and the Davidson correction are taken into consideration in the calculations. On the basis of the calculated potential energy curves of the bound and quasibound electronic states, the spectroscopic constants (R_e , T_e , ω_e , $\omega_e\chi_e$, and B_e), vibrational energy levels, vibrational wave functions, and Franck-Condon factors (FCFs) are obtained by solving the radical Schrödinger equation. The computed spectroscopic constants of these electronic states are well consistent with previously available experimental results. We calculate the electric dipole moments of electronic states with different bound lengths, and analyze the influences of the variation of electron configuration on the electric dipole moment. The calculated potential energy curves indicate that the adiabatic transition energies of $A^1\Pi$, $1^1\Sigma^-$, $D^1\Delta$, $a^3\Pi$, $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, and $e^3\Sigma^-$ states are located in a range of 26000–37000 cm^{-1} , and the spin-orbit coupling of the states can obviously affect the corresponding vibrational wave functions. With the help of calculated spin-orbit coupling matrix elements, the perturbations of the nearby states to $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ are discussed in detail. Our calculation results indicate that the spin-orbit coupling between $A^1\Pi$ and $e^3\Sigma^-$ states has an evident perturbation on the $v' > 4$ vibrational levels of $A^1\Pi$, and the $v' \geq 0$ vibrational levels of $a^3\Pi$ state are perturbed by the crossing states $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$, $1^1\Sigma^-$, and $D^1\Delta$. On the basis of computed transition dipole moments and FCFs of $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ and $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ transitions, the radiative lifetimes of the six lowest vibrational levels of the two singlet excited states are computed.

Keywords: GeO, multireference configuration interaction method, excited states, spectroscopic constant

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

DOI: 10.7498/aps.64.123101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11404180, 61204127) and the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province, China (Grant Nos. F201335, F201438, A2015010).

† Corresponding author. E-mail: lirei01@163.com

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