

BH<sup>+</sup> 离子基态及激发态的势能曲线和跃迁性质的研究

罗华锋 万明杰 黄多辉

Potential energy curves and transition properties for the ground and excited states of BH<sup>+</sup> cation

Luo Hua-Feng Wan Ming-Jie Huang Duo-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 043101 (2018) DOI: 10.7498/aps.20172409

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20172409>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I4>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[采用相对论多组态 Dirac-Hartree-Fock 方法对 Mg 原子同位素位移的理论研究](#)

Theoretical calculations on isotope shifts of Mg I by using relativistic multiconfiguration Dirac-Hartree-Fock method

物理学报.2017, 66(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.113101>

[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>

[磁化等离子体环境对氢原子能级结构的影响](#)

Combined effect of plasma environment and external magnetic field on hydrogen

物理学报.2013, 62(7): 073201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.073201>

[SO<sup>+</sup> 离子 b<sup>4</sup>Σ<sup>-</sup> 态光谱常数和分子常数研究](#)

Investigations on spectroscopic parameters and molecular constants of SO<sup>+</sup> (b<sup>4</sup>Σ<sup>-</sup>) cation

物理学报.2012, 61(24): 243102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.243102>

[BF 自由基 X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> 和 a<sup>3</sup>Π 态光谱常数和分子常数研究](#)

Spectroscopic parameters and molecular constants of X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> and a<sup>3</sup>Π electronic states of BF radical

物理学报.2012, 61(9): 093105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.093105>

# BH<sup>+</sup> 离子基态及激发态的势能曲线和跃迁性质的研究\*

罗华锋<sup>1)</sup> 万明杰<sup>2)</sup> 黄多辉<sup>2)†</sup>

1) (宜宾学院化学与工程学院, 宜宾 644007)

2) (宜宾学院, 计算物理四川省高等学校重点实验室, 宜宾 644007)

(2017年11月9日收到; 2017年12月8日收到修改稿)

利用高精度的多组态相互作用及 Davidson 修正方法 (MRCI+Q), 采用 ACV5Z-DK 全电子基组计算了 BH<sup>+</sup> 离子的前 4 个离解通道 B<sup>+</sup>(<sup>1</sup>S<sub>g</sub>)+H(<sup>2</sup>S<sub>g</sub>), B<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P<sub>u</sub>)+H(<sup>2</sup>S<sub>g</sub>), B(<sup>2</sup>P<sub>u</sub>)+H(<sup>1</sup>S<sub>g</sub>) 和 B<sup>+</sup>(<sup>1</sup>P<sub>u</sub>)+H(<sup>2</sup>S<sub>g</sub>) 的 9 个 A—S 态的势能曲线. X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, A<sup>2</sup>Π 和 B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 态的光谱常数和已有实验值符合得很好, 其中 b<sup>4</sup>Σ<sup>+</sup>, 3<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, 3<sup>2</sup>Π 和 4<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 态的光谱常数为首次报道, 3<sup>2</sup>Π 和 4<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 态具有双势阱结构. 预测了 A<sup>2</sup>Π 和 B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 态的辐射寿命: τ(A<sup>2</sup>Π) = 239.2 ns 和 τ(B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) = 431.2 ns. 最后在考虑自旋轨道耦合效应下讨论了 B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 与 A<sup>2</sup>Π 态的势能曲线的相交对激光冷却 BH<sup>+</sup> 离子的影响.

**关键词:** 多组态相互作用, 势能曲线, 光谱常数, 自发辐射寿命

**PACS:** 31.15.vn, 32.70.Cs, 33.20.-t

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172409

## 1 引言

BH<sup>+</sup> 离子和其同位素离子 BD<sup>+</sup> 的第一激发态 A<sup>2</sup>Π 到基态 X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 的跃迁都具有较短的自发辐射寿命 τ 和高对角分布的弗兰克-康登因子 f<sub>00</sub>, 其中 BH<sup>+</sup> 和 BD<sup>+</sup> 离子 A<sup>2</sup>Π 态的辐射寿命分别约为 238 ns<sup>[1]</sup> 和 235 ns<sup>[2]</sup>, 弗兰克-康登因子分别为: f<sub>00</sub>(BH<sup>+</sup>) = 0.947<sup>[3]</sup>, f<sub>00</sub>(BD<sup>+</sup>) = 0.923<sup>[2]</sup>. 两种离子在理论上都被预测为激光冷却的候选离子<sup>[1,2]</sup>.

实验上对 BH<sup>+</sup> 离子的光谱性质进行了较为广泛的研究<sup>[4-8]</sup>. 1937 年, Almy 和 Horsfall<sup>[4]</sup> 首次从实验上得到了 BH<sup>+</sup> 离子基态 X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 的光谱常数, 并给出了 A<sup>2</sup>Π → X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 跃迁 0-0 带的跃迁能 ν<sub>00</sub> = 26376.2 cm<sup>-1</sup>. 1964 年, Bauer 等<sup>[5]</sup> 指出 BH<sup>+</sup> 离子基态的离解能比 BH 分子基态的离解能小 1.47 eV. 1981 年, Ottinger 和 Reichmuth<sup>[6]</sup> 通过化学发光反应 B<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> → BH<sup>+</sup> (A<sup>2</sup>Π) + H 观测

到了 BH<sup>+</sup> 的 A<sup>2</sup>Π → X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 跃迁. 并给出了 A<sup>2</sup>Π 态的光谱常数. Ramsay 和 Sarr<sup>[7]</sup> 通过高分辨率拍摄 BH<sup>+</sup> 的 A<sup>2</sup>Π → X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 跃迁得到了 X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 和 A<sup>2</sup>Π 态的光谱常数. 2006 年, Viteri 等<sup>[8]</sup> 报道了 <sup>11</sup>BH<sup>+</sup> 基态 X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 的最新实验成果, 并得到了更加精确的光谱常数.

理论上主要集中在 BH<sup>+</sup> 离子的基态和第一激发态的势能曲线研究<sup>[1,3,9-11]</sup>. 1977 年, Rosmus 和 Meyer<sup>[9]</sup> 分别采用赝势轨道组态相互作用 (PCO-CI) 和耦合电子对方法 (CEPA) 计算了 BH<sup>+</sup> 离子基态的势能曲线, 并得到了其光谱常数. 1981 年, Guest 和 Hirst<sup>[10]</sup> 采用多参考双重激发组态相互作用方法 (MRDCI) 计算了其前三个离解极限的势能函数, 给出了 X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, A<sup>2</sup>Π 和 B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 态的光谱常数. 1982 年, Klein 等<sup>[11]</sup> 计算了 BH<sup>+</sup> 离子最低 3 个电子态的光谱常数, 并给出了 BH<sup>+</sup> 离子的偶极矩和跃迁偶极矩. 1984 年, Kusunoki<sup>[3]</sup> 计算了 BH<sup>+</sup> 离子 X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, A<sup>2</sup>Π, B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, a<sup>4</sup>Π 和 b<sup>4</sup>Σ<sup>-</sup> 态的光谱常

\* 国家自然科学基金理论物理专项 (批准号: 11647075) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hdhzy912@163.com

数. 文中指出  $2^4\Pi$  为排斥态,  $b^4\Sigma^-$  态为第一四重激发态. 同时给出了  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  和  $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi$  跃迁的弗兰克-康登因子. 2011年, Nguyen 等<sup>[1]</sup> 选用 aug-cc-pV5Z 全电子基组, 在采用多参考组态相互作用单双激发方法 (MRCISD) 和完全相互作用方法 (FCI) 精确地计算了  $BH^+$  离子最低 3 个电子态的光谱常数, 并给出了  $A^2\Pi$  态的辐射寿命.

本文采用 MRCI 方法系统的研究了  $BH^+$  离子最低 4 个离解极限的 9 个  $A-S$  态的势能曲线及其跃迁性质. 计算得到: 除了  $2^2\Pi$  态为排斥态外, 其他电子态均为束缚态, 并且  $3^2\Pi$  和  $4^2\Sigma^+$  态具有双势阱结构. 利用 LEVEL8.0 程序拟合了弗兰克-康登因子和自发辐射寿命等性质.  $B^2\Sigma^+$  与  $A^2\Pi$  态的势能曲线在弗兰克-康登区域出现相交情况, 本文在考虑自旋-轨道耦合效应 (SOC) 下讨论了两个电子态的相交对激光冷却  $BH^+$  离子的影响.

## 2 计算方法

$BH^+$  离子 9 个  $A-S$  态的电子结构都由 MOL-PRO 2010 程序<sup>[12]</sup> 计算得到, 由于程序限制, 本文计算采用  $C_{2v}$  子群. 首先采用 Hartree-Fock 方法<sup>[13]</sup> 产生  $BH^+$  离子的初始猜测分子轨道; 然后采用完全活性空间自洽场方法 (CASSCF)<sup>[14,15]</sup> 对初始轨道进行优化, 得到态平均的多组态波函数; 最后采用 MRCI<sup>[16,17]</sup> 及 Davidson 修正 (+Q) 得到最终的波函数. 在 MRCI+Q 计算的基础上考虑了 SOC, SOC 效应通过 Breit-Pauli 算符来实现<sup>[18]</sup>.

$C_{2v}$  群有 4 个不可约表示 ( $a_1, b_1, b_2, a_2$ ). 在 CASSCF 计算中, B(1s) 为双占据的闭壳层轨道, H(1s2s2p3s3p) 和 B(2s2p) 轨道为活性轨道, 可以写为 CAS(5, 13); 在随后 MRCI+Q 计算中考虑了核-价电子 (CV) 关联效应, 即 B(1s) 轨道参与电子关联的计算. 对于 B 原子, 本文选用了考虑 CV 关联的 aug-cc-pCV5Z-DK (ACV5Z-DK) 全电子基组<sup>[19]</sup>, H 原子选用 aug-cc-pV5Z-DK (AV5Z-DK) 全电子基组<sup>[20]</sup>. 为方便起见, 文中 H AV5Z-DK 基组写为 ACV5Z-DK.

本文采用 Murrell-Sorbie (M-S)<sup>[21]</sup> 来拟合各个电子态的光谱常数. 为描述拟合的效果, 文中给出了均方根值 (RMS). 此外弗兰克-康登因子、辐射速率和辐射寿命均采用 LEVEL8.0 程序<sup>[22]</sup> 来拟合.

## 3 结果与讨论

本文在 MRCI+Q/ACV5Z-DK 水平下计算了  $BH^+$  离子的前 4 个离解通道所对应的 9 个  $A-S$  态的势能曲线. 原子态和分子态的对应关系列于表 1 中. 其中基态  $X^2\Sigma^+$  对应于最低离解通道  $B^+(^1S_g)+H(^2S_g)$ ,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^+$ ,  $a^4\Pi$  和  $b^4\Sigma^+$  态有共同离解通道  $B^+(^3P_u)+H(^2S_g)$ . 前两个离解通道之间的能量差为  $37523.6 \text{ cm}^{-1}$ , 比 Moore 的实验值<sup>[23]</sup> 大  $178.6 \text{ cm}^{-1}$ , 误差仅为 0.48%. 第三离解通道源自 H 原子的电离, 即  $B(^2P_u)+H(^1S_g)$ , 此离解通道对应于  $2^2\Pi$ ,  $3^2\Sigma^+$  态, 并与第一离解通道的能量差为  $43106.5 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值<sup>[23]</sup> 的误差为 0.83%. 第四离解通道  $B^+(^1P_u)+H(^2S_g)$  与第一离解通道的能量差为  $74032.9 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值<sup>[23]</sup> 的误差为 0.87%. 可以看出本文计算结果与实验值符合较好.

表 1  $BH^+$  离子分子态与原子态的离解关系

Table 1. Dissociation relationships between molecular states and atomic states of  $BH^+$ .

原子态	分子态	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	
		本文工作	实验 <sup>[23]</sup>
$B^+(^1S_g)+H(^2S_g)$	$X^2\Sigma^+$	0	0
$B^+(^3P_u)+H(^2S_g)$	$A^2\Pi, B^2\Sigma^+, a^4\Pi, b^4\Sigma^+$	37523.6	37345.0
$B(^2P_u)+H(^1S_g)$	$2^2\Pi, 3^2\Sigma^+$	43106.5	42750.7
$B^+(^1P_u)+H(^2S_g)$	$3^2\Pi, 4^2\Sigma^+$	74032.9	73396.5

### 3.1 势能曲线与光谱常数

计算的 9 个  $A-S$  态的势能曲线见图 1. 除  $2^2\Pi$  电子态外, 其他电子态均为束缚态. 利用 M-S 函数对束缚态进行拟合所得到的光谱常数与已有实验值及其他理论计算值列于表 2 中.

本文所计算基态  $X^2\Sigma^+$  在平衡位置处其主要电子组态为  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma_\alpha$ , 权重为 94.48%. 其平衡核间距  $R_e$  为  $1.20485 \text{ \AA}$ , 谐振频率  $\omega_e$  和非谐振频率  $\omega_e x_e$  分别为  $2518.36 \text{ cm}^{-1}$  和  $64.62 \text{ cm}^{-1}$ , 与最新报道的实验值<sup>[8]</sup> 分别相差  $0.00156 \text{ \AA}$ ,  $8.44 \text{ cm}^{-1}$  和  $2.64 \text{ cm}^{-1}$ . 误差只有 0.13%, 0.33% 和 4.26%. Bauer 等<sup>[5]</sup> 从实验上得到  $BH^+$  离子基态的离解能

比BH 分子基态的离解能小 1.47 eV. 学者们分别从实验和理论两方面研究了BH 分子基态的离解能 [24,25] Huber 和 Herzberg [24] 总结前人实验得到

BH 分子基态的离解能  $D_0 = 3.42$  eV, 可以得到  $BH^+$  离子基态的离解能  $D_0 = 1.95$  eV, 本文的计算值仅比实验值高 0.032 eV, 误差为 1.64%.

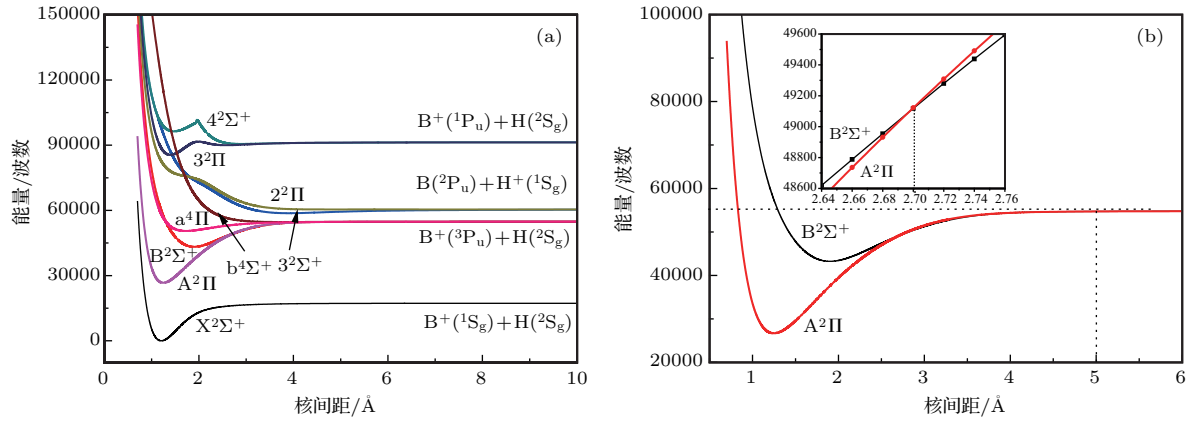


图 1 (a)  $BH^+$  离子  $A-S$  态的势能曲线; (b)  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态的势能曲线

Fig. 1. (a) Potential energy curves for the  $A-S$  states of  $BH^+$ ; (b) potential energy curves for the  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  states of  $BH^+$ .

表 2  $BH^+$  离子  $A-S$  态的光谱常数

Table 2. Spectroscopic constants for the  $A-S$  states of  $BH^+$ .

电子态		$R_e/\text{\AA}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$D_0/\text{eV}$	$D_e/\text{eV}$	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$RMS/\text{cm}^{-1}$
$X^2\Sigma^+$	本文工作	1.20485	2518.36	64.62	12.5773	1.9870	2.1411	0	0.386
	文献 [1]	1.20484	2519.4	64.6	12.578	1.99			
	文献 [3]	1.208	2594.8	74.94	12.53	1.92			
	实验 [8]	1.20329	2526.8	61.98	12.610	1.95 [5]			
$A^2\Pi$	本文工作	1.24759	2245.15	52.95	11.730	3.3467	3.4842	26689.72	0.565
	文献 [1]	1.24648	2251.6	53.6	11.751	3.35		27491.6	
	文献 [3]	1.247	2351.8	71.38	11.76	3.19		27491.6	
	实验 [6]	1.2565	2286.4	48.9	11.746			26368.18	
	实验 [7]	1.24397			11.7987			26375.90	
$B^2\Sigma^+$	本文工作	1.90198	1263.33	29.86	5.047	1.3546	1.432	43241.12	0.693
	文献 [1]	1.90116	1264.3	29.9	5.051	1.35			
	文献 [3]	1.910	1205.7	18.51	5.01	1.24		43198.7	
$a^4\Pi$	本文工作	1.7269	896.50	44.17	6.1223	0.4736	0.5278	50539.17	0.030
	文献 [3]	1.741	765.2	21.41	6.03	0.34			
$b^4\Sigma^+$	本文工作	3.82863	117.07	33.85	1.246	0.0096	0.0158	54670.37	0.045
$3^2\Sigma^+$	本文工作	3.90233	341.41	20.84	1.199	0.1915	0.2120	58713.59	0.200
$2^2\Pi$	本文工作	排斥态							
$3^2\Pi$ 1 <sup>st</sup>	本文工作	1.39819	2115.75	58.80	9.3394	0.6342	0.7635	85510.77	0.270
$3^2\Pi$ 2 <sup>nd</sup>	本文工作	2.57597	509.23	55.68	2.7515	0.1302	0.1600	89996.22	0.063
$4^2\Sigma^+$ 1 <sup>st</sup>	本文工作	1.46892	1613.80	153.76	8.4617	0.4569	0.5522	96354.70	3.407
$4^2\Sigma^+$ 2 <sup>nd</sup>	本文工作	2.89825	397.48	76.37	2.1747	0.0694	0.0917	90586.92	0.327

第一激发态  $A^2\Pi$  在平衡位置处的主要电子组态为  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_\alpha$ , 权重为 86.23%. 次要电子组态为  $1\sigma^2 2\sigma_\alpha 3\sigma_\beta 1\pi_\alpha$  和  $1\sigma^2 2\sigma_\alpha 3\sigma_\alpha 1\pi_\beta$ , 权重分别为 7.06% 和 2.12%.  $X^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$  跃迁主要是由  $3\sigma_\alpha \rightarrow 1\pi_\alpha$  的跃迁. 其绝热激发能  $T_e$  为  $26689.72 \text{ cm}^{-1}$ . 通过 LEVEL8.0 程序计算得到其考虑零点能后 0-0 带的跃迁能  $\nu_{00} = 26533.14 \text{ cm}^{-1}$ . 实验上, Almy [4], Ottinger [6], Ramsay 小组 [7] 分别得到  $\nu_{00}$  的值为 26376.2, 26368.18 和  $26375.90 \text{ cm}^{-1}$ . 本文结果与实验值的误差约为 0.60%.  $A^2\Pi$  态具有很深的势阱, 其势阱深度  $D_e$  为 3.4842 eV. 通过表 2 可以看出  $A^2\Pi$  态的其他光谱常数均与实验值 [6,7] 符合得较好. 例如:  $\delta R_e/R_e = 0.29\%$ ,  $\delta\omega_e/\omega_e = 1.80\%$ .

第二激发态  $B^2\Sigma^+$  在平衡位置处的主要电子组态由两部分组成, 即  $1\sigma^2 2\sigma_\alpha 3\sigma^2$  (49.29%) 和  $1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma_\alpha$  (37.88%), 而  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma_\alpha$  的权重降为 2.46%, 基本可以忽略. 也就是说  $X^2\Sigma^+ \rightarrow B^2\Sigma^+$  的跃迁主要是由  $2\sigma_\beta \rightarrow 3\sigma_\alpha$  和  $3\sigma_\alpha \rightarrow 4\sigma_\alpha$  跃迁的叠加而成. 其位于比基态高  $43241.12 \text{ cm}^{-1}$  处, 而且其具有较深的势阱,  $D_e = 1.432 \text{ eV}$ .  $B^2\Sigma^+$  与  $A^2\Pi$  态的势能曲线约在  $2.7 \text{ \AA}$  出现相交情况, 此区域在  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  跃迁的弗兰克-康登区域以内. 这两个态势能曲线的相交对激光冷却的影响将在第 3.3 节来详细讨论. 到目前为止, 还没有关于  $B^2\Sigma^+$  态的光谱常数的实验报道. 本文只和采用 FCI 方法的计算值 [1] 进行对比. 本文计算的  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态的光谱常数与 FCI/AV5Z 水平下的计算值 [1] 的最大误差不超过 1%.

$a^4\Pi$  为四重态的基态, 在平衡位置处其主要电子组态为  $1\sigma^2 2\sigma_\alpha 3\sigma_\alpha 1\pi_\alpha$ , 权重为 97.29%.  $X^2\Sigma^+ \rightarrow a^4\Pi$  跃迁主要是由  $2\sigma_\alpha \rightarrow 1\pi_\alpha$  的跃迁引起的. 其绝热激发能为  $50539.17 \text{ cm}^{-1}$ . 到目前为止, 只有 Kusunoki [3] 计算了四重态的光谱数据, 由于基组和方法的选择问题,  $a^4\Pi$  态的计算结果精确度不高. Kusunoki 的计算结果表明  $b^4\Sigma^+$  为排斥态 [3], 确定  $4\Sigma^-$  为四重态的第一激发态, 本文采用高精度的量化计算得到了  $b^4\Sigma^+$  态是一个势阱很小的束缚态, 其势阱深度  $D_e$  只有 0.0158 eV, 我们重新确定  $b^4\Sigma^+$  为四重态的第一激发态.  $b^4\Sigma^+$  态的势阱太小可能是导致 Kusunoki 得到其为排斥态的原因.  $3^2\Pi$  和  $4^2\Sigma^+$  电子态都具有双势阱结构. 两个电子态分别在  $2.0 \text{ \AA}$  和  $1.96 \text{ \AA}$  左右发生

预解离. 原因是  $3^2\Pi$  和  $4^2\Sigma^+$  电子态和更高的  $2^2\Pi$  和  $2^2\Sigma^+$  态在此位置发生了避免交叉的现象.  $3^2\Pi$  和  $4^2\Sigma^+$  态第一势阱的平衡位置 (势阱深度) 分别为  $1.39819 \text{ \AA}$  (0.7635 eV) 和  $1.46892 \text{ \AA}$  (0.5522 eV); 第二势阱的平衡位置 (势阱深度) 分别为  $2.57597 \text{ \AA}$  (0.1600 eV) 和  $2.89825 \text{ \AA}$  (0.0917 eV). 其他的光谱常数也列在表 2 中. 其中  $b^4\Sigma^+$ ,  $3^2\Sigma^+$ ,  $3^2\Pi$  和  $4^2\Sigma^+$  态的光谱常数为首次报道.

为了评估势能曲线的拟合质量, 本文同时给出了 RMS 值, 列在表 2 中. 可以看出所有的 RMS 值都很小. 最大误差仅为  $3.407 \text{ cm}^{-1}$ , 其余的误差不超过  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ . 可以看出本文的计算结果是可靠的.

### 3.2 跃迁性质

本文计算了  $BH^+$  分子的  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ,  $3^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$ ,  $3^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  和  $b^4\Sigma^+ \rightarrow a^4\Pi$  的跃迁偶极矩. 跃迁偶极矩随核间距变化的曲线见图 2. 由于  $2^2\Pi$  为排斥态, 故没有给出  $2^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  的跃迁偶极矩.

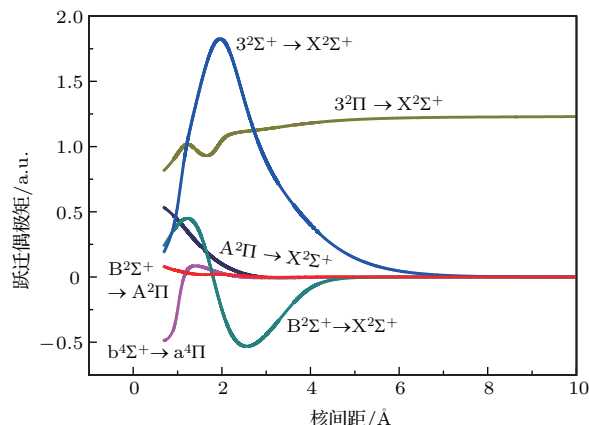


图 2  $BH^+$  离子的跃迁偶极矩

Fig. 2. Transition dipole moments of  $BH^+$ .

从图 2 中可以看出在核间距为  $10 \text{ \AA}$  时,  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ,  $3^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$  和  $b^4\Sigma^+ \rightarrow a^4\Pi$  的跃迁偶极矩趋于 0, 原因是  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^+$ ,  $3^2\Sigma^+$ ,  $b^4\Sigma^+$  和  $a^4\Pi$  态全部来源于  $B^+$  离子的  $2s \rightarrow 2p$  轨道的跃迁, H 原子处于基态; 而  $3^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  的跃迁偶极矩趋近于另一极限 (1.2323 a.u.), 原因是  $3^2\Pi$  态来源于不同的原子激发, B 原子处于基态, H 原子被电离为  $H^+$  离子. Nguyen 等 [1] 在 MRCI/AV5Z 水平计算了  $A^2\Pi$

$\rightarrow X^2\Sigma^+, B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  和  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$  的跃迁偶极矩, 在核间距为 1.25 Å 时分别为 0.3383, 0.4493 和 0.0295 a.u. 本文对应的计算结果分别为 0.3389, 0.4489 和 0.0294 a.u., 本文结果和 Nguyen 等的结果误差不超过 0.5%. 同时可以看出  $A^2\Pi \rightarrow B^2\Sigma^+$  的跃迁强度很低.

本文也预测了  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+, B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  和  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$  跃迁的爱因斯坦系数  $A_{\nu'\nu''}$ , 弗兰克-康登因子  $f_{\nu'\nu''}$  以及  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态的辐射寿命  $\tau$ , 其中  $\nu'$  和  $\nu''$  分别表示终态和初态的振动量子数. 对于  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  跃迁, 本文计算的  $A_{00}$  和  $A_{01}$  分别为  $4.122 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  和  $5.852 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , Nguyen 等<sup>[1]</sup> 计算得到  $\tau_{00}$  和  $\tau_{01}$  分别为 241 ns 和 17  $\mu\text{s}$ , 即  $A_{00} = 4.149 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ,  $A_{01} = 5.88 \times 10^4$

$\text{s}^{-1}$ ; 本文计算的  $f_{00}$  为 0.9414, 而 Kusunoki<sup>[3]</sup> 的计算值为 0.947. 对于  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  跃迁, 由于两个电子态的平衡核间距相差太大, 弗兰克-康登因子不存在高对角分布. 对应的辐射速率峰值不在对角元上, 其辐射速率的较大峰值在  $\nu'' = 6$  和  $\nu'' = 7$ , 即  $A_{06} = 8.383 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ,  $A_{07} = 1.142 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . 同样对于  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$  跃迁, 其辐射速率的较大峰值在  $\nu'' = 3-5$ , 由于其跃迁偶极矩在平衡位置附近很小, 其辐射速率的值也很小, 当  $\nu'' = 3-5$  时,  $A_{03} = 44.8 \text{ s}^{-1}$ ,  $A_{04} = 62.7 \text{ s}^{-1}$  和  $A_{05} = 49.1 \text{ s}^{-1}$ . 本文只列出了  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  跃迁的弗兰克-康登因子和爱因斯坦辐射系数, 见表 3. 可以看出我们的计算值和 Kusunoki 的计算值<sup>[3]</sup> 符合得很好.

表 3 BH<sup>+</sup> 离子  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  跃迁的爱因斯坦自发辐射系数 ( $\text{s}^{-1}$ ) 和弗兰克-康登因子

Table 3. Einstein spontaneous emission coefficients  $A_{\nu'\nu''}$  (in  $\text{s}^{-1}$ ) and Franck-Condon factors  $f_{\nu'\nu''}$  for  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  transition of BH<sup>+</sup>.

$\nu'/\nu''$	0	1	2	3	4	5
0	4.122(6)	5.852(4)	3.641(0)	1.148(1)	7.846(-2)	4.121(-3)
	9.414(-1)	5.806(-2)	4.843(-4)	1.072(-5)	1.814(-7)	3.701(-8)
	9.47(-1) <sup>[3]</sup>	5.2(-2) <sup>[3]</sup>				
1	5.955(5)	3.191(6)	9.261(4)	2.327(2)	4.849(1)	1.998(0)
	5.481(-2)	8.327(-1)	1.116(-1)	7.945(-4)	9.502(-5)	2.250(-8)
	5.0(-2) <sup>[3]</sup>	8.44(-1) <sup>[3]</sup>	1.05(-1) <sup>[3]</sup>			
2	7.190(4)	9.598(5)	2.475(6)	1.006(5)	1.760(3)	7.718(1)
	3.523(-3)	9.758(-2)	7.437(-1)	1.545(-1)	3.190(-4)	3.958(-4)
		9.5(-2) <sup>[3]</sup>	7.46(-1) <sup>[3]</sup>	1.54(-1) <sup>[3]</sup>		
3	8.009(3)	1.872(5)	1.115(7)	1.965(6)	8.318(4)	6.970(3)
	2.147(-4)	1.059(-2)	1.216(-1)	6.876(-1)	1.787(-1)	3.201(-4)
			1.30(-1) <sup>[3]</sup>	6.59(-1) <sup>[3]</sup>	2.00(-1) <sup>[3]</sup>	

表 4 BH<sup>+</sup> 离子  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态总辐射速率  $A_{\text{total}}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) 和自发辐射时间  $\tau$  (ns)

Table 4. Total emission coefficients  $A_{\text{total}}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) and radiative lifetime  $\tau$  (ns) for the  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  states of BH<sup>+</sup>.

$\nu'$	$A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$			$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$	$B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$	
	$A_{\text{total}}$	$\tau$ ( $A^2\Pi$ )	$\tau$ ( $A^2\Pi$ ) <sup>[1]</sup>	$A_{\text{total}}$	$A_{\text{total}}$	$\tau$ ( $B^2\Sigma^+$ )
0	4.181(6)	239.2	238	2.319(6)	2.022(2)	431.2
1	3.879(6)	257.8		5.028(6)	8.143(2)	198.9
2	3.609(6)	277.1		7.519(6)	6.244(2)	133.0
3	3.365(6)	297.1		8.878(6)	7.791(2)	112.6

$A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  和  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$  跃迁 ( $\nu' = 0-4$ ) 的总辐射速率以及辐射寿命列在表 4 中. 可以看出当  $\nu' = 0$  时, 本文计算的  $A^2\Pi$  态的辐射寿命为 239.2 ns, 与 Nguyen 等 [1] 的计算结果误差只有不到 1%. 随着  $A^2\Pi$  态振动量子数的增加, 其辐射寿命呈增加趋势.  $B^2\Sigma^+$  态的自发辐射分为两种情况, 即  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  和  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$  跃迁. 从表 3 中可以看出  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$  跃迁的总辐射速率大约只有  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  跃迁的总辐射速率的  $1/10^4$  倍, 因此我们在计算  $B^2\Sigma^+$  态的自发辐射时间时可以只考虑  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$  跃迁的辐射速率, 本文预测  $B^2\Sigma^+$  态的辐射寿命为 431.2 ns, 随着  $B^2\Sigma^+$  态振动量子数的增加, 其辐射寿命呈减小趋势.

### 3.3 SOC 效应对激光冷却 $BH^+$ 离子的影响

由于  $BH^+$  离子的  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态大约在 2.7 Å 发生了交叉, 从图 1 (b) 中可以看出  $A^2\Pi$  态的势能曲线在 5.0 Å 左右才开始趋于解离, 两个电子态相交在弗兰克-康登区域. 考虑 SOC 效应时,  $A^2\Pi$  态的 1/2 分量和  $B^2\Sigma^+$  态的 1/2 分量必然会避免交叉. 为了讨论这种避免交叉给激光冷却  $BH^+$  离子带来的影响, 我们在相同水平下考虑 SOC 效应计算了  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态的势能曲线及跃迁偶极矩, 并重新评估激光冷却的两个必要条件: 弗兰克-康登因子及辐射寿命.

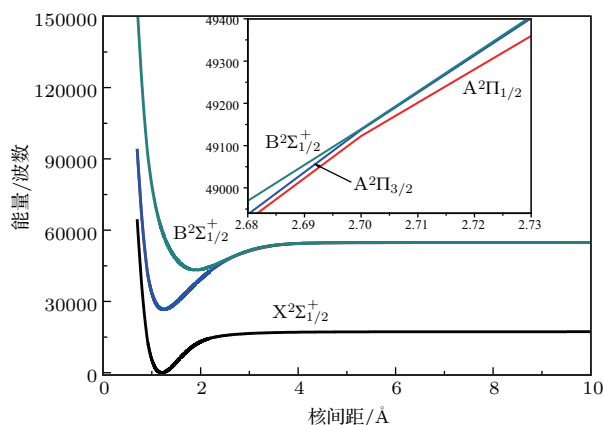


图 3  $BH^+$  离子  $\Omega$  态的势能曲线

Fig. 3. Potential energy curves for the  $\Omega$  states of  $BH^+$ .

$BH^+$  离子的  $X^2\Sigma^+_{1/2}$ ,  $A^2\Pi_{1/2}$ ,  $A^2\Pi_{3/2}$  和  $B^2\Sigma^+_{1/2}$  态的势能曲线见图 3. 采用 M-S 函数拟合得到了

$A^2\Pi_{1/2}$  和  $A^2\Pi_{3/2}$  态的光谱常数, 对于  $A^2\Pi_{1/2}$  态,  $R_e = 1.24756 \text{ \AA}$ ,  $\omega_e = 2250.29 \text{ cm}^{-1}$  和  $\omega_e\chi_e = 54.62 \text{ cm}^{-1}$ ; 对于  $A^2\Pi_{3/2}$  态,  $R_e = 1.24756 \text{ \AA}$ ,  $\omega_e = 2248.17 \text{ cm}^{-1}$  和  $\omega_e\chi_e = 52.27 \text{ cm}^{-1}$ . 由于  $A^2\Pi_{1/2}$  和  $B^2\Sigma^+_{1/2}$  态在 2.7 Å 出现了避免交叉导致了  $A^2\Pi_{1/2}$  态的曲线平滑度变差, SOC 效应对  $A^2\Pi_{1/2}$  态的光谱常数的影响比对  $A^2\Pi_{3/2}$  态的影响要显著, 尤其是非谐振频率.

随后我们预测了  $A^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}$  跃迁的弗兰克-康登因子及辐射寿命. 计算得到  $f_{00} = 0.9430$ ,  $\tau = 239.0 \text{ ns}$ , 和在自旋无关情况下  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  跃迁的计算结果基本相同, 误差分别仅为 0.17% 和 0.08%. 可以看出 SOC 效应对激光冷却  $BH^+$  离子的影响很小.

## 4 结 论

本文利用 MRCI+Q 方法, 采用 ACV5Z-DK 全电子基组计算了  $BH^+$  离子前 4 个离解通道  $B^+(^1S_g)+H(^2S_g)$ ,  $B^+(^3P_u)+H(^2S_g)$ ,  $B(^2P_u)+H(^1S_g)$  和  $B^+(^1P_u)+H(^2S_g)$  的 9 个  $A-S$  电子态的势能曲线. 采用 M-S 函数拟合得到了每个电子态的光谱常数. 本文计算的  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态的光谱常数和已有实验值符合得很好.  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态的势能曲线在 2.7 Å 出现交叉.  $b^4\Sigma^+$ ,  $3^2\Sigma^+$ ,  $3^2\Pi$  和  $4^2\Sigma^+$  态的光谱常数为首次报道,  $3^2\Pi$  和  $4^2\Sigma^+$  态具有双势阱结构. 采用 LEVEL8.0 程序分别计算得到了  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态的自发辐射寿命:  $\tau(A^2\Pi) = 239.2 \text{ ns}$  和  $\tau(B^2\Sigma^+) = 431.2 \text{ ns}$ . 最后在考虑 SOC 效应情况下得到  $A^2\Pi_{1/2}$  态的辐射寿命为 239 ns. SOC 效应对激光冷却  $BH^+$  离子的影响很小.

## 参考文献

- [1] Nguyen J H V, Viteri C R, Hohenstein E G, Scherrill C D, Brown K R, Odom B 2011 *New J. Phys.* **13** 063023
- [2] Li Y C, Meng T F, Li C L, Qiu X B, He X H, Yang W, Guo M J, Lai Y Z, Wei J L, Zhao Y T 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 163101 (in Chinese) [李亚超, 孟腾飞, 李传亮, 邱选兵, 和小虎, 杨雯, 郭苗军, 赖云忠, 魏计林, 赵延霆 2017 物理学报 **66** 163101]
- [3] Kusunoki I 1984 *Chem. Phys. Lett.* **105** 175
- [4] Almy G M, Horsfall Jr R B 1937 *Phys. Rev.* **51** 491
- [5] Bauer S H, Herzberg G, Johns J W C 1964 *J. Mol. Spectrosc.* **13** 256

- [6] Ottinger C, Reichmuth J 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 928
- [7] Ramsay D A, Sarre P J 1982 *J. Chem. Soc.: Faraday Trans.* **78** 1331
- [8] Viteri C R, Gilkison A T, Rixon S J, Grant E R 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 144312
- [9] Rosmus P, Meyer W 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 13
- [10] Guest M F, Hirst D M 1981 *Chem. Phys. Lett.* **80** 131
- [11] Klein R, Rosmus P, Werner H J 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 3559
- [12] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, et al. M O L P R O, version 20101, a package of *ab initio* programs, 2010, see <http://www.molpro.net>
- [13] Roothaan C C J 1960 *Rev. Mod. Phys.* **32** 179
- [14] Knowles P J, Werner H J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [15] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [16] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [17] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [18] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823
- [19] Woon D E, Dunning Jr T H 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 4572
- [20] Dunning Jr T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [21] Murrell J N, Sorbie K S 1974 *J. Chem. Soc.: Faraday Trans.* **70** 1552
- [22] Le Roy R J Level 80: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-663 See <http://leroy.uwaterloo.ca/programs>
- [23] Moore B C 1971 *Atomic Energy Levels* (Vol. 1) Natl. Stand Ref. Data Ser. Natl. Bur. Stand. No. 35 (Washington, DC: U.S. GPO) pp1–2 and 16–19
- [24] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules* (Vol. 4) (New York: van Nostrand Reinhold) p90
- [25] Wang X Q, Yang C L, Su T, Wang M S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6873 (in Chinese) [王新强, 杨传路, 苏涛, 王美山 2009 物理学报 **58** 6873]



# Potential energy curves and transition properties for the ground and excited states of $\text{BH}^+$ cation\*

Luo Hua-Feng<sup>1)</sup> Wan Ming-Jie<sup>2)</sup> Huang Duo-Hui<sup>2)†</sup>

1) (College of Chemistry & Chemical Engineering, Yibin University, Yibin 644007, China)

2) (Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin University, Yibin 644007, China)

( Received 9 November 2017; revised manuscript received 8 December 2017 )

## Abstract

$\text{BH}^+$  cation is one of the candidates for laser cooling. The potential energy curves (PECs) for nine electronic states ( $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^+$ ,  $a^4\Pi$ ,  $b^4\Sigma^+$ ,  $3^2\Sigma^+$ ,  $2^2\Pi$ ,  $3^2\Pi$ ,  $4^2\Sigma^+$ ) relating to the  $\text{B}^+(^1S_g)+\text{H}(^2S_g)$ ,  $\text{B}^+(^3P_u)+\text{H}(^2S_g)$ ,  $\text{B}(^2P_u)+\text{H}^+(^1S_g)$ , and  $\text{B}^+(^1P_u)+\text{H}(^2S_g)$  dissociation channels of  $\text{BH}^+$  cation are obtained using highly accurate multi-reference configuration interaction (MRCI) plus Davidson correction. All-electron basis sets AV5Z-DK for H and ACV5Z-DK for B are used in PEC calculations for the  $A$ - $i$ - $S$  states of  $\text{BH}^+$  cation, respectively. In complete active space self-consistent field (CASSCF) calculation,  $\text{H}(1s2s2p3s3p)$  and  $\text{B}(2s2p)$  are chosen as active orbitals,  $\text{B}(1s)$  is the closed shell; in the MRCI calculation, the core-valence (CV) correction is considered, i.e.,  $\text{B}(1s)$  shell is used for CV correlation. Spin-orbit coupling effects are considered with Breit-Pauli operators. Spectroscopic constants are fitted using the Murrell-Sorbie function. Spectroscopic constants for the  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ , and  $B^2\Sigma^+$  states are in excellent agreement with the available experimental data; spectroscopic constants for the  $b^4\Sigma^+$ ,  $3^2\Sigma^+$ ,  $3^2\Pi$ , and  $4^2\Sigma^+$  states are reported. Two potential wells for the  $3^2\Pi$  and  $4^2\Sigma^+$  states are found. The maximum fitting error of all electronic states is only  $3.407\text{ cm}^{-1}$ . In addition, PECs for the  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  states are crossed at about  $2.7\text{ \AA}$ . Then, the transition dipole moments (TDMs) for the  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ,  $3^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$ ,  $3^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  and  $b^4\Sigma^+ \rightarrow a^4\Pi$  transitions are also obtained. The strength for the  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$  transition is very weak. Based on the accurate PECs and TDMs, the Franck-Condon factors and spontaneous radiative lifetimes are calculated. A strongly diagonal Franck-Condon factor ( $f_{00}$ ) for the  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  transition is obtained, which equals 0.9414. Spontaneous radiative lifetime for the  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  states is also predicted. i.e.,  $\tau(A^2\Pi) = 239.2\text{ ns}$  and  $\tau(B^2\Sigma^+) = 431.2\text{ ns}$ . When SOC effect is considered, the  $A^2\Pi_{1/2}$  and  $B^2\Sigma_{1/2}^+$  states avoid crossing in the Franck-Condon region ( $R$  is about  $2.7\text{ \AA}$ ). Calculated  $f_{00}$  for the  $A^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$  transition is 0.9430; spontaneous radiative lifetime for the  $A^2\Pi_{1/2}$  is  $239.0\text{ ns}$ . Our calculated results indicate that the influence for laser cooling  $\text{BH}^+$  cation via the crossing between  $B^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  states can be ignored.

**Keywords:** multi-reference configuration interaction, potential energy curves, spectroscopic constants, spontaneous radiative lifetimes

**PACS:** 31.15.vn, 32.70.Cs, 33.20.-t

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172409

\* Project supported by the Special Foundation for Theoretical Physics Research of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11647075).

† Corresponding author. E-mail: [hdhzy912@163.com](mailto:hdhzy912@163.com)