

一溴化锶分子低激发态的光谱特性研究*

伍冬兰[†] 郭自依 周俊杰 阮文 曾学锋 谢安东

(井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

(2022 年 5 月 27 日收到; 2022 年 7 月 26 日收到修改稿)

采用内收缩多参考组态相互作用 (ic-MRCI) 方法和相对论有效芯赝势基 (aug-cc-pV5Z-PP), 优化计算一溴化锶 ($^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$) 分子 14 个低激发电子态的电子结构和单点能. 为了获得更加精确的光谱参数, 引入 Davidson、核价电子相关和相对论效应修正单点能, 根据优化修正得到的单点能分析获得了最低 5 个束缚态的势能曲线和偶极矩. 利用 LEVEL8.0 程序拟合修正的势能曲线, 得到各束缚态的光谱常数、分子常数和振动能级等光谱性质参数. 对比发现本文计算的结果与实验值吻合较好, 最后给出了跃迁性质参数 Franck-Condon 因子和辐射寿命. 这些光谱特性参数为进一步实验测量和构建分子激光冷却方案提供理论支持.

关键词: $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子, ic-MRCI, 光谱和分子常数, 振动能级

PACS: 31.15.A-, 31.15.vn, 33.15.Mt, 31.50.Df

DOI: 10.7498/aps.71.20221052

1 引言

碱土金属化合物由于其特殊的电子组态得到许多实验与理论光谱学家的青睐^[1,2], 其中碱土金属卤化物在天体物理学、催化和高温化学中应用特别广^[3,4], 尤其是锶原子由于其强的吸附谱线, 在天体物理学领域引起广泛的兴趣^[5-7]. 最近, Caffau 等^[7]证明锶原子是银河系化学演化的重要示踪剂, 此外, 它被认为是大量恒星中重要的中子俘获元素, 由于锶原子存在于所有的恒星中, 因此, 一卤化锶分子的能级、跃迁偶极矩和相应的光谱常数对天文学家和天体物理学家来说具有相当大的参考价值, 对其光谱和卤化物光谱的研究也已成为一个热门话题. 由于该类化合物基态 ($X^2\Sigma^+$) 和第一、二激发态 ($A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$) 的势能曲线和核间距非常相似, 导致光谱密集不便于区分. 随着激光器的出现, 国内外学者采用不同的理论计算方法和各种实验光谱技术, 对碱土金属一卤化物溴化锶 ($^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$) 的

光谱特性已做了大量研究. 1985 年, Topping 等^[8]首先通过实验分析了溴化锶 ($^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$) 的微波转动光谱, 拟合获得了分子常数; Ernst 等^[9]通过微波光学偏振光谱学测量了 $X^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Sigma^+$ 态的超精细结构, 得到了分子的平衡核间距参数. Keijzer 等^[10]通过连续波激光诱导荧光光谱测量了部分光谱常数. Coxon 等^[11]采用高分辨率激光激发光谱分析了 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 跃迁态的光谱特性, 并且研究了离解能和拟合获得了分子常数. 后来, Gurvich 等^[12]通过火焰分光光度法测量了离解能为 (78.4 ± 4.4) kcal/mol, 同时 Hildenbrand^[13]通过气体平衡质谱法获得了分离能为 (78.7 ± 2.2) kcal/mol. Ernst 和 Schröder^[14]对 $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ 跃迁带进行微扰分析, 后来在振动光谱实验中观测到了微扰现象. Dickinson 和 Coxon^[15]分析了 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 跃迁带系的微扰情况, 另外 Schröder 和 Ernst^[16]测量了 $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ 的振转能级. Castano 等^[17]研究了其分子化学发光动力学, Gunduz 和 Akman^[18]测定高分辨率分子溴化物. 此外, 由于 Sr 原子和 Br 原子都是重元素, $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$

* 国家自然科学基金 (批准号: 11564019, 11147158) 和江西省教育厅科学技术研究项目 (批准号: GJJ211015) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wudonglan1216@sina.com

分子可能具有显著的自旋-轨道耦合 (SOC) 分裂和相对论效应, 这些现象都会影响光谱常数和跃迁性质的计算精度, 导致有些理论计算值与实验值存在一定的相差, 而这些光谱特性参数能为进一步实验测量分子光谱性质提供理论支持.

本文利用 Davison 修正的内收缩多参考组态相互作用方法 (ic-MRCI+Q), 考虑核价电子关联和相对论效应修正优化计算 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子的最低两个解离极限对应的 14 个激发态在全空间的电子结构和单点能量. 通过分析单点能, 获得势能曲线、电偶极矩和跃迁偶极矩, 发现只有 5 个势阱较大的束缚态, 利用 LEVEL8.0 程序拟合获得束缚态的光谱常数、分子常数和振动能级等, 最后还给出了 Franck-Condon 因子和辐射寿命等跃迁性质.

2 计算方法

由于 Sr 和 Br 都属于重元素原子, 采用 MOL-PRO2012.1 程序包^[19], 选取相对论有效芯赝势基 (aug-cc-pV5 Z-PP) 作为计算基组^[20].

$^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子属于线型结构, 为 $C_{\infty v}$ 点群. 计算中使用阿贝尔子群 C_{2v} 代替 $C_{\infty v}$ 点群. 两者的不可约表示有如下对应关系: $\Sigma^+ = A_1$, $\Pi = B_1 + B_2$, $\Delta = A_1 + A_2$, $\Sigma^- = A_2$. 计算中把 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子的 8 个轨道 (4 个 a1, 2 个 b1 和 2 个 b2) 确定为活性空间, 分别对应 Sr 原子的 4s4p 轨道和 Br 原子的 4s4p 轨道, 两者的最外层电子放入活性空间, 内层 26 个电子放入关联轨道, 总共选用 35 个电子作为关联能计算, 余下的 38 个电子被冻结在芯轨道. 设置核间距 $R = 0.18\text{--}0.66\text{ nm}$, 步长为 0.01 nm , 平衡位置附近步长为 0.005 nm , 优化计算 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子的单点能. 优化计算中考虑 Davidson 修正 (+Q), 核价电子关联和相对论标量效应修正, 先用 Hartree-Fock (HF) 方法计算单组态波函数, 然后用态平均全活性空间自洽场方法 (SA-CASSCF) 优化单组态波函数为多组态波函数^[21,22], 最后用内收缩多参考态相互作用方法 (ic-MRCI) 计算分子各个态的单点能量^[23,24]. 分析单点能获得 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子最低的 14 个激发态的势能曲线.

采用 LEVEL8.0 程序^[25] 包求解径向 Schrödinger 方程, 拟合势能曲线能量点, 获得各束缚态的光谱常数 (绝热激发能 T_e 、平衡核间距 R_e 、谐性振动常数 ω_e 和转动常数 B_e 等), 和分子常数 (振动

能级 G_v 、惯性转动常数 B_v 和离心畸变常数 D_v). 同时根据跃迁偶极矩, 给出了 Franck-Condon 因子和辐射寿命等跃迁性质. 这些光谱和分子常数以及跃迁性质, 为进一步实验测量 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子激发态的光谱特性提供理论参考.

3 结果与讨论

3.1 束缚态的势能曲线和光谱常数

分析 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子最低两个解离极限 $\text{Sr}(^1\text{S}_g) + \text{Br}(^2\text{P}_u)$, $\text{Sr}(^3\text{P}_u) + \text{Br}(^2\text{P}_u)$ 和离子对 $\text{Sr}^+(^2\text{S}_g) + \text{Br}^-(^1\text{S}_g)$, 发现分别对应 14 个激发电子态. 采用内收缩的多参考组态相互作用方法 (ic-MRCI+Q) 和相对论有效芯赝势基 aug-cc-pV5Z-PP, 优化扫描计算获得 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子精确的电子结构和单点能. 为了便于直观分析, 只把最低 5 个束缚态的单点能绘于图 1. 根据能量和图分析得出这 5 个束缚态分别为 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $C^2\Pi$ 和 $3^2\Sigma^+$, 其中 $B^2\Sigma^+$ 态出现了双势阱, $A^2\Pi$ 和 $C^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$ 和 $3^2\Sigma^+$ 都出现了避免交叉现象, 分别对应 $R = 0.356\text{ nm}$ 和 $R = 0.367\text{ nm}$ 位置, 而 $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 分别在 $R = 0.350\text{ nm}$ 和 $R = 0.376\text{ nm}$ 两处出现了相交, 这两个交点在考虑了自旋-轨道耦合之后会出现避免交叉现象, 导致能量分布出现变化, 后期研究论文中我们会详细讨论. 利用 LEVEL8.0 程序拟合修正的能量点得到各束缚态的光谱常数, 结果列于表 1, 还列出了主要的电子组态分布及权重. 为了便于比较分析, 表中给出了其它的理论计算和实验值. 本文获得的各束缚态的势能曲线的变化特征类似于同主族相同类型的分子体系 MgBr ^[26] 和 CaBr ^[27]

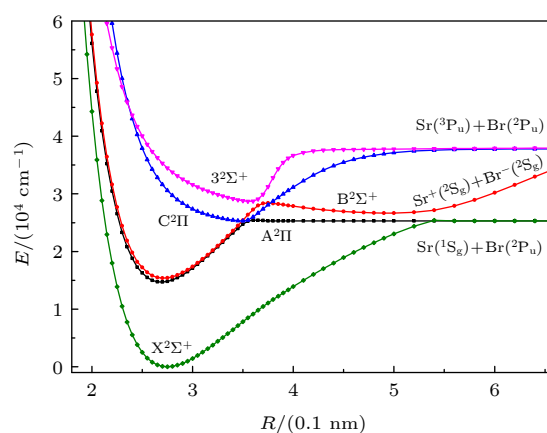


图 1 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子 5 个激发态的势能曲线

Fig. 1. The potential energy curves of 5 lowest electronic states of $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$.

表 1 5 个束缚态的光谱常数
Table 1. The spectroscopic constants of the 5 lowest electronic states.

Λ -S 态	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$\alpha_e/(10^{-4} \text{cm}^{-1})$	D_e/eV	R_e 附近主要电子组态/%
$X^2\Sigma^+$	0.0	0.2740	216.17	0.499	0.0538	1.731	3.310	$11\sigma^2 12\sigma^\alpha 13\sigma^0 6\pi^4 7\pi^2$ (80.2) $11\sigma^2 12\sigma^0 13\sigma^\alpha 6\pi^4 7\pi^2$ (6.9)
理论 ^[28]	0.0	0.2746	212.78	0.509	0.0535	—	—	
理论 ^[29]	0.0	0.2799	205.6	0.53	0.051	1.742	—	
实验 ^[30]	0.0	0.2735	216	0.51	0.0541	—	—	
$A^2\Pi$	14679.348	0.2701	222.38	0.5346	0.0549	1.213	1.334	$11\sigma^2 12\sigma^0 13\sigma^0 6\pi^4 7\pi^3$ (86.1)
理论 ^[28]	14657	0.272	220	0.57	0.0544	—	—	
理论 ^[29]	14269.9	0.275	215.1	0.54	0.052	1.241	—	
实验 ^[30]	14850	0.2717	222	0.53	0.0545	—	—	
$B^2\Sigma^+$	15376.803	0.2702	223.03	0.5272	0.0552	1.799	1.597	$11\sigma^2 12\sigma^0 13\sigma^\alpha 6\pi^4 7\pi^2$ (79.2) $11\sigma^2 12\sigma^\alpha 13\sigma^0 6\pi^4 7\pi^2$ (6.1)
理论 ^[28]	15208	0.2710	220.5	0.52	0.0547	—	—	
理论 ^[29]	15222.8	0.2749	214.5	0.56	0.053	1.831	—	
实验 ^[30]	15352	0.2701	222	0.53	0.0552	—	—	
$C^2\Pi$	24947.818	0.3373	201.07	0.5012	0.0515	2.369	1.500	$11\sigma^2 12\sigma^2 13\sigma^0 6\pi^3 7\pi^3$ (80.0) $11\sigma^2 12\sigma^0 13\sigma^0 6\pi^4 7\pi^3$ (2.2) $11\sigma^2 12\sigma^0 13\sigma^0 6\pi^3 7\pi^4$ (2.8) $11\sigma^\alpha 12\sigma^\alpha 13\sigma^0 6\pi^4 7\pi^3$ (2.7)
理论 ^[28]	25491	0.2810	197	0.49	0.0509	—	—	
理论 ^[29]	25323.2	0.285	191.2	0.46	0.049	2.477	—	
实验 ^[30]	24665	—	205	0.49	—	—	—	
$3^2\Sigma^+$	29079.756	0.3548	238.98	0.4556	0.0542	1.653	1.109	$11\sigma^2 12\sigma^\alpha 13\sigma^0 6\pi^4 7\pi^2$ (1.3) $11\sigma^\alpha 12\sigma^2 13\sigma^0 6\pi^4 7\pi^2$ (69.4) $11\sigma^2 12\sigma^0 13\sigma^\alpha 6\pi^4 7\pi^2$ (5.3) $11\sigma^2 12\sigma^\alpha 13\sigma^0 6\pi^3 7\pi^3$ (2.9) $11\sigma^2 12\sigma^0 13\sigma^\alpha 6\pi^4 7\pi^1$ (.9)
理论 ^[28]	28117	0.266	242	0.54	0.0567	—	—	
理论 ^[29]	27228.9	0.27	235.8	0.54	0.055	1.660	—	
实验 ^[30]	28958	—	247	0.55	—	—	—	

的变化特征,这也可以说明本文拟合的相关参数应该是可靠的.

从图 1 中可看出,基态 $X^2\Sigma^+$ 为一个深势阱态势能曲线,从表 1 中也发现离解能较大,结果 3.310 eV 与实验值 $(78.4 \pm 4.4) \text{ kcal/mol} = 3.400 \text{ eV}$ 吻合较好,两者都说明基态是一个比较稳定的电子态.在平衡位置附近主要的电子组态为 $11\sigma^2 12\sigma^\alpha 13\sigma^0 6\pi^4 7\pi^2$ 和 $11\sigma^2 12\sigma^0 13\sigma^\alpha 6\pi^4 7\pi^2$,表明了使用多组态方法的必要性^[31–33].通过对比分析文献^[28]的计算数据发现,本文计算的光谱常数 R_e , ω_e 和 B_e 更接近实验值^[30],偏差分别为 0.0005 nm, 0.17 cm^{-1} 和 0.0003 cm^{-1} ,这可能是由于文献^[28]中采用了多组态相互作用方法,但是没有进行相关修正能量点,这样会导致光谱数据与实验值偏差较大,其他的光谱常数与文献^[29]理论计算值也都比

较接近,这可能是由于本文与文献^[29]中采用的计算方法一样,也采取了相关修正,不同的是本文选用的计算基组更大.因此在计算光谱数据时需要采用高精度的计算方法和较大的基组,还需要考虑相关修正才能得出更加精确的光谱参数.通过与同主族相同类型分子体系计算得到的光谱常数相比,发现离解能小于理论计算结果 $\text{BeBr}(77.31 \text{ kcal/mol} = 3.343 \text{ eV})$ ^[31], $\text{MgBr}(3.351 \text{ eV})$ ^[26] 和 $\text{CaBr}(339.5 \text{ kJ/mol} = 3.518 \text{ eV})$ ^[27],平衡键长则大于计算值 $\text{BeBr}(0.1953 \text{ nm})$ ^[31], $\text{MgBr}(0.2371 \text{ nm})$ ^[26] 和 $\text{CaBr}(0.2604 \text{ nm})$ ^[27],这些对比说明 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子相比 BeBr , MgBr 和 CaBr 分子体系,稳定性更差,更容易离解,这些特性也符合分子结构稳定性质.

能量高于基态的电子态为激发态,根据能量的高低依次往上排开,其中能量稍高于基态的为第一

激发态 ($A^2\Pi$), 这个态与基态对应于同一个解离极限 $Sr(^1S_g)+Br(^2P_u)$, 但解离能为 1.334 eV, 小于基态的 3.310 eV, 这说明两态相比, 基态分子更加稳定. 计算发现, $A^2\Pi$ 平衡位置附近主要的电子组态为 $11\sigma^212\sigma^013\sigma^06\pi^47\pi^3$, 表明有一个电子从 $X^2\Sigma^+$ 激发跃迁到 $A^2\Pi$, 即 $12\sigma(13\sigma)\rightarrow7\pi$. $A^2\Pi$ 的绝热激发能为 14679.348 cm^{-1} , 与实验值 14850 cm^{-1} ^[30] 有些相差, 百分误差为 1.15%, 这可能是与 $C^2\Pi$ 产生了避免交叉现象导致势能曲线发生变化的原因. 光谱常数 R_e , ω_e 和 $\omega_e\chi_e$ 相比近来的理论计算结果, 本文与实验值更接近, 偏差分别为 0.0017 nm , 0.38 cm^{-1} 和 0.0046 cm^{-1} , B_e 与实验结果^[30] 也相差不大, 但与近来的理论计算^[29] 更接近, 偏差为 0.0005 cm^{-1} .

能量高于第一激发态的为第二激发态 ($B^2\Sigma^+$), $B^2\Sigma^+$ 的势能曲线与基态和第一激发态分布不太一样, 该态出现了双势阱, 对应解离极限为离子对 $Sr^+(^2S_g)+Br(^1S_g)$. $B^2\Sigma^+$ 的绝热激发能为 15376.803 cm^{-1} , 与实验值 15352 cm^{-1} ^[30] 较接近, 偏差仅为 24.803 cm^{-1} , 这可能是由于 $B^2\Sigma^+$ 与 $3^2\Sigma^+$ 出现了避免交叉现象的原因. 拟合的光谱常数 ω_e , R_e , $\omega_e\chi_e$ 和 B_e 与实验结果^[30] 吻合较好, 偏差仅分别为 1.03 cm^{-1} , 0.0001 nm , 0.0028 和 0 cm^{-1} . 高于 $B^2\Sigma^+$ 的为第三激发态 ($C^2\Pi$), 解离能为 1.500 eV, 在 $R = 0.356\text{ nm}$ 处与 $A^2\Pi$ 产生了避免交叉现象, 与 $A^2\Pi$ 能隙为 242.01 cm^{-1} , 不同的是 $C^2\Pi$ 对应另一个解离极限 $Sr(^3P_u)+Br(^2P_u)$.

本文同样给出了 $C^2\Pi$ 和 $3^2\Sigma^+$ 激发态的光谱常数, 发现结果与实验值和近来获得的理论值相比其他的电子态误差更大些, 这可能是由于电子态之间相互作用的影响. 综上分析发现, 本文获得的光谱常数与实验值和近来的理论计算值吻合都较好, 有些参数比其他的理论计算值更接近实验值. 这些高精度的光谱常数为进一步分析高激发态的光谱常数和跃迁特性提供较好的参考作用.

3.2 束缚态的振动能级和分子常数

利用 LEVEL8.0 程序包^[25] 拟合优化计算得到的束缚态的单点能, 分析了 $J = 0$ 时各束缚态的全部振动态. 为了便于比较分析, 本文同时计算了 ^{88}Sr ^{79}Br 和 $^{88}\text{Sr}^{81}\text{Br}$ 分子的振动能级, 表 2 中只列出了 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子各束缚态的前 10 个振动态的振动能级 G_v , 惯性转动常数 B_v 和离心畸变常数 D_v . 计算结果表明, $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子 $X^2\Sigma^+$ 的 0-0 跃迁带的分子常数 G_v 为 0, B_v 和 D_v 分别为 0.054093 和 $1.355 \times 10^{-8}\text{ cm}^{-1}$, $^{88}\text{Sr}^{81}\text{Br}$ 的分子常数分别为 0, 0.053517 和 $1.324 \times 10^{-8}\text{ cm}^{-1}$, 与文献^[11] 中实验值相比, $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 的分子常数更接近实验值, B_v 和 D_v 的相对误差分别为 0.1% 和 4.1%, $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子 $A^2\Pi$ 的 0-0 跃迁带的分子常数分别为 14970.08 , 0.054979 和 $1.395 \times 10^{-8}\text{ cm}^{-1}$, $^{88}\text{Sr}^{81}\text{Br}$ 的分子常数分别为 14786.59 , 0.054583 和 $1.363 \times 10^{-8}\text{ cm}^{-1}$, 与文献^[11]

表 2 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子 5 个束缚态的 G_v , B_v 和 D_v 值
Table 2. The values of G_v , B_v and D_v of 5 lowest electronic states for $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ molecule.

ν	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
G_v/cm^{-1}	0	217.21	422.31	648.92	863.52	1077.13	1289.84	1501.60	1712.39	1922.24
$X^2\Sigma^+$ B_v/cm^{-1}	0.054170	0.054003	0.053836	0.053663	0.053494	0.053330	0.053165	0.052997	0.052827	0.052659
$D_v/(10^{-8}\text{ cm}^{-1})$	1.299301	1.303053	1.284638	1.297713	1.299115	1.295311	1.296435	1.298790	1.296092	1.292529
G_v/cm^{-1}	14691.87	14934.23	15175.25	15415.96	15656.46	15896.12	16134.07	16369.73	16603.1	16834.89
$A^2\Pi$ B_v/cm^{-1}	0.055780	0.055620	0.055462	0.055295	0.055124	0.054976	0.054861	0.054772	0.054687	0.054578
$D_v/(10^{-8}\text{ cm}^{-1})$	1.347703	1.355108	1.331605	1.313371	1.331860	1.390480	1.454430	1.476056	1.452901	1.372534
G_v/cm^{-1}	15376.52	15507.84	15738.33	15967.89	16196.74	16425.06	16652.61	16878.97	17103.8	17327.04
$B^2\Sigma^+$ B_v/cm^{-1}	0.055152	0.054998	0.054842	0.054679	0.054501	0.054326	0.054170	0.054020	0.053860	0.053722
$D_v/(10^{-8}\text{ cm}^{-1})$	1.383536	1.380925	1.382206	1.370045	1.352258	1.361286	1.370500	1.430538	1.454700	1.453644
G_v/cm^{-1}	25067.11	25478.29	25768.5	25995.01	26202.12	26394.03	26575.33	26748.69	26915.65	27077.76
$C^2\Pi$ B_v/cm^{-1}	0.051613	0.051929	0.052694	0.053118	0.0536173	0.053991	0.054389	0.054762	0.055104	0.055412
$D_v/(10^{-8}\text{ cm}^{-1})$	7.342555	2.052993	4.137982	4.629906	5.880088	6.862856	7.6697626	8.6153136	9.298999	9.430722
G_v/cm^{-1}	31178.79	31534.74	31825.03	32085.24	32324.03	32546.51	32756.77	32958.15	33153	33342.76
$3^2\Sigma^+$ B_v/cm^{-1}	0.052457	0.052986	0.053498	0.053999	0.054484	0.054959	0.055414	0.055843	0.056246	0.056634
$D_v/(10^{-8}\text{ cm}^{-1})$	8.487942	1.681584	2.237826	2.904620	3.611947	4.250499	4.782100	5.233730	5.676720	6.069434

中实验值相比, $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 的分子常数也更接近实验值, 相对误差分别为 4.8%, 1.5% 和 3.4%. $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子 $\text{B}^2\Sigma^+$ 的 0-0 跃迁带的分子常数为 15376.52, 0.055152 和 $1.384 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, $^{88}\text{Sr}^{81}\text{Br}$ 的分子常数分别为 15198.68, 0.054972 和 $1.371 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, 比较分析发现 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子的分子常数与文献 [16] 中的实验值 15355.79, 0.055206 和 $1.410 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 吻合更好, 相对误差仅为 0.1%, 0.1% 和 1.9%. 综合分析 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 和 $^{88}\text{Sr}^{81}\text{Br}$ 的分子常数, 说明 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 的分子常数更接近实验值, 因此本文只给出了 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 的分子常数, 而且数据应该是可靠的, 表中还给出了更多激发态和更高振动态的分子常数.

3.3 束缚态的电偶极矩

根据分子结构理论, 分子的电偶极矩可以反映分子的成键性质. 图 2 为各束缚态的电偶极矩随着分子核间距 R 的变化关系.

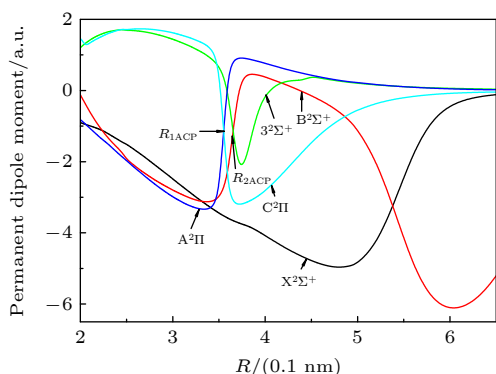


图 2 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子 5 个束缚态的电偶极矩

Fig. 2. The permanent dipole moments of 5 lowest electronic states of $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$.

分析图 2 变化关系发现, 当核间距增大到 0.60 nm 时, $\text{B}^2\Sigma^+$ 的电偶极矩达到最大值 6.104 a.u., 这说明该分子离子特性较强, 与前面分析该态对应离子对解离极限的结果是一致的; 另外 4 个电子束缚态的电偶极矩当核间距大于 0.65 nm 后趋于零, 表明这些束缚态最后都解离为中性原子. 当核间距在 0.354 nm 附近, $\text{A}^2\Pi$ 和 $\text{C}^2\Pi$ 的偶极矩出现了极性反转, $\text{B}^2\Sigma^+$ 和 $3^2\Sigma^+$ 在 0.366 nm 附近的偶极矩也出现了极性反转现象, 分析发现这可能是由于出现了避免交叉现象引起的, 这些特性与势能函数的变化趋势是一致的, 与同主族相同类型的分子 MgBr [26] 体系也是一样的.

3.4 束缚态的跃迁特性

为了分析分子的跃迁特性, 优化计算了各束缚态的跃迁偶极矩, 图 3 为跃迁偶极矩的绝对值随键长的变化关系. 从图 3 中可看出, 在 Franck-Condon 区域内, $\text{C}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ 的跃迁偶极矩的绝对值明显大于 $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ 的跃迁值. 当核间距逐渐变大后, 各束缚态的跃迁偶极矩最后都逐渐趋于 0. 通过拟合跃迁偶极矩获得各束缚态的 Franck-Condon 因子, 结果表明 $\text{B}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+$ 的 0-0 跃迁带的 Franck-Condon 因子对角化比较明显, 具有最大值为 0.825605, 这些结果符合挑选激光冷却分子体系的条件, 可以作为激光冷却的候选分子体系. 其他跃迁带因子都没有明显的对角化, 而 $\text{C}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ 和 $3^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+$ 的因子都非常小, 几乎趋于 0 (表格没列出), 这可能是由于两者的平衡核间距较大的原因.

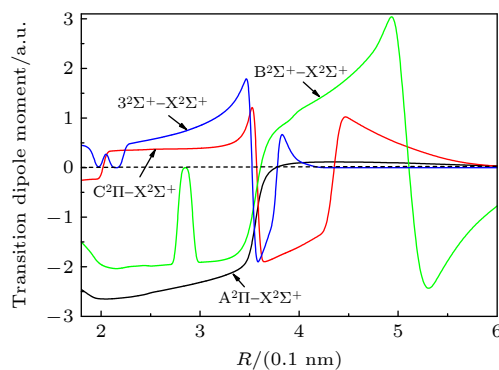


图 3 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子 5 个束缚态的跃迁偶极矩

Fig. 3. The transition dipole moments of 5 bound states of $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$.

根据优化计算得到的跃迁偶极矩、Franck-Condon 因子、各束缚电子态的单点能和振动能级, 获得了最低两个束缚激发态-基态跃迁的辐射寿命, 计算公式如下 [34,35]:

$$\begin{aligned} \tau_{v'} &= (A_{v'})^{-1} \\ &= \frac{3h}{64\pi |a_0 \cdot e \cdot \overline{\text{TDM}}|^2 \sum_{v''} q_{v',v''} (\Delta E_{v',v''})^3} \\ &= \frac{4.936 \times 10^5}{(\overline{\text{TDM}})^2 \sum_{v''} q_{v',v''} (\Delta E_{v',v''})^3}, \end{aligned}$$

其中 $\tau_{v'}$ 为各激发态振动能级 v' 的辐射寿命; $A_{v'}$ 和 $\Delta E_{v',v''}$ 分别为爱因斯坦系数和能量差 (单位为 cm^{-1}); $\overline{\text{TDM}}$ 为平均跃迁偶极矩; $q_{v',v''}$ 为 Franck-Condon 因子, 利用上式计算了各激发态到基态的跃迁辐射寿命. 结果发现 $\text{C}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ 和 $3^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+$ 跃迁态由

表 3 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子 $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+$ 跃迁的 Franck-Condon 因子
Table 3. The Franck-Condon factors of the transitions $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ and $\text{B}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+$ of $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$.

	$\nu'' = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$										
$\nu' = 0$	0.645022	0.336688	0.098008	0.017772	0.002264	0.000225	0.000019	0.000001	0.000000	0.000000
1	0.436688	0.083076	0.303189	0.190372	0.661533	0.165378	0.003316	0.000568	0.000087	0.000011
2	0.098008	0.434973	0.000835	0.180970	0.223953	0.113214	0.036827	0.009054	0.001812	0.000305
3	0.017772	0.293991	0.318827	0.055875	0.070256	0.256239	0.170741	0.062531	0.018499	0.004301
4	0.002263	0.053921	0.247678	0.100225	0.125148	0.010981	0.177146	0.190350	0.089728	0.031718
5	0.000225	0.009392	0.099735	0.271659	0.024898	0.160484	0.001473	0.098532	0.170079	0.114744
6	0.000019	0.001159	0.022742	0.145408	0.236122	0.000076	0.155129	0.024834	0.046417	0.151117
7	0.000000	0.000110	0.003473	0.042832	0.181875	0.178132	0.014614	0.150355	0.062132	0.011646
8	0.000000	0.000008	0.000391	0.008050	0.068736	0.202633	0.095379	0.050504	0.073401	0.096387
9	0.000000	0.000000	0.000034	0.001075	0.015763	0.098088	0.204697	0.042685	0.089124	0.031198
$\text{B}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+$										
$\nu' = 0$	0.825605	0.238234	0.033347	0.002666	0.000142	0.000006	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
1	0.388234	0.634880	0.110814	0.094271	0.088490	0.062873	0.040384	0.000047	0.000006	0.000000
2	0.033347	0.414395	0.520552	0.090304	0.084878	0.077853	0.067309	0.051175	0.000165	0.000020
3	0.002666	0.083449	0.366773	0.423286	0.082800	0.072301	0.061320	0.014268	0.002657	0.000419
4	0.000142	0.009678	0.107691	0.317402	0.350042	0.097638	0.0602219	0.055584	0.023573	0.005001
5	0.000006	0.000654	0.052162	0.087692	0.280018	0.317641	0.083112	0.07925	0.068340	0.044978
6	0.000000	0.000000	0.000117	0.006341	0.098918	0.277382	0.309402	0.081296	0.063711	0.051334
7	0.000000	0.000000	0.000093	0.003861	0.057313	0.055610	0.245025	0.292709	0.036511	0.075513
8	0.000000	0.000000	0.000004	0.000245	0.007248	0.080579	0.069675	0.186559	0.227752	0.010265
9	0.000000	0.000000	0.000000	0.000012	0.000552	0.012263	0.036322	0.069989	0.121499	0.152774

表 4 $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子 $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+$ 跃迁的辐射寿命
Table 4. The radiative lifetimes of the transitions $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ and $\text{B}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+$ of $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$.

Transition	Radiative lifetimes/ns		
	$\nu' = 0$	$\nu' = 1$	$\nu' = 2$
$\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$	32.23	32.35	32.56
$\text{B}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+$	40.93	40.95	41.22

于 Franck-Condon 因子非常小, 导致寿命非常大, 表 3 中没有列出, 因为这在实验上观测不到, 表 4 中只列出了 $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+$ 两个跃迁态的辐射寿命. 通过比较发现, $\text{B}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+$ 跃迁的 $\nu' = 0$ 寿命为 40.93 ns, 与实验结果 (42.2 ± 1.6) ns 吻合较好^[36], 相对误差为 1.8%. $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ 跃迁的 $\nu' = 0$ 寿命为 32.23 ns, 与实验值 (34.3 ± 2.3) ns 也比较接近^[36].

4 结 论

本文利用内收缩多参考组态相互作用方法 (ic-MRCI), 结合考虑多种相关修正优化计算了

$^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ 分子最低 14 个电子态的电子结构、单点能和偶极矩等. 结果表明最低 5 个束缚态都存在较深的势阱, 其中以基态的势阱最深, 说明该态最稳定, 在实验中更容易观测到. 根据各束缚态的势能曲线分布特性和电偶极矩出现了偶极矩反转现象, 都说明是由于出现了避免交叉现象引起的. 获得的光谱常数、振动能级和分子常数等与实验值的百分误差都在 5% 以内, 同时给出了跃迁性质参量 Franck-Condon 因子和辐射寿命, 结果与实验值也吻合较好. 本文获得了比较完善的低激发态的光谱跃迁特性, 这为进一步实验测量和构建激光冷却方案提供理论支持.

参考文献

- [1] Yang C L, Zhang X Y, Gao F, Ren T Q 2007 *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **807** 147
- [2] Wang C, Li N, Xia Y, Zhang X, Ge M, Liu Y, Li Q 2011 *Comput. Theor. Chem.* **963** 319
- [3] Short C I, Hauschildt P H 2006 *Astrophys. J.* **641** 494
- [4] Carlson K D, Claydon C R 1967 *Adv. High Temp. Chem.* **1** 43
- [5] Hansen C J, Bergemann M, Cescutti G, Francois P, Arcones A, Karakas A I, Lind K, Chiappini C 2013 *Astron. Astrophys.* **551** 1
- [6] Bergemann M, Hansen C J, Bautista M, Ruchti G 2012 *Astron. Astrophys.* **546** 1
- [7] Caffau E, Andrievsky S, Korotin S, Origlia L, Oliva E, Sanna N, Ludwig H G, Bonifacio P 2016 *Astron. Astrophys.* **585** 44
- [8] Törring T, Doebl K, Weiler G 1985 *Chem. Phys. Lett.* **117** 539
- [9] Ernst W E, Schröder J O 1986 *Z. Phys. D:At. Mol. Clusters* **1** 103
- [10] Keijzer F, Teule J M, Bulthuis J, de Graaff G J, Hilgeman M H, Janssen M H M, van Kleef E H, van Leuken J J, Stolte S 1996 *Chem. Phys.* **207** 261
- [11] Coxon J A, Dickinson C S 1998 *J. Mol. Spectrosc.* **190** 150
- [12] Gurvich L V, Ryabova V G, Khitrov A N 1973 *Faraday Symp. Chem. Soc.* **8** 83
- [13] Hildenbrand D L 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 3526
- [14] Ernst W E, Schröder J O 1986 *J. Mol. Spectrosc.* **117** 444
- [15] Dickinson C S, Coxon J A 2003 *J. Mol. Spectrosc.* **221** 269
- [16] Schröder J O, Ernst W E 1985 *J. Mol. Spectrosc.* **112** 413
- [17] Castano F, Sanchez Rayo M N, Pereira R, Adams J W, Husain D, Schifino J 1994 *J. Photochem. Photobiol. , A* **83** 79
- [18] Gunduz S, Akman S 2014 *Microchem. J.* **116** 1
- [19] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, et al. 2012 MOLPRO, version 2012.1, a package of *ab initio* Programs
- [20] Peterson K A, Figgen D, Goll E, Stoll H, Dolg M 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 11099
- [21] Werner H-J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [22] Knowles P J, Werner H-J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [23] Werner H-J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [24] Knowles P J, Werner H-J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [25] Le Roy R J 2007 LEVEL 8.0: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasi-bound Levels (Waterloo: University of Waterloo) Chemical Physics Research Report CP-663
- [26] Wu D L, Tan B, Wen Y F, Zeng X F, Xie A D, Yan B 2016 *Spectrochim. Acta, Part A* **161** 101
- [27] Fu M K, Ma H T, Cao J W, Bian W S 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 134309
- [28] Adema Z, Makhlouf S, Taher F 2016 *Comput. Theor. Chem.* **1093** 48
- [29] Liu L, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Sun Z P 2019 *Spectrochim. Acta, Part A* **164** 162
- [30] Huber K P, Herzberg G 1979 *Constants of Diatomic Molecules, Molecular spectra molecular structure* (Vol. IV) (NewYork: Van Nostrand Reinhold)
- [31] Wu D L, Lin C Q, Wen Y F, Xie A D, Yan B 2017 *Chin. Phys. B* **594** 083101
- [32] Wei C L, Liang G Y, Liu X T, Yan P Y, Yan B 2016 *Acta. Phys. Sin.* **65** 163101 (in Chinese) [魏长立, 梁桂颖, 刘晓婷, 颜培源, 闫冰 2016 物理学报 **65** 163101]
- [33] Zhang X M, Liang G Y, Li R, Shi D D, Liu Y C, Liu X S, Xu H F, Yan B 2014 *Chem. Phys.* **443** 142
- [34] Okabe H 1978 *Photochemistry of Small Molecules* (New York: Wiley-Interscience)
- [35] Zou W L, Liu W J 2005 *J. Comput. Chem.* **26** 106
- [36] Bahrini C, Augé-Rochereau F, Rostas J, Taïeb G 2006 *Chem. Phys.* **330** 130

Spectral characteristics of low excited state of strontium monobromide molecule^{*}

Wu Dong-Lan[†] Guo Zi-Yi Zhou Jun-Jie Ruan Wen
Zeng Xue-Feng Xie An-Dong

(College of Mathematic and Physical, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

(Received 27 May 2022; revised manuscript received 26 July 2022)

Abstract

The electronic structures and single point energy of 14 lowest electronic states of $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ molecule are optimized by using the internal contraction multi-reference configuration interaction method and relativistic effective core pseudo-potential basis. Because $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ molecule belongs to heavy element system, the single point energy must be corrected to obtain more accurate spectral parameters. Therefore, Davidson is introduced to correct the energy inconsistency, nuclear valence correlation is used to correct the electron correlation effect of inner shell and valence shell, and the relativistic scalar effect is corrected by calculating the third-order Douglas-Kroll-Hess Hamilton single electron integral. According to the single point energy calculated by the modified optimization, the potential energy curves, electric dipole moments, and transition dipole moments of 14 lowest electronic states are obtained. Using the latest LEVEL8.0 program to fit the modified potential energy curve, the spectral constants, molecular constants and vibration energy levels of 5 lowest bound states of $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ molecule are given. In order to explain the changing trend of spectral constants of homologous compounds, the spectral parameters of each compound are compared and analyzed in this paper. At the same time, the vibration energy levels and molecular constants of $^{88}\text{Sr}^{81}\text{Br}$ molecule are also fitted and calculated for analyzing the influence of isotopes. The comparative analysis shows that the results of $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ molecule are in better agreement with the experimental values. Finally, the Franck-Condon factors are gained by fitting the optimized single point energy and transition dipole moment of $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ molecule. The transition band with the largest factor and obvious diagonalization is selected by analyzing the Franck-Condon factor of each transition band, and whether it meets the conditions for selecting laser cooling molecular system is judged. The radiation lifetimes of the transitions from the lowest two excited states to the ground state are calculated by combining the transition dipole moment, Franck-Condon factor, single point energy and vibration energy level of each electronic state. The results of this paper are in good agreement with the experimental values, which shows that the method in this paper is reliable. These spectral characteristic parameters provide theoretical support for further experimental measurement and construction of molecular laser cooling scheme of $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ molecule.

Keywords: $^{88}\text{Sr}^{79}\text{Br}$ molecule, ic-MRCI, spectroscopic and molecular constant, vibration levels

PACS: 31.15.A-, 31.15.vn, 33.15.Mt, 31.50.Df

DOI: 10.7498/aps.71.20221052

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grand Nos. 11564019, 11147158), and Jiangxi Provincial Education Department Project, China (Grand No. GJJ211015).

[†] Corresponding author. E-mail: wudonglan1216@sina.com

一溴化锶分子低激发态的光谱特性研究

伍冬兰 郭自依 周俊杰 阮文 曾学锋 谢安东

Spectral characteristics of low excited state of strontium monobromide molecule

Wu Dong-Lan Guo Zi-Yi Zhou Jun-Jie Ruan Wen Zeng Xue-Feng Xie An-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 223101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221052

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221052>

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

单氯化锶分子低激发态的光谱及跃迁特性

Spectrum and transition characteristics of low excited state of strontium chloride molecule

物理学报. 2019, 68(3): 033101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181770>

BeC分子基态和低激发态光谱性质和解析势能函数

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

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

胆红素分子激发态性质的密度泛函理论研究

Density functional theory studies on the excited-state properties of Bilirubin molecule

物理学报. 2020, 69(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200518>

NO分子宏观气体热力学性质的理论研究

Theoretical study on thermodynamic properties of NO gas

物理学报. 2020, 69(5): 053301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191723>

利用飞秒受激拉曼光谱技术研究Pyranine分子激发态质子传递过程

Excited state proton transfer processes of pyranine studied by femtosecond stimulated Raman spectroscopy

物理学报. 2020, 69(19): 198201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200230>

SbS电子基态及激发态势能曲线和振动能级的理论研究

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

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