

# SeH<sup>+</sup>离子低激发态的电子结构和跃迁性质的理论研究\*

滑亚文<sup>1)†</sup> 刘以良<sup>1)</sup> 万明杰<sup>2)</sup>

1) (西南民族大学电气信息工程学院, 成都 610225)

2) (宜宾学院计算物理四川省高等学校重点实验室, 宜宾 644007)

(2020年2月24日收到; 2020年5月11日收到修改稿)

采用内收敛多组态相互作用及 Davidson 修正方法精确地计算了 SeH<sup>+</sup>离子能量最低的 3 个离解极限对应的 12 个  $\Lambda$ -S 态的势能曲线. 计算中考虑了芯-价电子关联、标量相对论修正和自旋-轨道耦合效应. 结果表明在 30000—40000 cm<sup>-1</sup> 处  $\Omega$  态的曲线存在许多避免交叉, 导致 a<sub>2</sub>, b<sub>0</sub><sup>+</sup>, A<sub>1</sub>2, A<sub>2</sub>1, A<sub>3</sub>0<sup>-</sup>, A<sub>4</sub>0<sup>+</sup> 和 c1 态变为了双势阱. 通过求解径向薛定谔方程得到了 12 个  $\Lambda$ -S 态和 9 个  $\Omega$  态的光谱常数. 基于势能曲线和跃迁偶极矩, 预测出了 A<sup>3</sup> $\Pi$  ↔ X<sup>3</sup> $\Sigma$ <sup>-</sup> 和 A<sub>2</sub>1 ↔ X<sub>1</sub>0<sup>+</sup> 跃迁的弗兰克-康登因子、辐射速率和辐射寿命. 首次系统地报道了 SeH<sup>+</sup> 离子的光谱与跃迁性质.

**关键词:** 多组态相互作用, 自旋-轨道耦合效应, 光谱常数, 辐射寿命

**PACS:** 31.15.A- , 31.50.Df, 31.15.ag

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200278

## 1 引言

硒 (Se) 是一种重要的半导体材料. 作为第 VI 主族氢化物, SeH 在天体物理中具有潜在意义, 但与 OH 和 SH 相比, SeH 分子的高分辨率数据有限<sup>[1]</sup>. 它虽然也是一个相对简单的分子, 但其包含了一个重原子 Se. SeH 是一种具有重要实验和理论意义的自由基. 由于其特殊性, 实验上众多学者对 SeH 和 SeD 分子的光谱性质和跃迁性质进行了广泛的研究<sup>[1-8]</sup>. Lindgren<sup>[2]</sup> 在 3000—3250 Å 区域观察到 SeH 分子的漫反射光谱, 得到其离解能为 3.2 eV ± 0.2 eV. Brown 等<sup>[4]</sup> 采用激光磁共振 (LMR) 技术观测到 SeH 分子的基态 X<sup>2</sup> $\Pi$  的自旋-轨道耦合 (SOC) 分裂常数为 1780 cm<sup>-1</sup>, 结合电子顺磁共振光谱, 得到其分裂常数为 1764.02 cm<sup>-1</sup>.

Cliff 等<sup>[5]</sup> 采用远红外 LMR 技术观测到一系列 SeD 同位素分子的基态 X<sup>2</sup> $\Pi_{3/2}$  的转动常数. 同年, Bollmark 等<sup>[6]</sup> 在 1330—1600 Å 区域观测 SeH 和 SeD 分子的电子跃迁, 得到了 SeH 分子的 F<sup>2</sup> $\Sigma$ <sup>-</sup>, J<sup>2</sup> $\Delta$  以及 SeD 分子的 E<sup>2</sup> $\Delta$ , F<sup>2</sup> $\Sigma$  里德伯态到基态的垂直跃迁能  $T_e$ , 分别为 67262.9, 72408.5 cm<sup>-1</sup> 和 66852.6, 67279.2 cm<sup>-1</sup>. Ashworth 和 Brown<sup>[8]</sup> 采用 LMR 技术测量出 SeH 分子的偶极矩. Ram 和 Berbatth<sup>[1]</sup> 利用傅里叶变换光谱仪测量了 SeH 分子基态的光谱, 得到了其光谱常数. 谐振频率  $\omega_e$  为 2421.7 cm<sup>-1</sup>, 非谐振频率  $\omega_e\chi_e$  为 44.60 cm<sup>-1</sup> 以及平衡核间距  $R_e$  为 1.4643 Å.

到目前为止关于 SeH<sup>+</sup> 离子光谱性质的理论研究几乎没有. Balasubramanian 等<sup>[9]</sup> 采用二阶组态相互作用的方法及优化的 STO 基组计算了 SeH<sup>+</sup> 离子的 X<sup>3</sup> $\Sigma_{0+}^-$ , <sup>1</sup> $\Delta_2$ , <sup>1</sup> $\Sigma_{0+}^+$  和 <sup>3</sup> $\Pi_{0+}$  态的势能曲

\* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2019NYB07) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yawen0215@163.com

线. 从他们的计算结果推算出在 SOC 效应下  $\text{SeH}^+$  离子最低的两个离解极限的相对能量约为  $17745 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值<sup>[10]</sup> 的误差为 34.8%; 第二和第三离解极限的相对能量约为  $602 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值<sup>[10]</sup> 较为符合, 误差约为 2.3%, 基态  $X^3\Sigma_{0+}^-$  的离解能  $D_e$  为 2.33 eV. 同时他们还计算了 4 个  $\Omega$  态的光谱常数. Binning 和 Curtiss<sup>[11]</sup> 采用 Hartree-Fock 方法计算得到了  $\text{SeH}^+$  基态  $X^3\Sigma^-$  的平衡核间距  $R_e = 1.474 \text{ \AA}$ . 对于同主簇的氢化物正离子, Guberman<sup>[12]</sup>, Khadri 等<sup>[13]</sup> 和 Santos 等<sup>[14]</sup> 分别采用从头算方法计算了  $\text{OH}^+$ ,  $\text{SH}^+$  和  $\text{TeH}^+$  离子基态和低激发态的势能曲线和光谱常数. Song 等<sup>[15]</sup> 和 Zhang 等<sup>[16]</sup> 分别研究了  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_2\text{S}^+$  分子及其离子的势能面, 并分别拟合得到了  $\text{SH}$  和  $\text{SH}^+$  基态的两体势. 同时, 国内有很多学者对氢化物分子和分子离子的电子结构进行了研究<sup>[17,18]</sup>.

由于 Balasubramanian 等<sup>[9]</sup> 选择的计算方法和基组不够精确, 导致了计算结果和已有实验值误差很大. 本文拟采用高精度的从头算方法计算  $\text{SeH}^+$  离子的 12 个  $\Lambda-S$  态和 9 个  $\Omega$  态的势能曲线和偶极矩. 最后计算了部分跃迁的跃迁偶极矩, 并预测其弗兰克-康登因子、爱因斯坦辐射系数和辐射寿命.

## 2 计算方法

使用 MOLPRO 2010 程序<sup>[19]</sup> 计算了  $\text{SeH}^+$  离子 12 个  $\Lambda-S$  态的电子结构. 由于程序自身的限制, 在计算过程中采用了  $C_{2v}$  子群代替了  $C_{\infty v}$  群.  $C_{2v}$  群有 4 个不可约表示 ( $A_1, B_1, B_2, A_2$ ). 在计算中采用 Hartree-Fock 方法对  $\text{SeH}^+$  离子基态的分子轨道进行了初始猜测; 然后以此为基础, 采用完全活性空间自洽场方法 (CASSCF)<sup>[20,21]</sup> 进行优化, 得到态平均的多组态波函数; 最后采用内收敛多参考组态相互作用方法 (ic-MRCI)<sup>[22,23]</sup> 及 Davidson 修正 (+ $Q$ ) 进行优化, 得到各  $\Lambda-S$  态的最终能量.

在分子核间距 1.00—10.00  $\text{\AA}$  范围对  $\text{SeH}^+$  离子进行单点能计算, 扫描步长为 0.10  $\text{\AA}$ , 在平衡核间距附近步长选为 0.02  $\text{\AA}$  以提高拟合精度. 在 CAS SCF 计算中,  $\text{Se}(1s2s)$  轨道被冻结,  $\text{Se}(2p3s3p3d)$  为双占据轨道,  $\text{H}(1s)$  和  $\text{Se}(4s4p)$  为活性轨道; 在随后 MRCI +  $Q$  的计算中考虑了芯-价电子 (CV) 关联效应, 即  $\text{Se}(2p3s3p3d)$  轨道参与电子关联的

计算. 本文对 Se 原子和 H 原子都选择了 aug-cc-pV5Z-DK 全电子基组<sup>[24,25]</sup>. 计算中分别通过引入三阶 Douglas-Kroll 哈密顿量 (DKH3)<sup>[26,27]</sup> 以及 Breit-Pauli 算符<sup>[28]</sup> 来考虑标量相对论效应和 SOC 效应.

采用 LEVEL8.0 程序<sup>[29]</sup> 通过求解径向薛定谔方程得到束缚态的光谱常数 ( $R_e, \omega_e, \omega_e\chi_e, D_e$ ) 以及  $A^3\Pi \leftrightarrow X^3\Sigma^-$  和  $A_21 \leftrightarrow X_10^+$  跃迁的弗兰克-康登因子 ( $f_{\nu'\nu''}$ )、辐射速率 ( $A_{\nu'\nu''}$ ) 和辐射寿命 ( $\tau$ ).

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\Lambda-S$ 态的势能曲线与光谱常数

本文采用 ic-MRCI 方法计算了  $\text{SeH}^+$  离子最低的三个离解极限所对应的 12 个  $\Lambda-S$  态的电子结构. 其  $\Lambda-S$  态的离解关系列于表 1 中. 基态  $X^3\Sigma^-$  和  $1^5\Sigma^-$  态对应于最低离解极限  $\text{Se}^+(^4S_u) + \text{H}(^2S_g)$ ,  $a^1\Delta$ ,  $A^3\Pi$ ,  $c^1\Pi$ ,  $B^3\Sigma^-$ ,  $1^1\Sigma^-$  和  $1^3\Delta$  态对应于第二离解极限  $\text{Se}^+(^2D_u) + \text{H}(^2S_g)$ , 而  $b^1\Sigma^+$ ,  $2^3\Pi$ ,  $2^1\Pi$  和  $1^3\Sigma^+$  态对应于第三离解极限  $\text{Se}^+(^2P_u) + \text{H}(^2S_g)$ .

表 1  $\text{SeH}^+$  离子  $\Lambda-S$  态的离解关系  
Table 1. Dissociation relationships of  $\Lambda-S$  states of  $\text{SeH}^+$ .

原子态	$\Lambda-S$ 态	相对能量/ $\text{cm}^{-1}$
		本文工作 <sup>a</sup>
$\text{Se}^+(^4S_u) + \text{H}(^2S_g)$	$3,^5\Sigma^-$	0
$\text{Se}^+(^2D_u) + \text{H}(^2S_g)$	$1,^3\Sigma^-, 1,^3\Pi, 1,^3\Delta$	13590.3
$\text{Se}^+(^2P_u) + \text{H}(^2S_g)$	$1,^3\Sigma^+, 1,^3\Pi$	22896.5

<sup>a</sup>同一离解极限对应的所有电子态的平均能量.

12 个  $\Lambda-S$  态的势能曲线描绘在图 1 中. 计算结果表明在自旋无关水平下所有电子态都是束缚态且只有一个势阱. 从图 1 看到激发态的势能曲线在 高能区域有很多交叉. 所有  $\Lambda-S$  态的光谱常数都列在表 2 中.

$\text{SeH}^+$  离子的基态为  $X^3\Sigma^-$  态, 其在平衡核间距  $R_e$  附近的主要电子组态为  $(1\sigma^22\sigma^23\sigma^21\pi^44\sigma^25\sigma^22\pi^46\sigma^23\pi^41\delta^4)7\sigma^28\sigma^24\pi_x^\alpha4\pi_y^\alpha$ , 权重为 92.78%.  $X^3\Sigma^-$  态具有很深的势阱, 离解能  $D_e$  为 3.369 eV. 其平衡核间距为 1.4659  $\text{\AA}$ , 比 Binning 和 Curtiss<sup>[11]</sup> 的计算值 1.474  $\text{\AA}$  略小, 误差仅为 0.55%. 谐振频率  $\omega_e$  为  $2387.48 \text{ cm}^{-1}$ , 非谐振频率  $\omega_e\chi_e$  为  $45.81 \text{ cm}^{-1}$ . 激发态  $a^1\Delta$  和  $b^1\Sigma^+$  在平衡核间距附近的主要电子

组态为  $7\sigma^2 8\sigma^2 4\pi^2$ , 权重分别为 93.72% 和 90.93%。值得注意的是, 虽然  $a^1\Delta$ ,  $b^1\Sigma^+$  与  $X^3\Sigma^-$  态来源于三个不同的离解极限, 但在平衡位置附近的电子组态都是  $4\pi^2$ , 所以三个电子态的核间距非常接近, 分别是 1.4659, 1.4642 和 1.4622 Å,  $a^1\Delta$  和  $b^1\Sigma^+$  态的

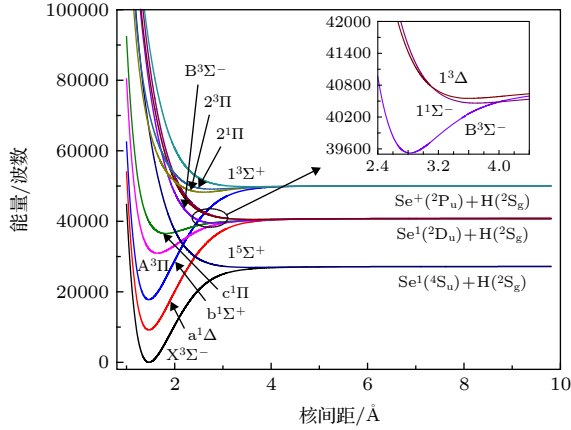


图 1 SeH<sup>+</sup>离子的 12 个  $\Lambda-S$  态的势能曲线

Fig. 1. Potential energy curves of the  $\Lambda-S$  states of  $\text{SeH}^+$ .

表 2 SeH<sup>+</sup>离子  $\Lambda-S$  态的光谱常数

Table 2. Spectroscopic constants of the  $\Lambda-S$  states of  $\text{SeH}^+$ .

电子态	$R_e/\text{\AA}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$	$T_e/\text{cm}^{-1}$
$X^3\Sigma^-$	1.4659	2387.48	45.81	7.8816	3.369	0
	1.474 <sup>[11]</sup>					
$a^1\Delta$	1.4642	2393.52	40.79	7.8999	3.920	9179.3
$b^1\Sigma^+$	1.4622	2406.68	40.39	7.9224	4.006	17761.9
$1^5\Sigma^-$	3.5894	152.17	25.85	1.3340	0.030	26930.2
$A^3\Pi$	1.6395	1505.52	57.16	6.2961	1.207	30953.8
$c^1\Pi$	1.8168	989.95	59.14	5.1488	0.515	36530.2
$B^3\Sigma^-$	2.8262	490.08	47.96	2.1460	0.157	39522.1
$1^1\Sigma^-$	3.6892	162.98	19.18	1.2109	0.042	40461.9
$1^3\Delta$	3.5593	139.94	20.44	1.2964	0.030	40552.3
$2^3\Pi$	2.6009	603.15	50.66	2.5253	0.223	48259.6
$2^1\Pi$	2.7701	400.92	43.54	2.2291	0.116	49124.6
$1^3\Sigma^+$	3.6000	151.41	25.73	1.3258	0.029	49835.4

表 3 第 VI 主族氢化物正离子低电子态的光谱常数

Table 3. Spectroscopic constants of the low-lying states for the VI hydride cations.

离子	文献	电子态	$R_e/\text{\AA}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$	$T_e/\text{cm}^{-1}$
$\text{SH}^+$	[13]	$X^3\Sigma^-$	1.361	2555.2	49.00	9.279	3.488	0
	[13]	$a^1\Delta$	1.362	2567.2	47.48	9.285	4.102	10186.7
	[13]	$b^1\Sigma^+$	1.362	2576.7	47.34	9.298	4.208	18881.3
$\text{TeH}^+$	[14]	$X^3\Sigma^-$	1.6425	2147.8	36.23	6.2351	2.846	0
	[14]	$a^1\Delta$	1.6404	2171.0	36.57	6.2547	3.287	7590
	[14]	$b^1\Sigma^+$	1.6383	2184.2	36.24	6.2711	3.351	15467

垂直跃迁能分别为 9179.3 和 17761.9  $\text{cm}^{-1}$ . 同样可以发现这三个电子态的谐振频率  $\omega_e$  和非谐振频率  $\omega_e x_e$  也很相似. 谐振频率分别为 2387.48, 2393.52 和 2406.68  $\text{cm}^{-1}$ ; 非谐振频率分别为 45.81, 40.79 和 40.39  $\text{cm}^{-1}$ .

$A^3\Pi$  为三重态的第一激发态, 在平衡位置附近的主要电子组态为  $7\sigma^2 8\sigma^2 4\pi_x^2 4\pi_y^2$ , 权重为 89.02%.  $X^3\Sigma^- \rightarrow A^3\Pi$  跃迁主要是由  $8\sigma^2 \rightarrow 3\pi_y^2$  的跃迁. 而  $c^1\Pi$  在平衡位置附近的主要电子组态为  $7\sigma^2 8\sigma^2 4\pi_x^2 4\pi_y^2$ , 权重为 82.77%. 两个态的平衡核间距和离解能分别为 1.6395, 1.8168 Å 和 1.207, 0.515 eV.  $A^3\Pi$  和  $c^1\Pi$  态虽然与  $a^1\Delta$  和  $b^1\Sigma^+$  态来源于同一离解极限, 但这两个态与  $a^1\Delta$  和  $b^1\Sigma^+$  态在平衡位置处的电子组态不同, 所以两个态的平衡核间距以及谐振频率均与  $a^1\Delta$  和  $b^1\Sigma^+$  态有很大的差别. 与  $\text{SH}^+$ [13] 和  $\text{TeH}^+$ [14] 离子类似, 从图 1 可以看出,  $1^5\Sigma^-$  激发态在 30000—40000  $\text{cm}^{-1}$  区域内与  $a^1\Delta$ ,  $b^1\Sigma^+$ ,  $A^3\Pi$ ,  $c^1\Pi$  态都相交, 同时其能级比  $A^3\Pi$  态要低约 4000  $\text{cm}^{-1}$ . 对于大于 40000  $\text{cm}^{-1}$  范围, 曲线相交非常复杂, 而且可以看出其离解能非常小, 故本文没有详细讨论其  $\Lambda-S$  态和  $\Omega$  态的光谱常数.

通过比较表 2 和表 3 中同一主族氢化物正离子 ( $\text{SH}^+$ ,  $\text{SeH}^+$  和  $\text{TeH}^+$ ) 最低三个电子态  $X^3\Sigma^-$ ,  $a^1\Delta$  和  $b^1\Sigma^+$  的光谱常数, 可以发现三个电子态的平衡核间距随着第 VI 主族原子的核电荷数增加而增加; 谐振频率、非谐振频率、离解能和垂直跃迁能都随着第 VI 主族原子的核电荷数增加而减小 [13,14]. 可以看出本文的计算结果符合同一主族化合物的变化规律.

### 3.2 $\Omega$ 态的势能曲线与光谱常数

由于 Se 是重元素, 在计算中考虑了 SOC 效应.  $\text{Se}^+$  离子的  $^2D$  和  $^2P$  原子态分别分裂成  $^2D_{3/2}$ ,  $^2D_{5/2}$  和  $^2P_{1/2}$ ,  $^2P_{3/2}$ . 25 个  $\Omega$  态分别对应了 5 个离解

表 4 SeH<sup>+</sup>离子  $\Omega$  态的离解关系  
Table 4. Dissociation relationships of  $\Omega$  states of SeH<sup>+</sup>.

原子态	$\Omega$ 态	相对能量/cm <sup>-1</sup>		
		本文工作	文献 <sup>[9]a</sup>	实验值 <sup>[10]</sup>
Se <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> ) + H( <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> )	2, 1, 1, 0 <sup>+</sup> , 0 <sup>-</sup>	0	0	0
Se <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> ) + H( <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> )	2, 1, 1, 0 <sup>+</sup> , 0 <sup>-</sup>	13189.0	17745	13168.2
Se <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> D <sub>5/2</sub> ) + H( <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> )	3, 2, 2, 1, 1, 0 <sup>+</sup> , 0 <sup>-</sup>	13806.5	18347	13784.4
Se <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> ) + H( <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> )	1, 0 <sup>+</sup> , 0 <sup>-</sup>	23115.9		23038.3
Se <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> ) + H( <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> )	2, 1, 1, 0 <sup>+</sup> , 0 <sup>-</sup>	23928.7		23894.8

<sup>a</sup>根据文献<sup>[9]</sup>的计算数据推导得到.

极限: Se<sup>+</sup>(<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>) + H(<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>), Se<sup>+</sup>(<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>) + H(<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>), Se<sup>+</sup>(<sup>2</sup>D<sub>5/2</sub>) + H(<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>), Se<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) + H(<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>)和 Se<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) + H(<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>). 其离解关系列于表 4 中. 通过 Balasubramanian 等<sup>[9]</sup>报道的离解能和垂直跃迁能的结果可以推出前两个离解极限的相对能量为 17745 cm<sup>-1</sup>. 与实验值<sup>[10]</sup>的误差达到了 34.8%. Balasubramanian 等<sup>[9]</sup>计算结果的精度有待提高. 本文计算的结果和实验值<sup>[10]</sup>非常吻合, 最大相对误差不超过 0.5%. 所以本文有关 SeH<sup>+</sup>离子光谱性质和跃迁性质的计算结果是可靠的.

25 个  $\Omega$  态的势能曲线如图 2 所示. 在 30000—40000 cm<sup>-1</sup> 区域内, 本文详细讨论了  $\Omega$  态的势能曲线存在的交叉和避免交叉现象. 对于  $J = 2$  分量, (3)2 (<sup>1</sup> $\Sigma^-$ ) 和 A<sub>1</sub>2 态均在约 2.0 Å 处出现避免交叉, 而 A<sub>1</sub>2 和 a2 态均在约 2.4 Å 处出现避免交叉, 故在 2.1—2.4 Å 范围 A<sub>1</sub>2 态主要来源于 <sup>1</sup> $\Sigma^-$  态, 2.4 Å 后 A<sub>1</sub>2 和 a2 态分别主要来源于 a<sup>1</sup> $\Delta$  和 <sup>1</sup> $\Sigma^-$  态; 对于  $J=1$  分量, c1 态分别在约 2.0, 2.1 Å 处与 (4)1 (<sup>1</sup> $\Sigma^-$ ), A<sub>2</sub>1 态避免交叉; 对于  $J=0^{+(-)}$  分量, b<sup>1</sup> $\Sigma^+$  态对应于 Se<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P<sub>u</sub>) + H(<sup>2</sup>S<sub>g</sub>) 离解极限. b<sup>0+</sup> 态穿过了 A<sub>1</sub>2, A<sub>2</sub>1, A<sub>3</sub>0<sup>-</sup> 态, 由于其与 A<sub>4</sub>0<sup>+</sup> 态避免交叉, 最后对应到 Se<sup>+</sup>(<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>) + H(<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>) 离解极限. 而 A<sub>3</sub>0<sup>-</sup> 态在约 2.1 Å 处和 (2)0<sup>-</sup> (<sup>1</sup> $\Sigma^-$ ) 态避免相交. 由于  $\Omega$  态曲线的避免交叉, a2, b<sup>0+</sup>, A<sub>1</sub>2, A<sub>2</sub>1, A<sub>3</sub>0<sup>-</sup>, A<sub>4</sub>0<sup>+</sup> 和 c1 态出现了两个势阱.

本文所计算的 9 个  $\Omega$  态的光谱常数列于表 5 中. 基态 X<sup>3</sup> $\Sigma^-$  分裂为 X<sub>1</sub>0<sup>+</sup> 和 X<sub>2</sub>1, 两个分裂态的能量差为 252.4 cm<sup>-1</sup>. 两个态的平衡核间距、谐振频率和势阱深度 (离解能) 相比于 X<sup>3</sup> $\Sigma^-$  态变化很小. 本文预测了 A<sup>3</sup> $\Pi$  态的分裂常数  $A^{SO}$ :  $A^{SO}(A_21 - A_12) = 858.9$  cm<sup>-1</sup>,  $A^{SO}(A_30^- - A_21) = 1213.5$  cm<sup>-1</sup> 和  $A^{SO}(A_40^+ - A_30^-) = 199.5$  cm<sup>-1</sup>. A<sub>3</sub>0<sup>-</sup> 态的第二势阱的平衡核间距分别为 3.58, 3.59 和 3.6 Å, 与

<sup>1</sup> $\Sigma^-$  态的平衡核间距 ( $R_e = 3.5894$  Å) 很接近. 尽管 a2, A<sub>2</sub>1 和 A<sub>3</sub>0<sup>-</sup> 态的势阱深度只有 0.03 eV, 但三个态均有较大的谐振频率, 分别达到了 168.6, 155.22 和 151.93 cm<sup>-1</sup>, 所以三个电子态都是束缚态. 而 A<sub>1</sub>2, A<sub>4</sub>0<sup>+</sup> 和 c1 态第二势阱的最低能量是由电子态之间的避免交叉产生的.

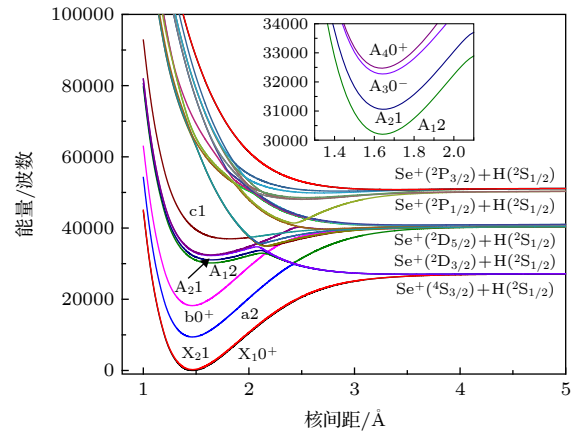


图 2 SeH<sup>+</sup>离子的 9 个  $\Omega$  态的势能曲线

Fig. 2. Potential energy curves of nine  $\Omega$  states of SeH<sup>+</sup>.

2018 年, Stollenwerk 等<sup>[30]</sup>在先前研究结果的基础上<sup>[14]</sup>讨论了 SOC 水平下激光冷却 TeH<sup>+</sup>离子的可能性. 作为同一主簇氢化物正离子, 本文计算的  $\Lambda-S$  态和  $\Omega$  态的势能曲线和光谱常数为进一步研究激光冷却 SeH<sup>+</sup>离子的可能性提供了部分理论参数.

### 3.3 偶极矩, 跃迁偶极矩和跃迁性质

偶极矩是分子离子的固有性质, 在自旋无关水平下 12 个  $\Lambda-S$  态的偶极矩和 A<sup>3</sup> $\Pi \leftrightarrow X^3\Sigma^-$  跃迁的跃迁偶极矩随核间距的变化曲线描绘于图 3(a) 中. SeH<sup>+</sup>是一个离子体系, 基态 X<sup>3</sup> $\Sigma^-$  在平衡位置处的偶极矩为 0.45 a.u., X<sup>3</sup> $\Sigma^-$ , a<sup>1</sup> $\Delta$ , b<sup>1</sup> $\Sigma^+$ , A<sup>3</sup> $\Pi$

表 5 SeH<sup>+</sup>离子  $\Omega$  态的光谱常数  
Table 5. Spectroscopic constants of the  $\Omega$  states of SeH<sup>+</sup>.

电子态		$R_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	$B_e / \text{cm}^{-1}$	$D_e / \text{eV}$	$T_e / \text{cm}^{-1}$
$X_1 0^+$		1.4661	2385.56	45.66	7.8802	3.380	0
$X_2 1$		1.4662	2386.15	46.02	7.8790	3.348	252.4
a2	第一势阱	1.4645	2392.76	41.29	7.8967	2.525	9408.2
	第二势阱	3.5800	168.60	33.67	1.3399	0.030	27016.9
$b 0^+$		1.4631	2406.94	44.20	7.9127	2.758	18213.8
$A_1 2$	第一势阱	1.6418	1396.10	53.29	6.3333	0.340	30201.1
	第二势阱	2.4132	2295.44	131.22	2.9938	1.262	30248.9
$A_2 1$	第一势阱	1.6457	1381.37	53.81	6.3229	0.329	31060.0
	第二势阱	3.5900	152.22	25.81	1.3353	0.030	27018.9
$A_3 0$	第一势阱	1.6429	1391.28	55.78	6.3715	0.307	32273.5
	第二势阱	3.6000	151.93	25.77	1.3339	0.030	27019.3
$A_4 0^+$	第一势阱	1.6368	1385.24	18.09	6.3123	0.962	32473.0
	第二势阱	2.7918	676.20	90.61	2.1897	0.167	39685.4
c1	第一势阱	1.8161	—	—	—	0.044	36979.9
	第二势阱	2.1793	1781.89	149.33	3.5614	0.687	34921.9

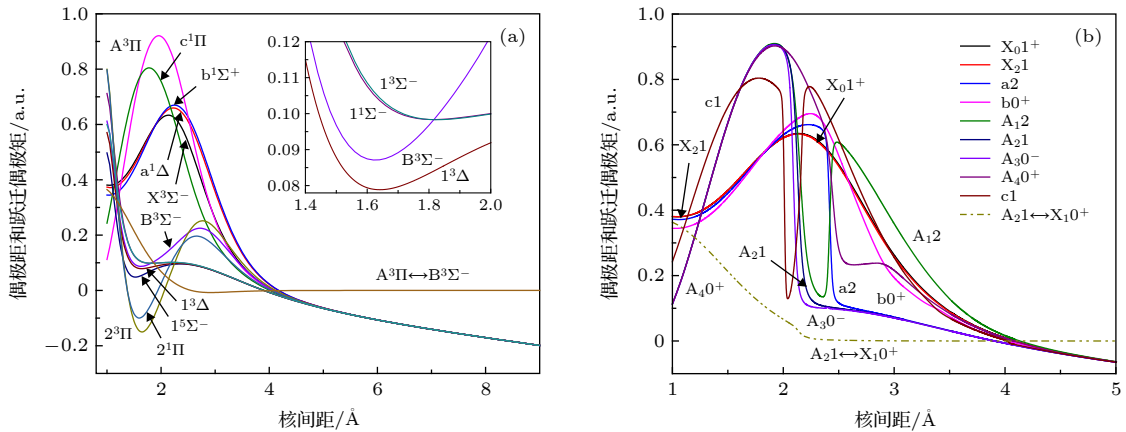


图 3 SeH<sup>+</sup>离子的偶极矩和跃迁偶极矩跃迁偶极矩 (a) 自旋无关水平下; (b) SOC 水平下

Fig. 3. Dipole moments and transition dipole moments of SeH<sup>+</sup>: (a) At spin-free level; (b) at SOC level.

和  $c^1\Pi$  态的偶极矩随着核间距的增加而增大, 分别在 2.14, 2.22, 2.24, 1.96 和 1.78  $\text{\AA}$  达到最大值, 即: 0.63, 0.66, 0.67, 0.92 和 0.80 a.u., 然后减小. 核间距增加到 9  $\text{\AA}$  时, 12 个  $\Lambda-S$  态的偶极矩都达到了 -0.2 a.u.,  $A^3\Pi \leftrightarrow X^3\Sigma^-$  跃迁的跃迁偶极矩随着核间距的增加而减小, 在平衡核间距处为 0.23 a.u.. 图 3(b) 描绘了 SOC 效应下 9 个  $\Omega$  态的偶极矩和  $A_2 1 \leftrightarrow X_1 0^+$  跃迁的跃迁偶极矩. 相比于自旋无关水平的结果, 不连续的曲线表示电子态之间有避免交叉.

振子强度的大小可以评估两电子态之间跃迁的跃迁能力. 振子强度可表示为 [31]:  $f = 4.70165 \times$

$10^{-7} [\text{cm D}^{-2}] \tilde{\nu}_{eg} |\mu_{eg}|^2$ , 其中  $\tilde{\nu}_{eg}$  表示为高态到低态的垂直跃迁能,  $\mu_{eg}$  表示跃迁偶极矩. 这样估算出  $A^3\Pi \leftrightarrow X^3\Sigma^-$  和  $A_2 1 \leftrightarrow X_1 0^+$  跃迁的振子强度分别为  $5.15 \times 10^{-3}$  和  $5.08 \times 10^{-3}$ , 说明两种跃迁具有较强的跃迁强度. 最后, 基于势能曲线和跃迁偶极矩, 本文预测了  $A^3\Pi \leftrightarrow X^3\Sigma^-$  以及  $A_2 1 \leftrightarrow X_1 0^+$  跃迁的弗兰克-康登因子、辐射速率和辐射寿命. 所有结果列于表 6 中. 由于  $A^3\Pi$  和  $X^3\Sigma^-$  态的平衡核间距之差很大, 故其对角化的弗兰克-康登因子比较小, 说明了两个电子态的波函数重叠较小. 同时预测了  $A^3\Pi$  和  $A_2 1$  态的辐射寿命分别为 746.6 和 787.8 ns.

表 6  $A^3\Pi \leftrightarrow X^3\Sigma^-$  和  $A_21 \leftrightarrow X_10^+$  跃迁的弗兰克-康登因子 (单位  $s^{-1}$ )、总辐射速率和辐射寿命 (单位: ns)  
 Table 6. Franck-Condon Factors, Emission rates (unit of  $s^{-1}$ ) and radiative lifetimes  $\tau$  (unit of ns) of the  $A^3\Pi \leftrightarrow X^3\Sigma^-$  and  $A_21 \leftrightarrow X_10^+$  transitions.

跃迁	$\nu'$	$\nu'' = 0$	$\nu'' = 1$	$\nu'' = 2$	$\nu'' = 3$	$\nu'' = 4$	$\nu'' = 5$	$\Sigma A$	$\tau = 1/(\Sigma A)$
$A^3\Pi \leftrightarrow X^3\Sigma^-$	0	0.4079	0.3685	0.1666	0.0470	0.0088	0.0011	1339434	746.6
	1	0.3271	0.0013	0.2122	0.2713	0.1398	0.0405	1310290	763.2
$A_21 \leftrightarrow X_10^+$	0	0.3841	0.3688	0.1787	0.0549	0.0116	0.0017	1269392	787.8
	1	0.3186	0.0001	0.1761	0.2695	0.1629	0.0558	1212188	825.0

## 4 结 论

本文采用 ic-MRCI+ $Q$  方法计算了  $SeH^+$  离子前三个离解极限所对应的 12 个  $\Lambda-S$  电子态的势能曲线. 计算中考虑了标量相对论效应,  $\sigma$ -价电子关联和 SOC 效应. 文中详细地讨论了在 30000—40000  $cm^{-1}$  区域低激发态的曲线出现避免相交的原因. 其原因是在自旋无关水平下  $a^1\Delta$ ,  $b^1\Sigma^+$ ,  $A^3\Pi$ ,  $c^1\Pi$  和  $1^5\Sigma^-$  态之间有着较复杂相交. 从而导致了  $a_2$ ,  $b_0^+$ ,  $A_12$ ,  $A_21$ ,  $A_30^-$ ,  $A_40^+$  和  $c1$  态出现了两个势阱. 通过求解径向薛定谔方程得到各束缚态的电子态的光谱常数. 最后根据计算的跃迁偶极矩和势能曲线预测出  $A^3\Pi \leftrightarrow X^3\Sigma^-$  和  $A_21 \leftrightarrow X_10^+$  跃迁的弗兰克-康登因子、辐射速率和辐射寿命. 本文的计算结果将为进一步研究激光冷却  $SeH^+$  离子的可能性提供了部分理论参数.

## 参考文献

[1] Ram R S, Bernath P F 2000 *J. Mol. Spectrosc.* **203** 9  
 [2] Lindgren B 1968 *J. Mol. Spectrosc.* **28** 536  
 [3] Davies P B, Handy B J, Lloyd E K M, Russell D K 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 3377  
 [4] Brown J M, Carrington A, Sears T J 1979 *Mol. Phys.* **37** 1837  
 [5] Cliff D I, Davies P B, Handy J J, Thrush B A 1980 *Chem. Phys. Lett.* **75** 9  
 [6] Bollmark, Lindgren B, Sassenberg U 1980 *Phys. Scr.* **21** 811  
 [7] Brown J M, Fackerell A D 1982 *Phys. Scr.* **25** 351  
 [8] Ashworth S H, Brown J M 1991 *Chem. Phys. Lett.* **182** 73  
 [9] Balasubramanian K, Liao M Z, Han M 1987 *Chem. Phys.*

*Lett.* **139** 551  
 [10] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels* (Vol. 1) (Washington, DC: National Bureau of Standards Publications) pp2, 153  
 [11] Binning J R C, Curtiss L A 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 3688  
 [12] Guberman S L 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 1699  
 [13] Khadri F, Ndome H, Lahmar S, Lakhdar Z B, Hochlaf M 2006 *J. Mol. Spectrosc.* **237** 232  
 [14] Santos L G dos, Oliveira A G S de, Ornellas F R 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 024316  
 [15] Song Y Z, Zhang L L, Gao S B, Meng Q T 2016 *Sci. Rep.* **6** 37734  
 [16] Zhang L L, Gao S B, Meng Q T, Pan J, Song Y Z 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 154303  
 [17] Shi D H, Liu H, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 227 (in Chinese) [施德恒, 刘慧, 孙金锋, 朱遵略, 刘玉芳 2010 物理学报 **59** 227]  
 [18] Zhao S T, Liang G Y, Li R, et al. 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 063103 (in Chinese) [赵书涛, 梁桂颖, 李瑞等 2017 物理学报 **66** 063103]  
 [19] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, et al. 2010 *MOLPRO, a Package of ab initio Programs* (version 2010)  
 [20] Knowles P J, Werner H J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053  
 [21] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259  
 [22] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803  
 [23] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514  
 [24] Dunning T H Jr 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007  
 [25] Wilson A K, Woon D E, Peterson K A, Dunning T H Jr 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 7667  
 [26] Douglas M, Kroll N M 1974 *Ann. Phys.* **82** 89  
 [27] Hess B A 1986 *Phys. Rev. A* **33** 3742  
 [28] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823  
 [29] Le Roy R J 2007 *Level 8.0: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels* (Waterloo: University of Waterloo) Chemical Physics Research Report CP-663  
 [30] Stollenwerk P R, Kokish M G, Antonio G. S. Oliveira-Filho de A G S, Ornellas F R, Odom B C 2018 *Atoms* **6** 53  
 [31] Kjaergaard H G, Yu H, Schattka B J, Henry B R, Tarr A W 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 6239

# Theoretical study on electronic structure and transition properties of excited states for $\text{SeH}^+$ anion\*

Hua Ya-Wen<sup>1)†</sup> Liu Yi-Liang<sup>1)</sup> Wan Ming-Jie<sup>2)</sup>

1) (*College of Electrical and Information Engineering, Southwest Minzu University, Chengdu 610225, China*)

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

( Received 24 February 2020; revised manuscript received 11 May 2020 )

## Abstract

Potential energy curves of dipole moments for 12 electronic states correlating with the  $\text{Se}^+(^4\text{S}) + \text{H}(^2\text{Sg})$ ,  $\text{Se}^+(^2\text{D}) + \text{H}(^2\text{Sg})$  and  $\text{Se}^+(^2\text{P}) + \text{H}(^2\text{Sg})$  dissociation channels of  $\text{SeH}^+$  anion are calculated by the ic-MRCI +  $Q$  method. The AV5Z-DK basis set for Se atom and H atom are chosen. Scalar relativistic effect, core-valence correction, and spin-orbit coupling effect are also taken into account. In MRCI calculations, Se(1s2s) orbitals are frozen, H(1s) and Se(4s4p) orbitals are selected as active space, and the remaining orbitals are used for the core-valence correlation.

Spectroscopic parameters of 12  $\Lambda$ -S states and 9 low-lying  $\Omega$  states are obtained. All  $\Lambda$ -S states we selected are bound states. The  $X^3\Sigma^-$ ,  $a^1\Delta$ ,  $b^1\Sigma^+$ ,  $A^3\Pi$  and  $c^1\Pi$  states each possess a large well, but the others each have a shallow well. The  $a^1\Delta$ ,  $b^1\Sigma^+$ ,  $A^3\Pi$ ,  $c^1\Pi$  and  $1^5\Sigma^-$  states cross in 30000–40000  $\text{cm}^{-1}$  regions. The  $X^3\Sigma^-$ ,  $a^1\Delta$  and  $b^1\Sigma^+$  come from the  $4\pi^2$  electronic configuration around the equilibrium region, and three states have similar values of  $R_e$ . The splitting dissociation channels are obtained at a spin-orbital coupling level. The calculated energy differences among five dissociation channels are in excellent agreement with the experimental data, and the maximal error is smaller than 0.5%. Due to the avoided crossing between the low-lying  $\Omega$  states, the a2, b0<sup>+</sup>, A<sub>1</sub>2, A<sub>2</sub>1, A<sub>3</sub>0<sup>-</sup>, A<sub>4</sub>0<sup>+</sup> and c1 states all have two wells. The splitting parameters  $A^{\text{SO}}$  of the  $X^3\Sigma^-$  state and the  $A^3\Pi$  state are predicted at the same time, i. e.  $A^{\text{SO}}(X_21 - X_10^+) = 252.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A^{\text{SO}}(A_21 - A_12) = 858.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A^{\text{SO}}(A_30^- - A_21) = 1213.5 \text{ cm}^{-1}$  and  $A^{\text{SO}}(A_40^+ - A_30^-) = 199.5 \text{ cm}^{-1}$ . The transition dipole moments of the  $A^3\Pi \leftrightarrow X^3\Sigma^-$  and  $A_21 \leftrightarrow X_10^+$  transitions are obtained. The oscillator strengths, Franck-Condon factors, and radiative lifetimes of these two transitions are also predicted. The radiative lifetime of  $A^3\Pi$  state and  $A_21$  state are 746.6 and 787.8 ns, respectively. It implies the ability of electron transition for these two transitions.

**Keywords:** multi-reference configuration interaction, spin-orbit coupling effect, spectroscopic constants, spontaneous radiative lifetimes

**PACS:** 31.15.A- , 31.50.Df, 31.15.ag

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200278

\* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2019NYB07).

† Corresponding author. E-mail: yawen0215@163.com