

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.02.018

CaH 分子低激发态的势能曲线和光谱性质

万冲¹, 宋晓书¹, 吕兵¹, 雷良建²

(1. 贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550001; 2. 武汉大学电子信息学院, 武汉 430072)

摘要: 采用 Davidson 修正的内收缩多参考组态相互作用方法(icMRCI+Q), 考虑了核价相关修正和标量相对论效应, 计算了 CaH 分子 10 个低激发态的势能曲线(PECs); 还考虑了 $B/B'^2 \Sigma^+$ 态与 $D^2 \Sigma^+$ 态以及其它低激发态之间的避免交叉以解释长期存在于实验与理论分析之间的一致; 利用 LEVEL8.0 程序拟合 Λ -S 束缚态的势能曲线, 得到了相应的光谱常数和分子常数, 结果与实验值符合较好. 本文计算的结果对 CaH 分子的进一步实验和理论研究具有一定的参考价值.

关键词: CaH 分子; 低激发态; 光谱常数; 双势阱; 避免交叉

中图分类号: O561.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2020)02-0315-09

Potential energy curves and spectroscopic properties of the low-lying states of CaH molecule

WAN Chong¹, SONG Xiao-Shu¹, LÜ Bing¹, LEI Liang-Jian²

(1. School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

2. Institute of Electronic Information, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The potential energy curves (PECs) of the 10 low-lying states of calcium monohydride (CaH) have been calculated using the internally contracted multi-reference configuration interaction plus Davidson modification (icMRCI+Q) approach with core-valence correlation and scalar relativistic corrections were taken into account. Avoided crossing in the $B/B'^2 \Sigma^+$ and $D^2 \Sigma^+$ state as well as other low-lying states was taken into account to explain a long-standing discrepancy between the experimental and theoretical analysis. The spectroscopic constants and molecular constants of the Λ -S bound in more consistent with the experimental data have been obtained with the aid of LEVEL8.0 program fitting to the relevant potential energy curves. The results computed in this paper have certain reference value to further experimental and theoretical research of CaH molecule.

Keywords: CaH molecule; Low-lying states; Spectroscopic constants; Double-minimum wells; Avoided crossing

1 引言

CaH 分子在许多天体物理领域扮演着重要的角色, 通常可以在恒星环境包括太阳黑子、冷星和

矮星中发现. 在恒星大气中, CaH 分子的形成受气体压力的强烈影响, 因此, CaH 分子谱带可充当恒星的发光指标^[1]. 在褐矮星中, CaH 分子谱带的吸收也被认为是一个重要的不透明源^[2]. 因此, 在过

收稿日期: 2019-11-19

基金项目: 国家自然科学基金(11264008); 贵州省普通高等学校低维凝聚态物理重点实验室项目(黔教合 K Y 字 [2016] 002)

作者简介: 万冲(1993-), 男, 湖北孝感人, 硕士生, 研究方向为原子与分子物理.

通讯作者: 宋晓书. E-mail: songxs1227@163.com

去的几十年里,人们对 CaH 分子进行了广泛的实验和理论研究^[3-13].

早在上世纪 20 年代,人们就已经对 CaH 分子的 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ 体系的光谱进行了研究. 1925 年, Mulliken^[5] 首次对 CaH 分子的 $C^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ (0, 0) 跃迁光谱进行了转动分析. 1984 年, Martin^[6] 在 $B/B'\Sigma^+$ 态的激光光谱研究中凭借局域微扰理论首次观察到 $B'\Sigma^+$ 态的实验证据. 2004 年, Steimle 等^[7] 利用超音速分子束源和激光诱导荧光探测进行了 $A^2\Pi/B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ 态的光谱研究. 2011 年, Ram 等^[1] 利用傅里叶变换光谱仪研究了 CaH 和 CaD 分子的吸收光谱. 2013 年, Shayesteh 等^[9] 结合 CaH 分子的高分辨傅里叶变换红外数据研究了它的 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 态和 $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ 态发射光谱. 最近, Watanabe 等^[3] 利用激光诱导荧光技术研究了 CaH 分子 $B/B'\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ 谱带在紫外区域的光谱性质.

在理论方面,到 1935 年, CaH 分子的 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $D^2\Sigma^+$ 和 $E^2\Pi$ 态的谱带结构及转动结构已经被人们所知. 1981 年, Honjou 等^[10] 采用 SCF-CI 方法结合收缩高斯型基组(CGTO's)计算了 CaH 分子基态及低激发态 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $D^2\Sigma^+$, $E^2\Pi$ 和 $1^2\Delta$ 的光谱常数 T_e , ω_e , R_e , B_e 和 D_e . 1995 年, Leininger 等^[11] 采用 RHF-CI 方法计算了 CaH 分子基态及较高低激发态的光谱常数,并证实了 Martin 关于 $B/B'\Sigma^+$ 态的分析,提供了较高激发态尤其是 $C^2\Sigma^+$ 和 $D^2\Sigma^+$ 态的理论数据. 2003 年, Weck 等^[12] 利用 Leininger 等^[11] 所得的势能曲线和偶极跃迁矩,分析了 $X^2\Sigma^+-A^2\Pi/B^2\Sigma^+/E^2\Pi$ 电子跃迁的跃迁能及振子强度. 2016 年, Shayesteh 等^[13] 采用 Davidson 修正的多参考组态相互作用方法(MRCI+Q)结合 cc-pwCVQZ 和 aug-cc-pVQZ 基组计算了低激发态 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $D^2\Sigma^+$, $E^2\Pi$ 和 $1^2\Delta$ 的跃迁偶极矩和势能曲线,得到的光谱常数与实验值两者符合较好.

然而, CaH 分子的许多更高电子态没有被很好表征,仍然缺乏高分辨数据^[1]. 并且由于缺少准确且完整的吸收谱线列表,限制了冷星和系外巨星可靠大气模型的发展^[2], 正如 TiO 分子那样,无法建立高精度的光谱模型^[14]. 虽然 CaH 分子对于天体物理领域十分重要,它前两激发态 $^2\Sigma^+$ 的实验与理论分析中长期存在一个显著的不一致,本文通过对 $B/B'\Sigma^+$ 态与 $D^2\Sigma^+$ 态以及其它低激发态之间复杂的避免交叉相互作用的分析与讨论,试图解释

这种差异. 在已有的高精度理论计算中,最近 Shayesteh 等^[13] 考察了低激发态 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $D^2\Sigma^+$, $E^2\Pi$ 和 $1^2\Delta$, 却没有讨论激发态 $B/B'\Sigma^+$ 的双势阱特征. 本文在此基础上涉及了更高激发态 $1^2\Sigma^+$, $1^2\Pi$ 和 $C^2\Sigma^+$, 并考虑了标量相对论效应,着重讨论了 $B/B'\Sigma^+$ 态与 $D^2\Sigma^+$ 态以及其它低激发态之间的避免交叉现象.

2 计算方法

本文中, CaH 分子电子结构计算是在 MOL-PRO 2018.2 版程序包^[15] 中完成的. 本文测试了不同的基组,最终选取考虑核价电子关联效应的全电子 4- ζ 基[aug-cc-pwCVQZ-DK]作为 Ca 原子和扩展 Dunning 关联一致基组[aug-cc-pV5Z]作为 H 原子的基组^[16]. 由于 MOLPRO 程序自身的局限,在目前的计算中选择了用 $C_{\infty v}$ 点群的 Abelian 群 C_{2v} 点群替代. C_{2v} 点群的不可约表示是 $A_1/B_1/B_2/A_2$, 与 $C_{\infty v}$ 点群的不可约表示有对应关系: $\Sigma^+ = A_1$, $\Pi = B_1 + B_2$, $\Delta = A_1 + A_2$ 和 $\Sigma^- = A_2$ ^[17]. 对于 CaH 分子, $7a_1, 3b_1, 3b_2, 1a_2$ 对称分子轨道(MOs)被确定为活性空间,对应于 Ca 原子 $3d4s4p5s5p$ 轨道和 H 原子 $1s$ 轨道^[13,18]. Ca 原子最外层 $4s^2$ 电子和 H 原子 $1s^1$ 电子被置于活性空间,即 3 个价电子分布在 CaH 分子的 14 个价 MOs 中. 因此,这个活性空间表示为 CAS(3,14). 其余的 18 个内层电子则放入 9 个最低 MOs ($5a_1, 2b_1, 2b_2$) 中^[19]. 总之,我们使用 23 个 MOs ($12a_1, 5b_1, 5b_2, 1a_2$) 计算 10 个 Λ -S 态.

在计算中,先采用自旋限制的 Hartree-Fock (RHF) 方法得到基态的分子轨道,然后以 RHF 方法得到的轨道作为初始猜想,利用完全活性空间自洽场(CASSCF)方法进行轨道优化,随后将 CASSCF 优化的波函数作为参考态^[20],进行 icMRCI 计算^[21],最后得到 CaH 分子的 PECs 及相应的 EDMs. 在具体计算中,核价相关修正是在全电子及相应的冻结核近似(CV)计算的基础上获得的. 同时,计算扩展到借助于三阶 Douglas-Kroll Hamiltonian(DKH3)近似的标量相对论效应,并增加 Davidson 效应(+Q)来平衡 icMRCI 方法的大小一致性误差^[22]. 势能曲线的计算在 $0.8\sim 8\text{ \AA}$ 的核间距内进行,计算选取的步长为 0.1 \AA ,为使得到的 PECs 更加光滑,在平衡位置附近,步长取 0.001 \AA ,总共有 200 个数据点.

基于以上得到的 Λ -S 态的 PECs,通过求解一

维径向 Schrödinger 方程^[23-24], 得到了 CaH 分子束缚态无转动时的全部振动态, 并进一步计算了与每一振动态相对应的 G_v 和 B_v 等分子常数. 随后通过拟合所得的振动能级求出光谱常数, 包括绝热激发能 T_e , 平衡核间距 R_e , 离解能 D_e , 谐性常数 ω_e , 非谐性常数 $\omega_e x_e$, 转动常数 B_e 和振转耦合常数 α_e 等.

3 结果与讨论

3.1 势能曲线和光谱常数

利用 icMRCI+Q+CV+DK 方法得到了 CaH 分子 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B/B'^2\Sigma^+$, $D^2\Sigma^+$, $E^2\Pi$, $1^2\Sigma^+$, $D'^2\Sigma^+$, $1^2\Pi$ 和 $1^2\Delta$ 态的 PECs, 并将其绘于图 1 中. 从图 1 中可以看出 10 个 Λ -S 态收敛于 5 个离解极限, 相应于 $Ca(1S)+H(2S)$, $Ca(3P)+H(2S)$, $Ca(3D)+H(2S)$, $Ca(1D)+H(2S)$ 和 $Ca(1P)+H(2S)$ ^[2,11]. 相比之下, 其中 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $D^2\Sigma^+$, $E^2\Pi$, $D'^2\Sigma^+$ 和 $1^2\Delta$ 是很强的束缚态; $1^2\Pi$ 态有一个很浅的势阱; $B/B'^2\Sigma^+$ 态具有双势阱, 可以很容易地观察到两个极小点^[3-4]; $1^2\Sigma^+$ 态具有微弱的双势阱, 但它有一个高于离解极限的势垒; $C^2\Sigma^+$ 态的势阱较深, 并有一个高于离解极限的势垒.

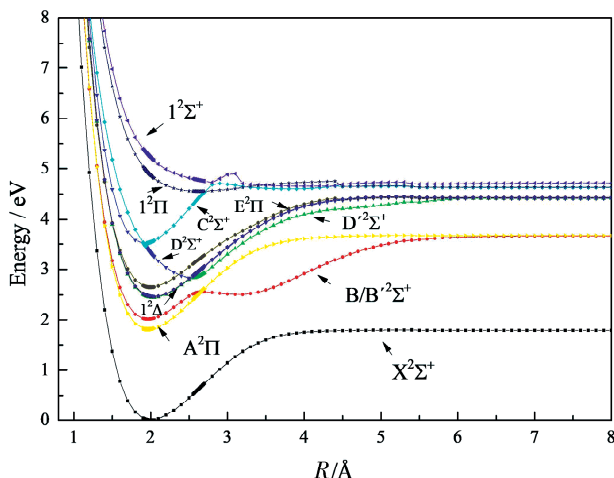


图 1 CaH 分子低激发 Λ -S 态的势能曲线

Fig. 1 Potential energy curves of the low-lying Λ -S states of CaH

应用 LEVEL 8.0 程序^[25]拟合 CaH 分子束缚态的 PECs 得到了相应电子态的光谱常数, 并将所得结果列于表 1 中. 为便于比较, 将可以获得的理论结果^[11,13,26-27]和实验结果^[8-9]一并列于表 1 中.

表 1 CaH 分子低激发 Λ -S 态的光谱常数及在 R_e 附近主要的电子组态

Tab. 1 Spectroscopic constants of low-lying Λ -S states of CaH with main configurations at the relative state equilibrium geometry

	T_e/cm^{-1}	D_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{\AA}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	Dominant configuration
$X^2\Sigma^+$	0.00	14 379	1 297.12	19.33	2.004	4.270 0	0.099 8	$6\sigma^2 7\sigma(0.915)$
Cal. [13]	0.00	14 330	1 293.8	18.89	2.006	4.261 5	0.096 5	
Cal. [11]	0.00	13 705	1 284	—	1.99	—	—	
Cal. [26]	0.00	14 881	1 298	—	1.995 8	—	—	
Cal. [27]	0.00	14 270	—	—	2.003 5	—	—	
Exp. [9]	0.00	<14 360	1 298.399	19.180	2.002 36	4.277 04	0.096 62	
$A^2\Pi$	14 536.79	15 065.75	1 339.742	19.646	1.972	4.409 7	0.105 83	$6\sigma^2 3\pi(0.922)$, $6\sigma 24\pi(0.305)$
Cal. [13]	14 395	14 920	1 332.5	20.24	1.977	4.387 5	0.102 8	
Cal. [11]	14 524	14 391	1 326	—	1.97	—	—	
Cal. [27]	14 503.5	15 004	—	—	1.971 6	—	—	
Exp. [9]	14 406.877	<15 216	1 336.323	20.244	1.982 12	4.364 8	0.105 98	
$B/B'^2\Sigma^+$								
1st well	16 249.089	13 302	1 294.325	26.428	1.964	4.445 8	0.103 9	$6\sigma^2 8\sigma(0.906)$, $6\sigma^2 7\sigma(0.328)$
Cal. [13]	15 912	13 380	1 296.5	28.28	1.972	4.409 8	0.120 7	
Cal. [11]	15 841	12 759	1 283	—	1.96	—	—	
Cal. [27]	15 479	14 794	—	—	1.970	—	—	
Exp. [9]	15 756.265	<13 867	1 296.517	26.121	1.957 78	4.474 0	0.104 8	

(续表 1)

	T_e/cm^{-1}	D_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{Å}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	Dominant configuration
2st well	20 216	9 335	672.176 6	25.794	3.2	1.674 7	-0.049 4	$6\sigma^7\sigma^2(0.837)$, $6\sigma^27\sigma(0.130)$
Cal. [11]	20 348	-	-	-	3.24	-	-	
$D'^2\Sigma^+$	19 761.342	15 844.66	1 219.324	20.7	2.039	4.124 7	0.100 73	$6\sigma^29\sigma(0.977)$
$1^2\Delta$	19 875.425	15 869	1 213.916	18.61	2.04	4.120 7	0.101 7	$6\sigma^21\delta(0.977)$
Cal. [13]	19 460	15 670	1 194.4	18.18	2.05	4.080 6	0.101 1	
Cal. [11]	19 195	14 853	1 218	-	2.04	-	-	
$E^2\Pi$	21 372.83	14 323.16	1 241.12	21.53	2.00	4.287 13	0.122 65	$6\sigma^24\pi(0.9)$, $6\sigma^2\sigma^3\pi(0.14)$
Cal. [13]	21 172	13 950	1 235.1	25.66	2.003	4.274 3	0.123 8	
Cal. [11]	21 108	12 942	1 232	-	2.00	-	-	
Exp. [9]	20 418	<14 299	1 248.6	21.8	1.986 6	4.345 03	0.122 1	
$D^2\Sigma^+$	22 857.142	12 732.73	1 169.65	40.30	2.554	2.625 2	-0.105 2	$6\sigma^29\sigma(0.970)$
Cal. [13]	22 502	12 430	1 191.9	40.23	2.558	2.620 8	-0.096	
Cal. [11]	22 476	11 593	1 177	-	2.56	-	-	
Exp. [8]	22 602	<12 115	1 150	33	2.62	2.50	0.01	
$C^2\Sigma^+$	27 885.086	11 157	1 482.6	27.768	1.934	4.584 7	0.113 0	$6\sigma^7\sigma^2(0.912)$, $6\sigma^28\sigma(0.109)$
Cal. [11]	27 443	8 100	1 945	-	1.97	-	-	
Exp. [8]	28 276	-	1 445	25	1.94	4.58	-	
$1^2\Pi$	36 726.885	1 605	591.29	17.73	2.63	2.479 2	0.087 7	$6\sigma^7\sigma^3\pi(0.62)$, $6\sigma^23\pi(0.28)$
$1^2\Sigma^+$								
1st well	38 139.708	1 373.45	426.215	17.366	2.88	2.067 5	0.101 3	$6\sigma^7\sigma^9\sigma(0.73)$, $6\sigma^3\pi^2(0.26)$
2st well	37 534.244	640.83	268.430	13.608	4.0	1.071 8	0.059 99	$6\sigma^7\sigma^9\sigma(0.73)$, $6\sigma^3\pi^2(0.26)$

从表 1 可以看出,总的来说,本文计算的光谱结果与实验数据符合得更好. 对于基态 $X^2\Sigma^+$, 在平衡位置附近主要的电子组态为 $6\sigma^27\sigma(0.915)$. 在已有的理论计算中,除了 Kerkines 等^[27] 计算的 R_e 和 Shayesteh 等^[13] 计算的 α_e 外,本文的结果更接近实验值. 与最近的实验值比较,本文的 ω_e , $\omega_e x_e$, R_e , B_e 和 α_e 偏差分别为 1.279 cm^{-1} (0.0985%), 0.15 cm^{-1} (0.782%), 0.001 64 Å (0.082%), 0.007 04 cm^{-1} (0.165%) 和 0.003 18 cm^{-1} (0.318%), 两者之间的差异很小.

对于激发态 $A^2\Pi$, 在平衡位置附近主要的电子组态为 $6\sigma^23\pi(0.922)$ 和 $6\sigma^24\pi(0.305)$, 表现为多组态特征. 与最近的实验值相比较,本文的 T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, R_e , B_e 和 α_e 偏差分别为 129.913 cm^{-1} (0.902%), 3.419 cm^{-1} (0.256%), 0.598 cm^{-1} (2.95%), 0.010 1 Å (0.51%), 0.044 9 cm^{-1} (1.03%) 和 0.000 15 cm^{-1} (0.142%), 两者之间的差异很小.

对于激发态 $1^2\Delta$, 在平衡位置附近主要的电子组态为 $6\sigma^21\delta(0.977)$. 对激发态 $1^2\Delta$ 的理论计算

和实验研究很少,本文的计算值与最近 Shayesteh 等^[13] 的理论值吻合地很好,并且得出的 R_e 与 Leininger 等^[11] 计算的一致. 与最近的 Shayesteh 等^[13] 的理论值比较,本文得出的光谱常数 T_e , D_e , ω_e , $\omega_e x_e$, R_e , B_e 和 α_e 相差分别为 415.425 cm^{-1} (2.13%), 199 cm^{-1} (1.27%), 19.516 cm^{-1} (1.63%), 0.43 cm^{-1} (2.36%), 0.01 Å (0.488%), 0.040 1 cm^{-1} (0.983%) 和 0.000 6 cm^{-1} (0.593%).

对于激发态 $E^2\Pi$, 在平衡位置附近主要的电子组态为 $6\sigma^24\pi(0.9)$ 和 $6\sigma^2\sigma^3\pi(0.14)$, 表现为多组态特征. 在已有的理论计算中,除了 T_e 外,本文的计算值与最近的实验值更为接近,并且计算的 R_e 与 Leininger 等^[11] 的结果一致. 与最近的实验值比较,本文的 T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, R_e , B_e 和 α_e 偏差分别为 954.83 cm^{-1} (4.676%), 7.48 cm^{-1} (0.599%), 0.27 cm^{-1} (1.24%), 0.013 4 Å (0.675%), 0.057 9 cm^{-1} (1.33%) 和 0.000 55 cm^{-1} (0.45%), 两者之间的差异很小.

对于激发态 $C^2\Sigma^+$, 在平衡位置附近主要的电子组态为 $6\sigma^7\sigma^2(0.912)$ 和 $6\sigma^28\sigma(0.109)$, 表现为

多组态特征. 在已有的理论计算中, 本文的理论值与最近的实验值更为接近. 与最近的实验值比较, 本文的 T_e , ω_e , R_e 和 B_e 偏差分别为 390.914 cm^{-1} (1.382%), 37.6 cm^{-1} (2.60%), 0.006 \AA (0.309%) 和 0.0047 cm^{-1} (0.103%), 只有 $\omega_e x_e$ 与实验结果偏离较大.

对于激发态 $D^2 \Sigma^+$, 在平衡位置附近主要的电子组态为 $6\sigma^2 9\sigma$ (0.970). 在已有的理论研究中, 本文的计算值与最近的 Shayesteh 等^[13] 的理论值比较, 本文的 T_e , D_e , ω_e , $\omega_e x_e$, R_e , B_e 和 α_e 相差分别为 355.142 cm^{-1} (1.58%), 302.73 cm^{-1} (2.44%), 22.25 cm^{-1} (1.87%), 0.07 cm^{-1} (0.174%), 0.004 \AA (0.156%), 0.0044 cm^{-1} (0.168%) 和 0.0092 cm^{-1} (9.58%), 与最近 Shayesteh 等^[13] 的理论值吻合地很好. 但是与实验值相比, 两者的理论值均偏差较大, 尤其是 $\omega_e x_e$.

对于激发态 $B/B'^2 \Sigma^+$, 第一个势阱平衡位置附近主要的电子组态为 $6\sigma^2 8\sigma$ (0.906) 和 $6\sigma^2 7\sigma$ (0.328), 第二个势阱平衡位置附近主要的电子组态为 $6\sigma 7\sigma^2$ (0.837) 和 $6\sigma^2 7\sigma$ (0.130), 都表现为多组态特征. 对于第一个势阱, 在已有的理论计算中, 除了 T_e 和 ω_e 外, 本文的计算值与最近的实验值更为接近. 与最近的实验值比较, 本文的 ω_e , $\omega_e x_e$, R_e , B_e 和 α_e 偏差分别为 2.192 cm^{-1} (0.169%), 0.307 cm^{-1} (1.17%), 0.00622 \AA (0.318%), 0.0282 cm^{-1} (0.63%) 和 0.0009 cm^{-1} (0.859%), 只有 T_e 与实验结果偏离较大. 正如 Watanabe 等^[4] 描述的那样, 实验值与理论值之间长期存在的显著偏差正是由于 $B/B'^2 \Sigma^+$ 与 $D^2 \Sigma^+$ 的避免交叉引起的. 同时, 这也造成了 $B/B'^2 \Sigma^+$ 态势能曲线的双势阱. 对于第二个势阱, 尽管在一些实验研究和理论分析中有所描述, 但无法直接获取相关的光谱常数数据. 已有的理论计算只涉及了 T_e 和 R_e , 本文与最近 Leininger 等^[11] 的理论值分别仅相差 132 cm^{-1} 和 0.04 \AA .

从图 1 和表 1 中可以看出, 对于较高激发态 $1^2 \Pi$ 和 $1^2 \Sigma^+$, 在平衡位置附近主要的电子组态分别为 $6\sigma 7\sigma 3 \pi$ (0.62), $6\sigma^2 3 \pi$ (0.28) 和 $6\sigma 7\sigma 9\sigma$ (0.73), $6\sigma 3 \pi^2$ (0.26), 都表现为多组态特征. 激发态 $1^2 \Pi$ 的 D_e 为 1605 cm^{-1} , R_e 为 2.63 \AA . 激发态 $1^2 \Sigma^+$ 具有微弱的双势阱, 第一个势阱的 D_e 为 1373.45 cm^{-1} , R_e 为 2.88 \AA ; 第二个势阱的 D_e 为 640.83 cm^{-1} , R_e 为 4.0 \AA . 参考已知的实验数据和理论结果, 较高激发态 $K^2 \Sigma^+$ 和 $L^2 \Pi$ 的 D_e 分别为 4860

和 3480 cm^{-1} , R_e 分别为 1.91 和 1.91 \AA . 据此, 有理由相信激发态 $1^2 \Pi$ 和 $1^2 \Sigma^+$ 是尚未被实验和理论标记的较高激发态, 这可能是由于在考虑相互作用时包含了更多的活性空间. 对于激发态 $D'^2 \Sigma^+$, 在平衡位置附近主要的电子组态为 $6\sigma^2 9\sigma$, 与激发态 $D^2 \Sigma^+$ 电子组态相同. 在核间距小于 2.5 \AA 的范围内, 激发态 $D'^2 \Sigma^+$ 和 $1^2 \Delta$ 的 PECs 几乎重合; 在核间距大于 2.5 \AA 的范围内, 激发态 $D^2 \Sigma^+$ 和 $1^2 \Delta$ 的 PECs 几乎重合, 并收敛于同一离解极限. 与本文所计算的 $1^2 \Delta$ 态光谱常数相比, 激发态 $D'^2 \Sigma^+$ 的 T_e , D_e , ω_e , $\omega_e x_e$, R_e , B_e 和 α_e 相差分别为 114.083 cm^{-1} , 24.34 cm^{-1} , 5.408 cm^{-1} , 2.09 cm^{-1} , 0.001 \AA , 0.004 cm^{-1} 和 0.00097 cm^{-1} , 两者之间的差别非常小. 正如上文所描述的那样, 或许是与激发态 $1^2 \Delta$ 的光谱性质太过接近无法分辨, 所以未被实验和理论标记. 但是我们无法忽视激发态 $D'^2 \Sigma^+$ 的存在, 尽管之前在实验和理论中没有发现它的存在, 并且不符合构造原理, 依然把它放在本文进行讨论. 对比相关的实验^[8] 和理论结果^[11], 以及在图 1 中 $D'^2 \Sigma^+$ 态的 PECs 仅高于激发态 $B/B'^2 \Sigma^+$, 暂时将其标记为 $D'^2 \Sigma^+$ 态.

3.2 Λ -S 态的电偶极矩

图 2 给出了 10 个 Λ -S 态的 EDMs 随着核间距 R 的变化曲线. 从图 2 可以看出, 在 $R=2.0 \text{ \AA}$ 附近, 激发态 $D^2 \Sigma^+$ 与 $C^2 \Sigma^+$ 之间发生了避免交叉相互作用^[28]. 在 $R=2.5 \text{ \AA}$ 附近, 激发态 $B/B'^2 \Sigma^+$, $D^2 \Sigma^+$ 和 $D'^2 \Sigma^+$ 之间发生了避免交叉相互作用, 从而造成激发态 $B/B'^2 \Sigma^+$ 具有较深双势阱. 在 $R=2.88 \text{ \AA}$ 附近, 激发态 $C^2 \Sigma^+$ 与 $1^2 \Sigma^+$ 之间发生了避免交叉相互作用, 并且在 $R=3.1 \text{ \AA}$ 附近, 激发态 $1^2 \Sigma^+$ 与更高的 $2^2 \Sigma^+$ 态之间发生了避免交叉相互

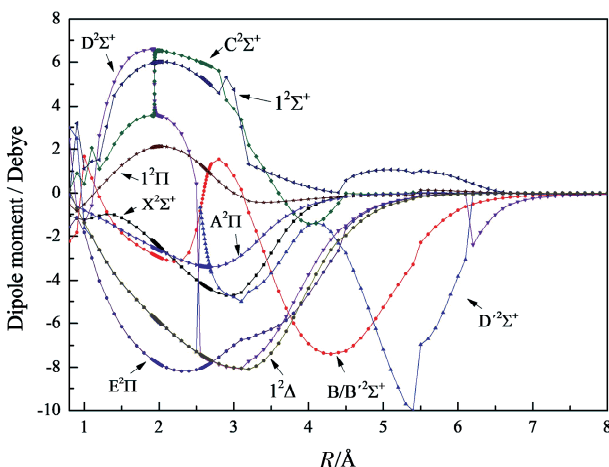


图 2 CaH 分子低激发 Λ -S 态的偶极曲线
Fig. 2 Dipole moment curves for low-lying Λ -S states of CaH

作用,共同造成 $1^2\Sigma^+$ 态具有微弱的双势阱并有一个高于离解极限的势垒以及 $C^2\Sigma^+$ 态的势阱较深并有一个高于离解极限的势垒. 在 $R=4.0\text{ \AA}$ 附近,激发态 $D'^2\Sigma^+$ 与 $C^2\Sigma^+$ 之间发生了避免交叉相互作用. 在 $R=3.1\text{ \AA}$ 附近,激发态 $E^2\Pi$ 与 $A^2\Pi$ 之间发生了避免交叉相互作用. 仔细观察可以发现,在 $R<2.5\text{ \AA}$ 的范围内,激发态 $1^2\Delta$ 与 $D'^2\Sigma^+$ 的EDMs几乎完全重合,在 $R>2.5\text{ \AA}$ 的范围内,激发态 $1^2\Delta$ 与 $D^2\Sigma^+$ 的EDMs十分接近. 随着核间距的增加,10个 Λ -S态的EDMs最后趋近于0,说明

CaH分子的离解产物是中性的^[29].

3.3 分子常数

利用icMRCI+Q+DK+CV理论水平得到的PECs,通过求解一维径向Schrödinger方程,得到了CaH分子束缚态无转动时的全部振动态及每一振动态相对应的振动能级和惯性转动常数等分子常数^[30]. 表2,表3和表4列出了CaH分子10个 Λ -S态的振动能级 $G(v)$ 和惯性转动常数 B_v ,并与可以获得的实验数据^[1, 9]进行比较.

表2 CaH分子 $X^2\Sigma^+$, $B/B'^2\Sigma^+$ 和 $1^2\Sigma^+$ 态的分子常数 $G(v)$ 和 B_v

Tab. 2 The molecular constants $G(v)$ and B_v of the $X^2\Sigma^+$, $B/B'^2\Sigma^+$ and $1^2\Sigma^+$ states of CaH molecule

v	$X^2\Sigma^+$			$B/B'^2\Sigma^+$			$1^2\Sigma^+$	
	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}		$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}		$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}
	本文计算	本文计算	实验结果 ^[9]	本文计算	本文计算	实验结果 ^[9]	本文计算	本文计算
0	645.521 9	4.225 812 0	4.228 690 0	16 958.4591	4.429 516 8	4.420 548	38 710.957 9	2.327 394 0
1	1 901.635 9	4.125 119 3	4.131 728 6	18 186.6911	4.191 949 1	4.307 096	39 513.593 7	2.400 654 4
2	3 126.994 4	4.024 972 4	4.034 249 7	19 363.1861	4.159 135 2	4.185 027	39 933.679 0	1.815 265 0
3	4 313.184 6	3.924 987 7	3.935 890 1	20 379.4252	3.195 565 3		40 177.497 1	1.420 817 7
4	5 460.107 4	3.830 491 5	3.836 116 9	20 505.2706	2.319 153 8			
5	6 563.742 3	3.732 875 2		20 977.2747	2.283 518 3			
6	7 628.380 1	3.621 434 1		21 385.3249	2.681 703 9			
7	8 653.014 5	3.511 611 9		21 813.3058	2.598 972 6			
8	9 631.707 7	3.400 962 6		22 290.3181	2.559 325 2			
9	10 560.875 5	3.275 396 2		22 778.9716	2.516 094 7			
10	11 434.400 6	3.127 679 3		23 280.7981	2.444 388 1			
11	12 241.700 8	2.955 849 8		23 794.9620	2.390 652 8			
12	12 970.157 3	2.741 920 0		24 305.5309	2.388 629 8			
13	13 594.345 1	2.446 556 6		24 808.1908	2.374 686 1			
14	14 077.967 1	2.020 913 2		25 302.6327	2.325 303 0			
15	14 366.268 7	1.283 186 3		25 792.2504	2.235 046 6			
16				26 275.8532	2.145 341 3			
17				26 748.5540	2.069 783 0			
18				27 204.7774	2.010 248 3			
19				27 639.1952	1.954 199 0			
20				28 049.1764	1.879 963 9			
21				28 431.3998	1.767 781 2			
22				28 776.9184	1.595 087 0			
23				29 066.0490	1.363 439 5			
24				29 305.1338	1.205 287 6			
25				29 477.8059	0.834 094 1			

表 3 CaH 分子 $A^2\Pi, E^2\Pi$ 和 $C^2\Sigma^+$ 态的分子常数 $G(v)$ 和 B_v Tab. 3 The molecular constants $G(v)$ and B_v of the $A^2\Pi, E^2\Pi$ and $C^2\Sigma^+$ states of CaH molecule

v	$A^2\Pi$			$E^2\Pi$			$C^2\Sigma^+$	
	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}		$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}		$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}
	本文计算	本文计算	实验结果 ^[9]	本文计算	本文计算	实验结果 ^[1]	本文计算	本文计算
0	15 199.125 7	4.361 155 4	4.312 169 0	21 991.050 2	4.232 358 26	4.283974	29 298.610 0	4.359 503 024
1	16 505.611 7	4.258 763 2	4.207 890 3	23 180.488 7	4.107 247 61	4.161859	31 028.240 9	4.113 045 481
2	17 773.520 4	4.145 794 0	4.102 692 6	24 335.064 8	3.980 333 06		32 605.303 7	4.030 015 335
3	19 000.790 7	4.051 406 0	3.993 704	25 433.103 8	3.852 906 08		34 005.413 0	3.990 561 566
4	20 179.268 4	3.945 937 5		26 482.085 7	3.721 740 99		35 315.806 4	3.865 880 145
5	21 317.803 7	3.834 094 3		27 473.186 6	3.598 366 21		36 568.868 2	3.732 694 993
6	22 411.039 9	3.720 451 5		28 411.201 6	3.452 792 65		37 699.033 8	3.508 911 706
7	23 458.685 0	3.599 285 4		29 302.384 6	3.308 880 16		38 441.233 6	2.522 787 505
8	24 455.583 3	3.478 368 3		30 142.598 9	3.178 537 97		38 820.328 9	2.131 608 159
9	25 396.335 8	3.341 478 2		30 931.198 7	3.050 961 27		39 041.488 1	1.512 120 453
10	26 277.305 3	3.178 842 2		31 681.993 7	2.948 059 54			
11	27 089.329 9	2.993 033 6		32 407.013 2	2.840 956 67			
12	27 817.492 2	2.773 966 5		33 091.782 9	2.713 992 82			
13	28 445.414 1	2.504 087 1		33 737.148 6	2.595 702 11			
14	28 954.638 5	2.164 165 0		34 335.841 7	2.440 060 12			
15	29 328.946 6	1.755 744 3		34 880.551 9	2.266 179 96			
16	29 568.671 8	1.244 080 9		35 352.945 4	2.003 373 59			

表 4 CaH 分子 $1^2\Delta, D^2\Sigma^+, D'^2\Sigma^+$ 和 $1^2\Pi$ 态的分子常数 $G(v)$ 和 B_v Tab. 4 The molecular constants $G(v)$ and B_v of the $1^2\Delta, D^2\Sigma^+, D'^2\Sigma^+$ and $1^2\Pi$ states of CaH molecule

v	$1^2\Delta$		$D^2\Sigma^+$		$D'^2\Sigma^+$		$1^2\Pi$	
	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}
0	60 228.030 5	4.068 351 166 8	23 658.939 1	2.848 967 61	20 369.877 8	4.070 802 36	36 951.209 5	2.406 008 63
1	61 408.366 3	3.965 129 339 5	24 973.641 9	2.970 913 84	21 538.040 3	3.962 501 46	37 378.954 3	2.281 404 67
2	62 546.398 1	3.866 671 907 6	26 086.578 2	2.940 732 61	22 654.276 9	3.798 452 72	37 772.072 8	2.083 949 68
3	63 650.546 7	3.760 343 312 8	27 101.377 6	2.968 118 07	23 627.190 4	3.526 611 40	38 079.817 4	1.832 762 13
4	64 716.913 5	3.665 780 465 7	28 049.244 3	2.968 133 63	24 510.389 8	3.500 988 24	38 332.128 6	1.634 483 24
5	65 744.596 5	3.563 371 485 2	28 906.299 5	3.093 781 43	25 485.196 4	3.489 652 18		
6	66 737.776 3	3.460 031 118 7	29 674.788 0	3.235 915 11	26 412.017 9	3.361 764 09		
7	67 692.689 1	3.361 347 931 8	30 390.625 9	3.202 554 67	27 326.332 6	3.303 037 07		
8	68 608.431 2	3.253 763 893 4	31 118.813 2	2.954 180 24	28 196.984 9	3.155 776 46		
9	69 485.538 6	3.142 404 433 5	31 840.436 1	2.821 365 74	29 036.252 8	3.073 838 19		
10	70 323.816 3	3.039 903 161 1	32 530.879 1	2.749 647 48	29 837.280 6	2.995 640 09		
11	71 124.461 3	2.936 498 463 0	33 174.244 6	2.664 788 08	30 616.706 3	2.866 719 20		
12	71 884.052 3	2.814 954 978 4	33 769.526 9	2.547 882 66	31 345.795 6	2.744 460 83		
13	72 598.757 1	2.688 019 866 9	34 319.061 2	2.344 845 48	32 025.322 7	2.608 766 61		
14	73 266.495 5	2.550 168 587 2	34 816.196 5	2.122 998 39	32 649.583 1	2.427 887 03		

(续表 4)

v	$1^2\Delta$		$D^2\Sigma^+$		$D'^2\Sigma^+$		$1^2\Pi$	
	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}
15	73 880.094 2	2.398 134 426 0	35 240.633 6	1.866 756 78	33 205.260 9	2.238 405 85		
16	74 433.685 3	2.221 343 976 3	35 565.366 1	1.511 357 01	33 677.446 1	1.993 374 59		
17	74 916.996 1	2.007 358 078 0	35 661.203 2	0.557 172 49	34 054.362 2	1.697 131 86		
18	75 312.560 4	1.713 937 007 5			34 354.417 7	1.557 346 52		
19	75 590.291 8	1.308 273 303 5			34 650.809 2	1.530 834 52		
20					34 933.227 3	1.441 479 03		
21					35 191.485 1	1.279 555 27		
22					35 403.558 4	1.221 784 72		
23					35 636.100 8	1.255 461 66		

Shayesteh 等^[9]报道了 CaH 分子 $X^2\Sigma^+$, $B^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 态的谱带常数, Ram 等^[1]报道了 CaH 分子 $X^2\Sigma^+$ 和 $E^2\Pi$ 态的光谱常数, 从中获得了 $X^2\Sigma^+$, $B^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $E^2\Pi$ 态的惯性转动常数 B_v . 当 $v=0\sim 4$ 时, $X^2\Sigma^+$ 态的 B_v 与实验值的相对误差分别为 0.06%, 0.16%, 0.23%, 0.28% 和 0.15%; 当 $v=0\sim 2$ 时, $B^2\Sigma^+$ 态的 B_v 与实验值的相对误差分别为 0.20%, 2.6% 和 0.62%; 当 $v=0\sim 3$ 时, $A^2\Pi$ 态的 B_v 与实验值的相对误差分别为 1.1%, 1.2%, 1.0% 和 1.4%; 当 $v=0\sim 1$ 时, $E^2\Pi$ 态的 B_v 与实验值的相对误差分别为 1.2% 和 1.3%. 由于尚未找到 CaH 分子其它激发态振动能级和较高振动态的惯性转动常数的实验或理论结果, 因而本文得到的结果无法直接与其进行比较. 但是, 根据上文的比较分析可知, 在 icMRCI+Q+DK+CV 理论水平得到的 PECs 是准确的, 由此计算得到的振动能级及相应的惯性转动常数等分子常数也是可靠的.

4 结 论

本文研究了 CaH 分子低激发态 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B/B'^2\Sigma^+$, $D^2\Sigma^+$, $E^2\Pi$, $1^2\Sigma^+$, $D'^2\Sigma^+$, $C^2\Sigma^+$, $1^2\Pi$ 和 $1^2\Delta$ 的势能函数和电偶极矩. 在已有的高精度理论计算中, 总的来说, 本文计算的 PECs 和光谱常数与实验符合得最好. 本文通过对 $B/B'^2\Sigma^+$ 态与 $D^2\Sigma^+$ 态以及其它低激发态之间复杂的避免交叉相互作用的讨论, 试图解释长期以来实验与理论研究中存在的显著不一致. 由于 CaH 分子的许多更高电子态没有被很好表征, 本文的计算扩展到更高激发态 $1^2\Sigma^+$, $1^2\Pi$ 和 $C^2\Sigma^+$, 并考虑了标量相对论效应. 最后, 本文的理论结果可为 CaH 分子进一步理论和实验研究提供依据.

参考文献:

- [1] Ram R S, Tereszchuk K, Gordon I E, *et al.* Fourier transform emission spectroscopy of the $E^2\Pi-X^2\Sigma^+$ transition of CaH and CaD [J]. *J Mol Spectrosc*, 2011, 551: 13.
- [2] Weck P F, Stancil P C, Kirby K. Theoretical study of the rovibrationally resolved transitions of CaH [J]. *J Chem Phys*, 2003, 118: 22.
- [3] Watanabe K, Yoneyama N, Uchida K, *et al.* Accounting theory and experiment in CaH: laser-induced fluorescence study of new B/B'-X bands in the UV region [J]. *Chem Phys Lett*, 2016, 657: 1.
- [4] Watanabe K, Tani I, Kobayashi K, *et al.* Laser spectroscopic study of the B/B' $^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ (9-0), (10-0), (11-0) and (18-0) bands of CaH [J]. *Chem Phys Lett*, 2018, 710: 11.
- [5] Mulliken R S. A band of unusual structure probable due to a highly unstable calcium hydride molecule [J]. *Phys Rev*, 1925, 25: 509.
- [6] Martin H J. Laser spectroscopic investigations of the red band systems of CaH [J]. *J Mol Spectrosc*, 1984, 108: 66.
- [7] Steimle T C, Gengler J, Chen J H. A study of the $A^2\Pi/B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ band systems of calcium monohydride (CaH) using a supersonic molecular beam source and laser-induced fluorescence detection [J]. *Can J Chem*, 2004, 82: 779.
- [8] Huber K P, Herzberg G. *Molecular spectra and molecular structure IV. Constants of diatomic molecules* [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1978: 690.
- [9] Shayesteh A, Ram R S, Bernath P F. Fourier transform emission spectra of the $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ and

- $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ band systems of CaH [J]. *J Mol Spectrosc*, 2013, 288: 46.
- [10] Honjou N, Takagi M, Makita M, *et al.* Theoretical study of the low-lying electronic states of CaH [J]. *J Phys Soc Jap*, 1981, 50: 2095.
- [11] Leininger T, Jeung G H. *Ab initio* calculation of rovibronic transition spectra of CaH [J]. *J Chem Phys*, 1995, 103: 3942.
- [12] Weck P F, Stancil P C, Kirby K. Theoretical study of the rovibrationally resolved transitions of CaH [J]. *J Chem Phys*, 2003, 118: 9997.
- [13] Shayesteh A, Alavi S F, Rahman M, *et al.* *Ab initio* transition dipole moments and potential energy curves for the low-lying electronic states of CaH [J]. *Chem Phys Lett*, 2017, 667: 345.
- [14] McKemmish L K, Masseron T, Sheppard S, *et al.* MARVEL analysis of the measured high-resolution rovibronic spectra of $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$ [J]. *Astrophys J Suppl S*, 2017, 228: 15.
- [15] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, *et al.* Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package [J/OL]. *WIREs*, 2011, 2: 242[2019-11-19]. <https://doi.org/10.1002/wcms.82>.
- [16] Zhao S T, Li R, Zhang H, *et al.* MRCI+Q calculations on spectroscopic properties of excited states of PbH including spin-orbit coupling [J]. *Chem Phys Lett*, 2017, 671: 92.
- [17] Shi D H, Xing W, Zhang X N, *et al.* Spectroscopic and molecular properties of $X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$, $b^3\Pi$, $d^3\Delta$, $C^1\Sigma^-$, $e^3\Sigma^-$, $D^1\Delta$ and $A^1\Pi$ electronic states of SiH molecule [J]. *Comput Theor Chem*, 2011, 969: 17.
- [18] Mestdagh J M, de Pujo P, Soep B, *et al.* *Ab-initio* calculation of the ground and excited states of MgH using a pseudopotential approach [J]. *Chem Phys Lett*, 2009, 471: 22.
- [19] Xing W, Shi D H, Sun J F, *et al.* MRCI study of the spectroscopic parameters and transition properties of the 36 low-lying electronic states of the B_2 molecule [J]. *Spectrochim Acta A*, 2017, 185: 349.
- [20] Wang X X, Shi D H, Sun J F, *et al.* Accurate spectroscopic properties of 19 low-lying states of PCI radical including the electronic transition properties [J]. *Spectrochim Acta A*, 2015, 136: 1316.
- [21] Merabti K E, Azizi S, Linguerrri R, *et al.* Electronic and vibrational spectroscopy of CsS [J]. *J Phys Chem A*, 2018, 122: 5354.
- [22] Liu X T, Shi D D, Shan S M, *et al.* Configuration interaction study on the AlBr molecule including spin-orbit coupling [J]. *J Phys Chem A*, 2016, 120: 8786.
- [23] Wu D L, Tan B, Wen Y F, *et al.* *Ab initio* MRCI+Q calculations on the low-lying excited states of the MgBr radical including spin-orbit coupling [J]. *Spectrochim Acta A*, 2016, 161: 101.
- [24] Li R, Wei C L, Sun Q X, *et al.* *Ab initio* MRCI+Q study on low-lying states of CS including spin-orbit coupling [J]. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 2373.
- [25] Le Roy R J. LEVEL: a computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound levels [J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 2017, 186: 167.
- [26] Holka F, Urban M. The dipole moment and molecular properties of CaH: a theoretical study [J]. *Chem Phys Lett*, 2006, 426: 252.
- [27] Kerkinis I S K, Mavridis A. A theoretical study of calcium monohydride, CaH: low-lying states and their permanent electric dipole moments [J]. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 371.
- [28] Guitou M, Spielfiedel A, Feautrier N. Accurate potential energy functions and non-adiabatic couplings in the Mg + H system [J]. *Chem Phys Lett*, 2010, 488: 145.
- [29] Yin S, Yuan X, Liu Y, *et al.* Spin-orbit in low-lying electronic states of mercury hydride [J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 2019, 229: 120.
- [30] 张学富, 吕兵, 宋晓书, 等. BeH 分子基态振动能级与光谱常数的理论研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 533.

引用本文格式:

中文: 万冲, 宋晓书, 吕兵, 等. CaH 分子低激发态的势能曲线和光谱性质[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2020, 57: 315.

英文: Wan C, Song X S, Lü B, *et al.* Potential energy curves and spectroscopic properties of the low-lying states of CaH molecule [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2020, 57: 315.