

## ScH محاسبات آغازین روی حالت‌های پایه و برانگیخته الکترونی مولکول

زینب بیگلری

دانشگاه لرستان

(تاریخ دریافت: 1397/8/24 تاریخ پذیرش: 1398/7/18)

منحنی‌های انرژی پتانسیل و گشتاورهای دوقطبی آغازین، برای 14 حالت الکترونی یکتایی مولکول اسکاندیم هیدرید، ScH، با استفاده از روش محاسباتی برهمکنش آرایشی چندمرجعی (MRCI)، با مجموعه پایه و فضای فعال بزرگ محاسبه شده‌اند. این حالت‌ها شامل حالت پایه،  $X^1\Sigma^+$  و حالت‌های برانگیخته یکتایی  $A^1\Delta$ ،  $B^1\Pi$ ،  $C^1\Sigma^+$ ،  $D^1\Pi$ ،  $E^1\Delta$ ،  $F^1\Sigma^-$ ،  $G^1\Pi$ ،  $3^1\Delta$ ،  $2^1\Sigma^-$ ،  $4^1\Pi$ ،  $4^1\Delta$  و  $5^1\Pi$  می‌باشند. محاسبات برای 50 فاصله بین هسته‌ای انجام و انرژی‌های پتانسیل، گشتاورهای دوقطبی و گشتاورهای دوقطبی جهشی از 1/0 تا 20/0 آنگستروم محاسبه شده‌اند. به منظور محاسبه ضرایب  $A$  اینشتین و ثابت‌های طیف‌سنجی، مقادیر انرژی پتانسیل و گشتاورهای دوقطبی جهشی حالت‌های پایه و برانگیخته یکتایی وارد برنامه LEVEL شدند. ضرایب  $A$  اینشتین، ضرایب فرانک-کاندون و متوسط طول عمر ترازهای ارتعاشی حالت‌های برانگیخته الکترونی برای نوارهای جهشی  $B^1\Pi-X^1\Sigma^+$ ،  $C^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ ،  $D^1\Pi-X^1\Sigma^+$  و  $G^1\Pi-X^1\Sigma^+$  مولکول ScH محاسبه شدند. طول عمر تراز ارتعاشی  $v=0$  حالت الکترونی  $B^1\Pi$  90  $\mu s$  و طول عمر تراز  $v'=0$  حالت  $C^1\Sigma^+$  137 ns به دست آمد. ثابت‌های طیف‌سنجی حالت‌های مقید تعیین شدند که در توافق مناسبی با گزارش‌های تجربی هستند.

کلید واژه: آغازین، منحنی انرژی پتانسیل، حالت‌های برانگیخته، MRCI، ScH

### مقدمه

چندین مطالعه نظری بر روی این مولکول به منظور تعیین حالت‌های الکترونی آن با روش‌های مختلف محاسباتی انجام شده است [15-27]. در 1974، به منظور تعیین ترم طیفی حالت پایه، محاسبات هارتری-فوک، روی هشت حالت الکترونی انجام و ترم طیفی حالت پایه  $\Delta^3$  پیش‌بینی شد [15]. در 1982، بررسی نظری هیدریدهای فلزی عناصر واسطه ردیف اول انجام و ترم طیفی حالت پایه ScH به طور صحیح  $\Sigma^+$  تعیین شد که  $2420 \text{ cm}^{-1}$  پایین‌تر از  $\Delta^3$  قرار داشت [18]. منحنی‌های انرژی پتانسیل حالت‌های یکتایی و سه‌تایی مربوط به اولین مجانب تفکیک توسط آنگلادا بررسی و اختلاف انرژی  $\Delta^3-X^1\Sigma^+$  برابر  $2660 \text{ cm}^{-1}$  تعیین شد [19-20]. مجدداً در 2015، منحنی‌های انرژی پتانسیل شش حالت الکترونی مرتبط با اولین مجانب تفکیک ScH، توسط لودی و همکارانش با استفاده از روش برهمکنش آرایشی چند مرجعی مطالعه و گزارش شد [27].

به منظور کمک و پشتیبانی از تحقیقات تجربی روی طیف‌سنجی این مولکول در آینده، داشتن اطلاعات کافی و بیشتر در باره منحنی‌های انرژی پتانسیل و حالت‌های برانگیخته آن ضروری است. در این پژوهش، منحنی‌های انرژی پتانسیل و گشتاور دوقطبی برای 14 حالت الکترونی یکتایی که فقط هشت حالت آنها به طور تجربی شناسایی شده است؛ با استفاده از برنامه اورکا و روش MRCI انجام و نتایج به دست‌آمده، با نتایج تجربی و محاسباتی گزارش شده قبلی مقایسه شد. همچنین در این کار، گشتاورهای دوقطبی جهشی بین حالت‌های الکترونی مجاز برای اولین بار محاسبه و گزارش شده‌اند. نتایج این محاسبات آغازین (*ab initio*)، برای تعیین ضرایب  $A$  اینشتین و محاسبه طول عمر حالت‌های برانگیخته الکترونی استفاده شده است.

### روش محاسبات

محاسبات با استفاده از برنامه اورکا [28] (ORCA 2.9.0) و مجموعه پایه augmented correlation- (aug-cc-pVQZ) (consistent polarized valence quadruple zeta) برای هر دو اتم

مطالعه و بررسی طیف الکترونی هیدرید فلزات واسطه دواتمی، اطلاعات مهمی را درباره نقش الکترونی‌های  $d$  در تشکیل پیوندهای شیمیایی [1]، پیوند فلز-هیدروژن در شیمی معدنی [2]، شیمی سطح و جذب شیمیایی اتم هیدروژن روی سطوح کاتالیست‌های فلزی [3 و 4] می‌دهد. همچنین مولکول‌های حاوی فلز واسطه، ترکیب‌های مهمی در اختر فیزیک هستند. برای مثال، FeH و TiH در طیف ستاره‌های نوع M، NiH و CrH در طیف لکه‌های خورشیدی شناسایی شده‌اند [5-9]. اسکاندیم هیدرید، ScH، ساده‌ترین مولکول حاوی فلز واسطه است؛ بنابراین، در بسیاری از مطالعات تجربی [10-14] و نظری [15-27] برای درک نقش اوربیتال‌های  $d$  استفاده می‌شود. اولین طیف جنبی تجربی از ScH در 1973 توسط اسمیت ثبت شد [10]. او تعدادی نوار پیچیده را در ناحیه مری طیف ( $17700-18300 \text{ cm}^{-1}$ ) مشاهده کرد. او نه تنها نتوانست طیف را تجزیه و تفسیر کند، بلکه یک جمله طیفی سه‌تایی را برای حالت پایه گزارش داد. برنارد در 1977، طیف ScH و ScD را ثبت و برخی نوارهای اضافی را در ناحیه زیرقرمز نزدیک مشاهده کرد [11]. این نوارها به علت همپوشانی خطوط، تفکیک ضعیف و اختلال، شناسایی نشدند. در 1992، انرژی تفکیک پیوند این مولکول  $17700 \pm 1400 \text{ cm}^{-1}$  تعیین شد [12]. این تحقیقات در سال‌های 1996 و 1997 با ثبت طیف نشری ScH و ScD به‌وسیله طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فریه در ناحیه  $26000-3500 \text{ cm}^{-1}$  توسط رام و برنت دنبال شد [13 و 14]. آنها فقط جهش‌های بین حالت‌های یکتایی را مشاهده کردند. چندین نوار از ScH و ScD در ناحیه  $21000-4000 \text{ cm}^{-1}$  گزارش شد و سه جهش  $B^1\Pi-X^1\Sigma^+$ ،  $C^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$  و  $G^1\Pi-X^1\Sigma^+$  را شناسایی کردند. همچنین آنها حالت  $X^1\Sigma^+$  را به عنوان حالت پایه و چهار حالت الکترونی یکتایی جدید  $A^1\Delta$ ،  $D^1\Pi$ ،  $E^1\Delta$  و  $F^1\Sigma^-$  را زیر  $21000 \text{ cm}^{-1}$  شناسایی کردند.

جدول 1. برخی از ترازهای انرژی ( $\text{cm}^{-1}$ ) تجربی اتم Sc و حالت‌های مولکولی یکتایی ScH

n	Config.	Term	Exp. E	Molecular terms	Calc. E	$\Delta E$
1	$3d^1 4s^2$	$^2D$	0.0	$^1\Sigma^+, ^1\Pi, ^1\Delta$	0.0	0.0
3	$3d^2 4s^1$	$^2F$	14926.0	$^1\Sigma^-, ^1\Pi, ^1\Delta$	14190	-736
6	$3d^1 4s^1 4p^1$	$^2D^o$	16022.7	$^1\Sigma^-, ^1\Pi, ^1\Delta$	15659	-363
7	$3d^2 4s^1$	$^2D$	16916.7	$^1\Sigma^+, ^1\Pi, ^1\Delta$	17691	+774
10	$4s^2 4p^1$	$^2P^o$	18711.0	$^1\Sigma^+, ^1\Pi$	18867	+156

مجانِب تفکیک از برهمکنش  $^1\Sigma^-, ^1\Pi, ^1\Delta$  Sc ( $^2F$ ) + H ( $^2S$ )  $\rightarrow$  که  $14190\text{cm}^{-1}$  بالاتر از مجانب حالت پایه قرار می‌گیرد، بدست می‌آید. سه حالت یکتایی دیگر حاصل برهمکنش  $^1\Sigma^-, ^1\Pi, ^1\Delta$  Sc ( $^2D^o$ ) + H ( $^2S$ )  $\rightarrow$  هستند که  $15650\text{cm}^{-1}$  بالاتر از مجانب تفکیک قرار می‌گیرد. حالت‌های الکترونی یکتایی مرتبط با مجانب هفتم شامل  $^1\Sigma^+, ^1\Pi, ^1\Delta$  Sc ( $^2D$ ) + H ( $^2S$ )  $\rightarrow$  هستند و  $17685\text{cm}^{-1}$  با حالت پایه اختلاف دارند. دو حالت الکترونی یکتایی دیگر  $^1\Sigma^+, ^1\Pi$  Sc ( $^2P$ ) + H ( $^2S$ )  $\rightarrow$  با انرژی  $18870\text{cm}^{-1}$  بالاتر از مجانب پایه قرار دارند. اختلاف انرژی هر یک از این مجانب‌های تفکیک با مقدار تجربی [31] به ترتیب،  $-736, -363, +774$  و  $+156$  است. علامت منفی نشان می‌دهد که مقدار محاسباتی کمتر از مقدار تجربی است.

در این کار انرژی‌های پتانسیل آغازین 14 حالت الکترونی یکتایی شامل  $^3\Delta, ^1G, ^1F, ^1E, ^1D, ^1C, ^1B, ^1A, ^1X, ^1\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^1\Pi, ^1\Delta, ^1\Delta, ^1\Pi, ^1\Sigma^+, ^1\Pi, ^1\Sigma^+$  با استفاده از روش MRCISD تعیین شدند. منحنی‌های انرژی پتانسیل هشت حالت یکتایی که به طور تجربی توسط رام و برنت [14] شناسایی شده‌اند، در شکل 1 و منحنی انرژی پتانسیل برای دیگر حالت‌های الکترونی یکتایی که تاکنون شناسایی نشده‌اند، در شکل 2 رسم شده است. گشتاورهای دوقطبی به دست آمده برای حالت‌های پایه و برانگیخته یکتایی در شکل‌های 3 تا 5 رسم شده‌اند. به منظور تعیین انرژی ترازهای ارتعاشی و فاصله بین هسته‌ای تعادلی ( $r_e$ )، مقادیر محاسبه شده انرژی پتانسیل و گشتاورهای دوقطبی وارد برنامه LEVEL شدند. انرژی همه ترازهای ارتعاشی حالت‌های مقید، در جدول 2 گزارش شده است. بالاترین تراز ارتعاشی حالت پایه  $v = 18$  به دست آمده است. در این کار انرژی نقطه صفر، برابر  $786/1\text{cm}^{-1}$  بدست آمد در حالیکه لودی مقدار  $799/6\text{cm}^{-1}$  را گزارش کرده‌است [28] و اختلاف بین این دو مقدار محاسباتی،  $13/5\text{cm}^{-1}$  است.

همچنین، مقدار  $T_0$  برای حالت  $A^1\Delta$  برابر  $3928/1-786/1\text{cm}^{-1}$  (0/3142) و برای حالت  $B^1\Pi$  برابر با  $5580/9-786/1\text{cm}^{-1}$  (4794/8) بدست آمد. مقدار تجربی این دو کمیت به ترتیب  $4185/4$  و  $5404/2\text{cm}^{-1}$  گزارش شده است [14]. لیست کاملی از مقادیر  $T_v$  در جدول 3 ارائه و با مقادیر تجربی موجود [14] مقایسه شده است.

انرژی‌های ارتعاشی محاسبه‌شده ترازهای  $v = 0-3$  با عبارت انرژی دانهام برازش و فرکانس‌های ارتعاشی هماهنگ  $\omega_e$  و ثابت‌های

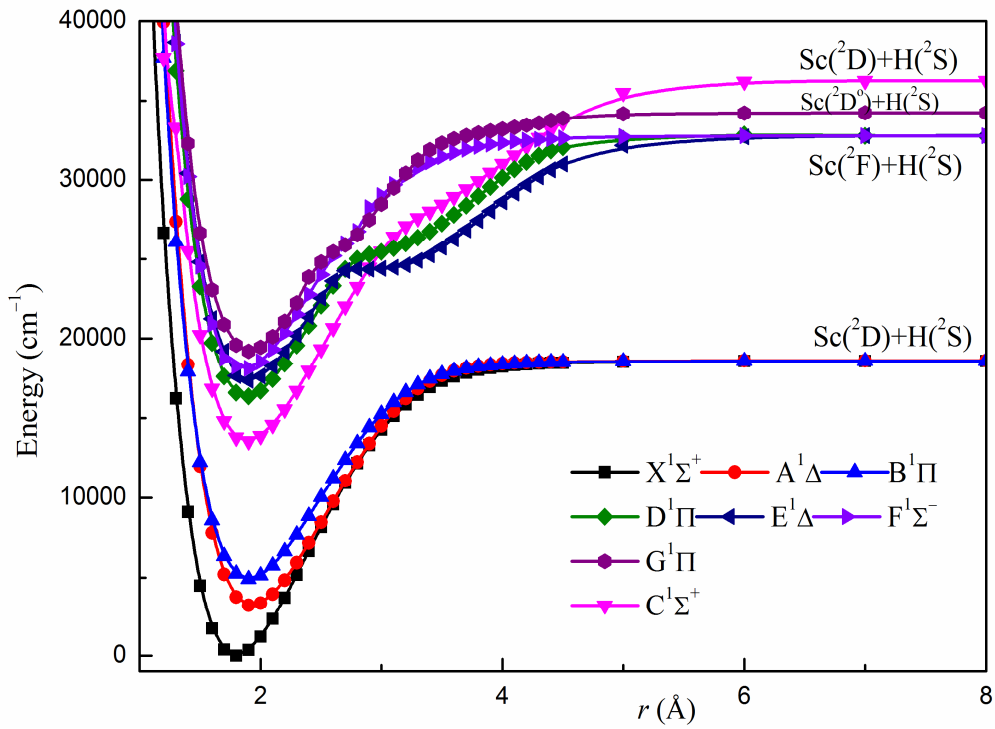
اسکاندیم و هیدروژن انجام شده است. گروه نقطه‌ای  $C_{2v}$  برای مولکول خطی ScH استفاده شد. محاسبات طی سه مرحله انجام شد [29]. ابتدا محاسبات RHF (restricted Hartree-Fock) برای 50 فاصله بین هسته‌ای از 1/0 تا 20/0 آنگستروم انجام و 265 اوربیتال مولکولی تولید شد. سپس محاسبات CASSCF (complete active space self-consistent field) انجام و در این مرحله از اوربیتال‌های تولید شده مرحله قبل استفاده شد. محاسبات با چهار الکترون و 10 اوربیتال فعال CAS(4,10) انجام گرفت. تقسیم‌بندی اوربیتال‌ها به صورت، نه اوربیتال مغزه شامل  $1s2s2p3s3p$  مربوط به اتم اسکاندیم که در همه توابع حالت آرایشی، به صورت پر شده هستند، 10 اوربیتال فعال شامل پنج اوربیتال مولکولی با تقارن  $a_1$ ، دو تا  $b_1$ ، دو تا  $b_2$  و یک  $a_2$  مربوط به  $4s, 4p$  و  $3d$  از اتم Sc و  $1s$  از اتم H هستند. انرژی کل CASSCF در  $1/8$  آنگستروم برابر با  $E_h -760/2451$  و برای حالت پایه  $X^1\Sigma^+$  برابر با  $E_h -760/3191$  است.

در مرحله پایانی، محاسبات MRCISD (multi-reference configuration interaction with single and double excitations) برای این حالت‌ها انجام شد. در این مرحله، اوربیتال‌های مولکولی که انرژی آنها بیش از  $E_h 10/0$  است؛ یعنی 66 اوربیتال مولکولی پایانی به عنوان اوربیتال‌های منجمد شده خارجی در نظر گرفته شدند که در محاسبات CI شرکت داده نمی‌شوند. انرژی حالت پایه در این مرحله در  $1/8$  آنگستروم، برابر با  $E_h -760/3643$  تعیین شد. به منظور تعیین ثابت‌های طیف‌سنجی، ضرایب فرانک-کاندون، ضرایب  $A$  اینشتین و محاسبه طول عمر حالت‌های برانگیخته؛ گشتاورهای دوقطبی، گشتاور دوقطبی جهشی و مقادیر انرژی پتانسیل در برنامه LEVEL استفاده شدند [30].

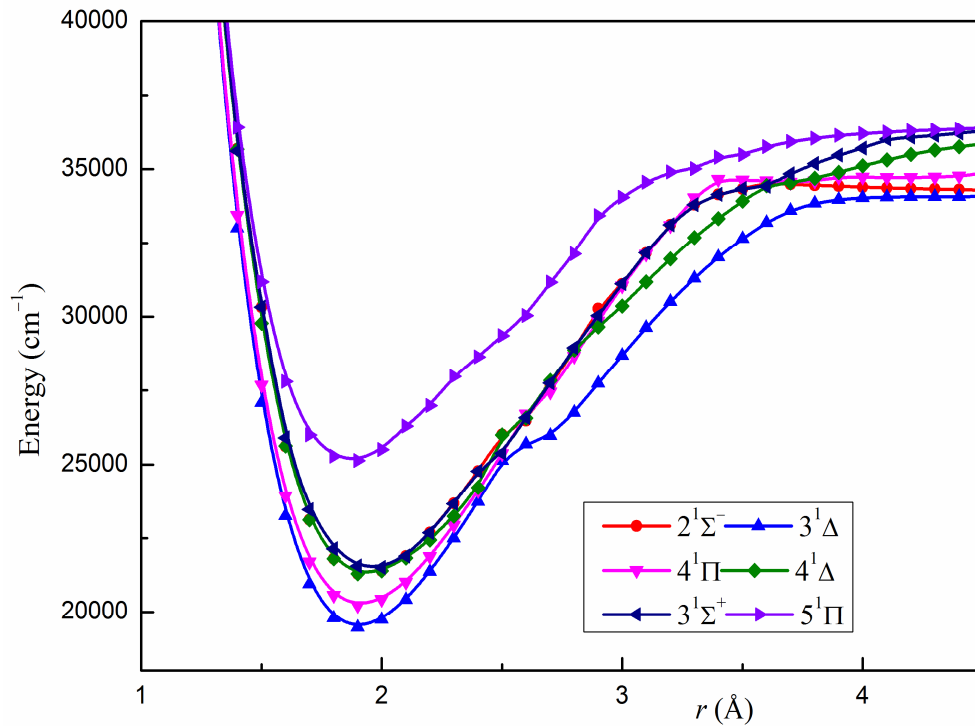
## نتایج و بحث

### منحنی‌های انرژی پتانسیل و گشتاورهای دوقطبی

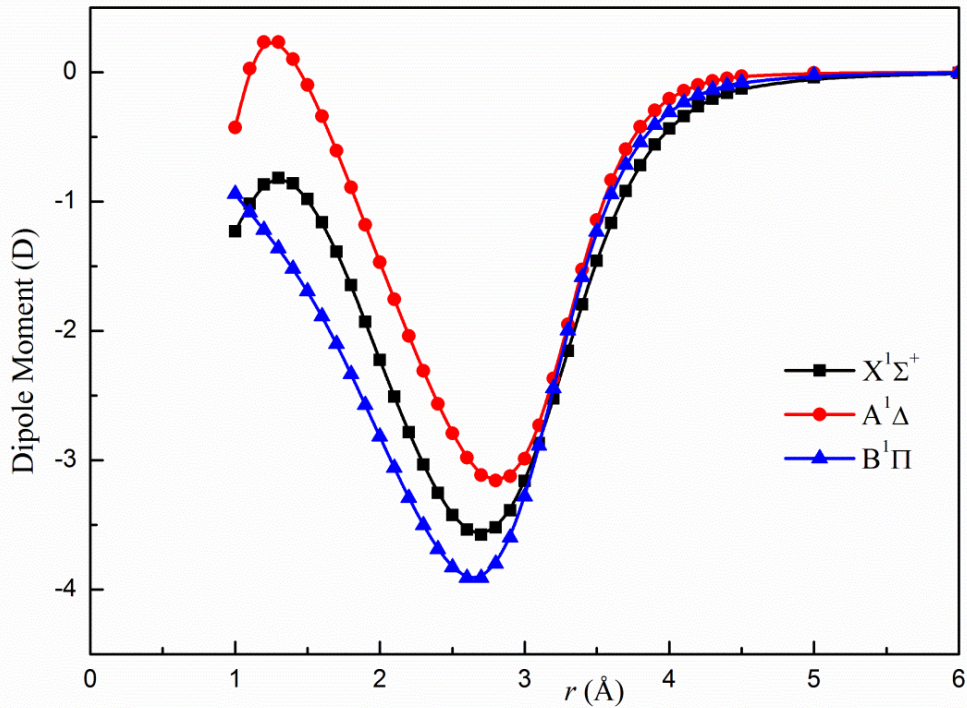
ترازهای انرژی حالت پایه و چهار حالت برانگیخته اتم Sc با انرژی نزدیک به  $20000\text{cm}^{-1}$  و حالت‌های الکترونی مولکولی یکتایی برای ScH که از برهمکنش اتم Sc در حالت‌های مختلف اتمی با حالت پایه  $^2S$  اتم هیدروژن حاصل می‌شود، در جدول 1 نمایش داده شده است. توابع موج و جملات طیفی مولکولی یکتایی اولین مجانب تفکیک از برهمکنش  $^1\Sigma^+, ^1\Pi, ^1\Delta$  Sc ( $^2D$ ) + H ( $^2S$ )  $\rightarrow$  و سه حالت یکتایی مرتبط با سومین



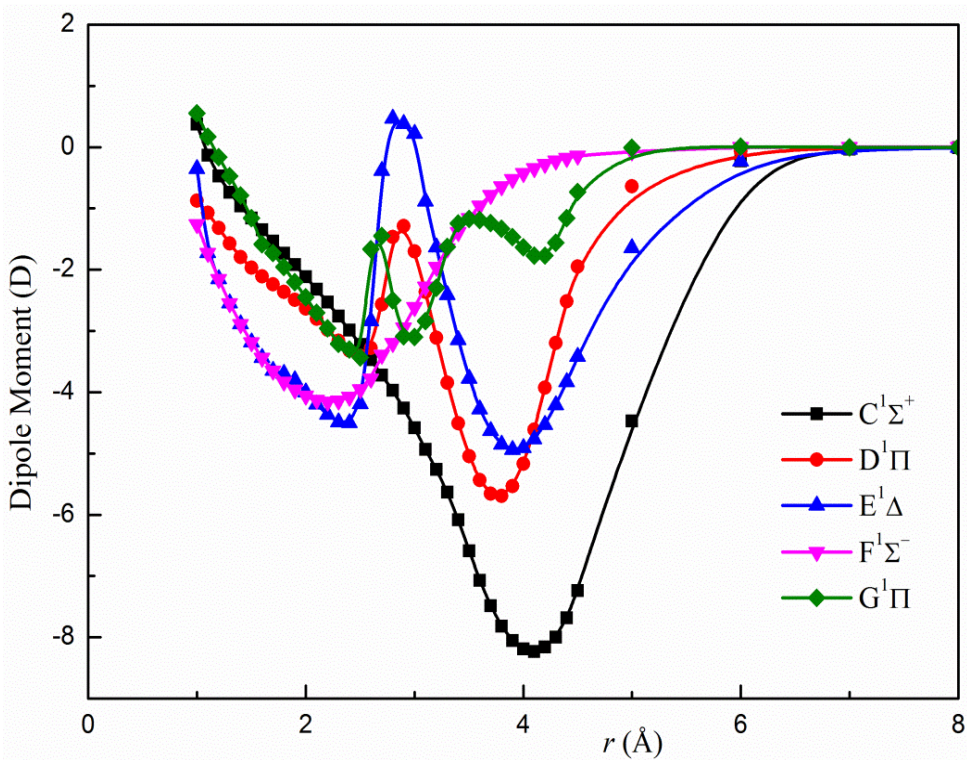
شکل 1. منحنی انرژی پتانسیل حالت پایه و 7 حالت برانگیخته یکتایی ScH.



شکل 2. منحنی انرژی پتانسیل 6 حالت برانگیخته یکتایی ScH.

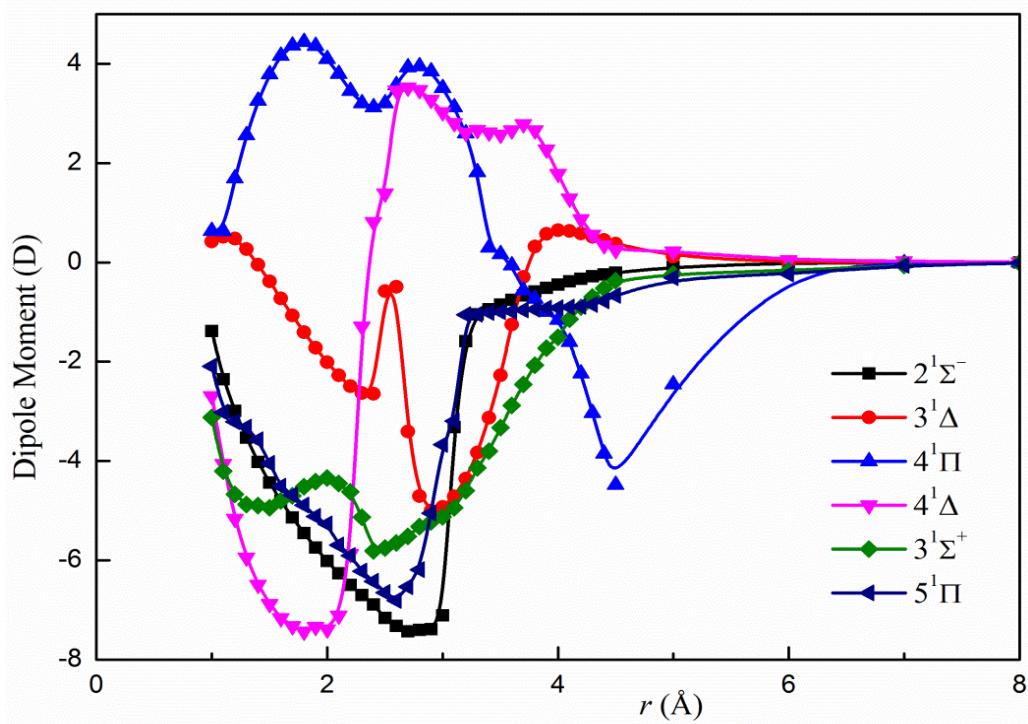


شکل 3. گذناتور دوقطبی سه حالت یکتایی مربوط به اولین مجانب.

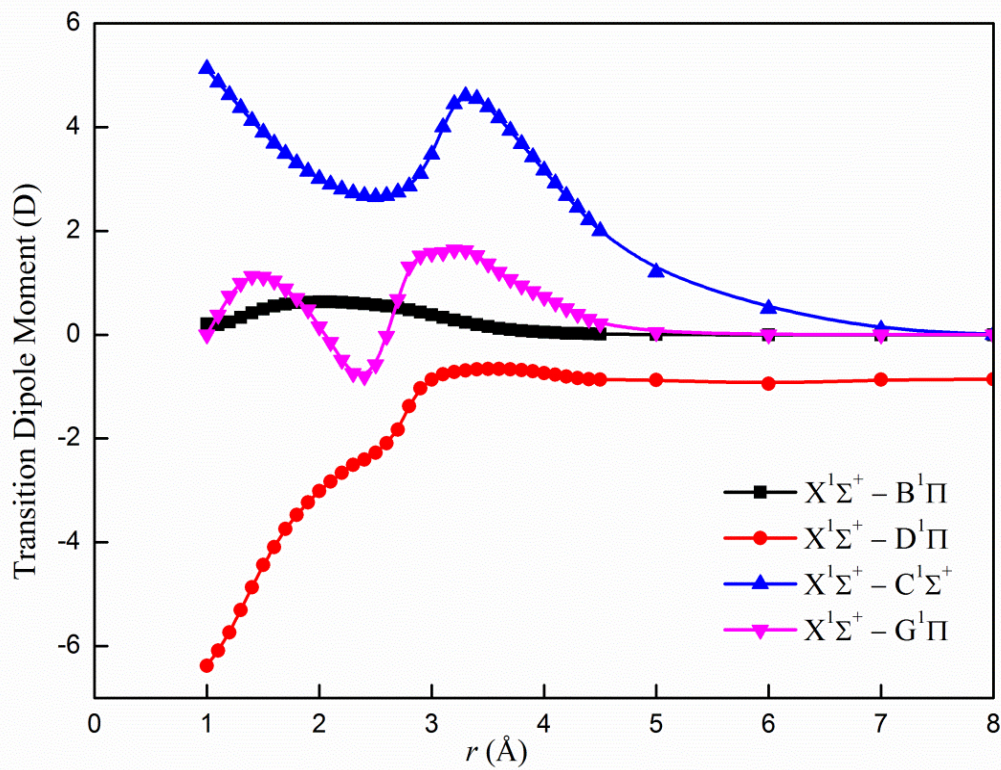


شکل 4. گذناتور دوقطبی حالت‌های برانگیخته یکتایی که به طور تجربی شناسایی شده اند.





شکل 5. گذناتور دوقطبی مربوط به دیگر حالت‌های برانگیخته یکتایی.



شکل 6. منحنی‌های گذناتور دوقطبی جهشی بین حالت‌های یکتایی ScH.

جدول 2. انرژی ترازهای ارتعاشی ( $\text{cm}^{-1}$ ) حالت‌های الکترونی یکتابی ScH

v	$X^1\Sigma^+$	$A^1\Delta$	$B^1\Pi$	$C^1\Sigma^+$	$D^1\Pi$	$E^1\Delta$	$F^1\Sigma^-$	$G^1\Pi$	$2^1\Sigma^-$	$3^1\Delta$	$4^1\Pi$	$4^1\Delta$	$3^1\Sigma^+$	$5^1\Pi$
0	786.1	3928.1	5580.9	14271.3	17075.4	18067.8	18769.0	19920.1	21942.2	20174.6	20893.6	21921.1	22112.4	25786.1
1	2312.6	5299.2	6908.8	15627.4	18448.8	19457.8	20095.0	21312.5	23239.1	21550.0	22205.5	23131.9	23383.8	27081.1
2	3777.5	6630.5	8195.0	16943.9	19777.1	20783.5	21439.6	22662.5	24497.6	22879.1	23483.0	24313.8	24621.7	28252.8
3	5196.1	7919.8	9437.3	18223.7	21060.1	22017.5	22761.1	23986.1	25714.9	24163.7	24729.6	25532.6	25763.3	29336.9
4	6566.9	9166.3	10634.9	19467.8	22295.6	23175.7	24013.3	25208.6	26843.1	25382.0	25942.7	26750.2	26822.0	30298.1
5	7887.9	10369.8	11784.5	20675.7	23476.8	24209.1	25194.6	26146.1	27853.4	26364.9	27105.4	27810.1	27932.4	31292.1
6	9159.6	11527.8	12882.2	21845.6	24573.5	24684.7	26277.8	27015.7	28934.2	27191.3	28170.7	28849.1	29008.3	32279.9
7	10380.9	12635.8	13921.1	22974.0	25458.0	25160.5	27256.9	27909.7	30011.6	28146.4	29186.5	29865.4	30036.8	33256.2
8	11548.3	13692.4	14897.5	24054.4	26022.2	25643.3	28259.8	28826.5	31021.8	29043.8	30238.1	30722.9	31036.9	34171.3
9	12658.9	14703.4	15804.7	25088.5	26615.7	26189.7	29257.3	29709.2	31984.9	29925.2	31236.8	31585.8	31987.9	34919.0
10	13707.9	15656.4	16630.3	26070.2	27200.0	26740.2	30095.9	30571.3	32872.3	30773.3	32200.2	32406.6	32908.3	35472.9
11	14687.2	16528.2	17360.0	26969.3	27796.5	27298.6	30841.1	31394.0	33745.4	31581.5	33129.1	33181.7	33754.7	35930.5
12	15591.8	17304.0	17951.4	27768.1	28394.9	27859.9	31486.4	32144.5	34404.6	32346.4	34000.6	33908.6	34438.9	36276.4
13	16416.8	17948.8	18367.5	28448.0	28989.7	28417.6	32016.3	32761.2		33058.5		34551.9	34929.1	36473.6
14	17144.1	18402.4		29093.6	29575.5	28968.1	32408.7	33208.8		33693.4		35021.4	35458.6	36658.3
15	17755.4			29716.2	30153.6	29508.7	32661.5	33561.5		34103.3		35435.8	35930.0	36854.7
16	18215.1			30324.8	30714.1	30034.0		33890.0		34190.5		35803.0	36291.4	37038.5
17	18489.6			30919.8	31252.6	30540.7		34165.1		34239.6		36087.0	36540.1	37211.4
18	18581.0			31500.9	31753.3	31023.9				34246.1		36264.4	36787.5	37366.5
19				32070.6	32192.4	31477.8						36303.8	36997.2	37451.5
20				32626.3	32529.1	31891.7							37184.0	
21				33167.7	32738.9	32247.7							37347.8	
22				33690.8		32528.9							37446.1	
23				34190.1		32715.1							37456.9	
24				34664.1										
25				35116.0										
26				35544.2										
27				35937.0										
28				35937.0										

جدول 3. مقادیر محاسبه شده و تجربی [14]  $T_v$  (cm<sup>-1</sup>) حالت‌های الکترونی بکتایی ScH

	X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	A <sup>1</sup> Δ	B <sup>1</sup> Π	C <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	D <sup>1</sup> Π	E <sup>1</sup> Δ	F <sup>1</sup> Σ <sup>-</sup>	G <sup>1</sup> Π
v = 0	0.0	3142.0	4794.8	13485.2	16289.3	17281.7	17982.9	19134.0
Exp.	0.0	4185.4	5404.2	13574.2	16485.6	-	19071.6	20546.9
v = 1	1526.5	4513.1	6122.7	14841.2	17662.6	18671.6	19308.9	20526.3
Exp.	1546.9	-	6767.2	14942.7	16845.6	-	-	-
v = 2	2991.3	5844.3	7408.8	16157.8	18991.0	19997.3	20653.4	21876.4
Exp.	-	-	8083.3	-	-	-	-	-

جدول 4. ثابت‌های طیفسنجی مولکول ScH و مقایسه با نتایج تجربی و نظری قبلی

State	Ref.	T <sub>e</sub>	D <sub>e</sub>	ω <sub>e</sub>	ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub>	B <sub>e</sub>	α <sub>e</sub>	r <sub>e</sub> (Å)
X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	This work	0.0	18587.6	1558.0	26.97	5.302	0.127	1.796
	Exp. [13]	0.0	-	1597.0	-	5.425	0.125	1.775
	Ref. [28]	0.0	18868.0	1587.0	-	-	-	1.767
	Ref. [21]	0.0	18551.1	1621.0	27.2	5.3	0.14	1.804
A <sup>1</sup> Δ	This work	3227.7	15377.4	1412.4	20.25	4.605	0.105	1.927
	Ref. [28]	3914.0	-	1428.0	-	-	-	1.900
	Ref. [21]	6600.0	-	1479.0	23.2	4.5	0.11	1.947
B <sup>1</sup> Π	This work	4900.7	13689.7	1371.0	21.39	4.722	0.119	1.903
	Exp. [13]	-	-	1410.1	23.51	4.988	0.146	1.852
	Ref. [28]	5856	-	1380.0	-	-	-	1.879
	Ref. [21]	8400	-	1418.0	20.5	4.6	0.13	1.926
C <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	This work	13574.0	22698.2	1393.7	19.1	4.808	0.114	1.886
	Exp. [13]	-	-	-	-	4.890	0.196	1.869
	Ref. [21]	-	-	1396	27.8	4.80	0.140	1.889
D <sup>1</sup> Π	This work	16370.8	16406.9	1418.6	22.60	4.818	0.122	1.884
E <sup>1</sup> Δ	This work	17345.5	15429.7	1472.44	38.97	4.839	0.169	1.880
F <sup>1</sup> Σ <sup>-</sup>	This work	18121.5	14663.9	1335.16	1.115	4.803	0.119	1.887
G <sup>1</sup> Π	This work	19209.8	15032.9	1424.16	17.21	4.708	0.103	1.906
2 <sup>1</sup> Σ <sup>-</sup>	This work	21276.9	12959.4	1337.05	19.87	4.586	0.111	1.931
3 <sup>1</sup> Δ	This work	19469.5	14776.8	1420.52	22.71	4.747	0.119	1.898
4 <sup>1</sup> Π	This work	20222.5	16056.2	1343.89	16.31	4.703	0.118	1.907
4 <sup>1</sup> Δ	This work	21279.8	15026.6	1195.87	2.00	4.591	0.176	1.930
3 <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	This work	21478.6	15978.5	1346.68	32.43	4.447	0.056	1.961
5 <sup>1</sup> Π	This work	25120.0	12337.4	1371.04	21.39	4.839	0.160	1.880

جدول 6. ضرایب فرانک-کوندون برای جهش  $B^1\Pi-X^1\Sigma^+$  مولکول ScH

	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$
$v'' = 0$	0.771	0.186	0.0352	0.00627	0.00114
$v'' = 1$	0.212	0.421	0.259	0.0804	0.0206
$v'' = 2$	0.0168	0.346	0.202	0.260	0.118
$v'' = 3$	0.000313	0.0447	0.420	0.0751	0.222
$v'' = 4$	-	0.00123	0.0817	0.449	0.0153

جدول 7. ضرایب فرانک-کوندون برای جهش  $C^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$  مولکول ScH. اعداد داخل کروشه از [20] Ref.

	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$
$v'' = 0$	0.830 [0.859]	0.145 [0.126]	0.021 [0.014]	0.0027 [0.001]	0.0003
$v'' = 1$	0.161 [0.134]	0.553 [0.603]	0.224 [0.216]	0.0503 [0.041]	0.0091
$v'' = 2$	0.008 [0.007]	0.279 [0.249]	0.359 [0.390]	0.251 [0.265]	0.079
$v'' = 3$	0.00005	0.022	0.358	0.229	0.250
$v'' = 4$	$3.8 \times 10^{-7}$	0.00015	0.0378	0.413	0.142

جدول 8. طول عمرها (ns) برای  $v' = 0, 1, 2, 3$  و وابسته به حالت‌های برانگیخته ScH

States	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$
$B^1\Pi$ ( $\mu s$ )	90	92	95	98
$C^1\Sigma^+$	137	138	139	140
$D^1\Pi$	72	73	74	75
$G^1\Pi$	2084	1365	984	820

MRCISD یکتایی  $B^1\Pi$ ،  $C^1\Sigma^+$ ،  $D^1\Pi$  و  $G^1\Pi$  با حالت پایه  $X^1\Sigma^+$  در سطح با برنامه ORCA محاسبه شد. نتایج به دست آمده در شکل 6 رسم شده است. ضرایب فرانک-کوندون برای انتقالات  $B^1\Pi-X^1\Sigma^+$  و  $C^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$  مولکول ScH در جدول 6 و 7 خلاصه شده است. ضرایب فرانک-کوندون به دست آمده با نتایج گزارش شده توسط انگلادا [20] مقایسه شد که توافق مناسبی را نشان می‌دهند.

#### ضرایب A اینشتین و طول عمرها

ضرایب A اینشتین برای همه جهش‌های ارتعاشی-الکترونی (vibronic) با استفاده از معادلات زیر محاسبه شدند [32]:

ناهماهنگی  $\omega_{pe}$  محاسبه شدند. ثابت‌های چرخشی تعادلی ( $B_e$ ) با استفاده از مقدار  $r_e$  و ثابت‌های برهمکنش چرخشی-ارتعاشی ( $\alpha_e$ ) با استفاده از خروجی‌های برنامه LEVEL محاسبه شدند. مقدار  $\omega_e$  برای حالت پایه ScH  $1558 \text{ cm}^{-1}$  است که فقط  $39 \text{ cm}^{-1}$  کمتر از مقدار تجربی آن است. ثابت‌های طیف‌سنجی برای مولکول ScH با نتایج تجربی و محاسباتی گزارش شده قبلی مقایسه و در جدول 4 نشان داده شده اند. برخی از این نتایج برای اولین بار گزارش می‌شود.

#### گشتاور دوقطبی جهشی

محاسبه دقیق گشتاور جهشی دوقطبی و طول عمرها هدف اصلی این مطالعه است. عناصر ماتریس عملگر گشتاور دوقطبی بین حالت‌های



- Res. 22 (1989) 315.
- 4) P. Walch, Surf. Sci. 143 (1984) 188.
  - 5) R. Yerle, Astron. Astrophys. 73 (1979) 346.
  - 6) B. Lindgren, G. Olofsson, Astron. Astrophys. 84 (1980) 300.
  - 7) P.K. Carroll, P. McCormack, S. O'Connor, Astrophys. J. 208 (1976) .
  - 8) D.L. Lambert, E.A. Mallia, Mon. Not. R. Astr. Soc. Lond. 151 (1971) 437.
  - 9) O. Engvold, H. Wöhl, and J.W. Brault, Astron. Astrophys. Suppl. Ser. 42 (1980) 209.
  - 10) R.E. Smith, Proc. R. Soc. London, Ser. A 332 (1973) 113.
  - 11) A. Bernard, C. Effantin, R. Bacis, Can. J. Phys. 55 (1977) 1654.
  - 12) P.B. Armentrout, L.S. Sunderlin, in Transition Metal Hydrides, Edited by A. Dedieu VCH, New York, 1992.
  - 13) R.S. Ram, P.F. Bernath, J. Chem. Phys. 105 (1996) 2668.
  - 14) R.S. Ram, P.F. Bernath, J. Mol. Spectrosc. 183 (1997) 263.
  - 15) P.R. Scott, W.G. Richards, J. Phys. B 7 (1974) 1679.
  - 16) A.B. Kunz, M.P. Guse, R.J. Blint, J. Phys. B 8 (1975) L358.
  - 17) G. Das, J. Chem. Phys. 74 (1981) 5766.
  - 18) C.W. Bauschlicher, S.P. Walch, J. Chem. Phys. 76 (1982) 4560.
  - 19) J. Anglada, P.J. Bruna, S.D. Peyerimhoff, R.J. Buenker, J. Mol. Struct. 10 (1983) 299.
  - 20) J. Anglada, P.J. Bruna, S.D. Peyerimhoff, Mol. Phys. 66 (1989) 541.
  - 21) G.H. Jeung, J. Koutecký, J. Chem. Phys. 88 (1988) 3747.
  - 22) D.P. Chong, S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher, S.P. Walch, H. Partridge, J. Chem. Phys. 85 (1986) 2850.
  - 23) S. Koseki, Y. Ishihara, D.G. Fedorov, H. Umeda, M.W. Schmidt, M.S. Gordon, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 4707.
  - 24) A. Le, T.C. Steimle, J. Phys. Chem. A 115 (2011) 9370.
  - 25) M. Hubert, J. Olsen, J. Loras, T. Fleig, J. Chem. Phys. 139 (2013) 194106.
  - 26) S. Mukund, S. Bhattacharyya, S.G. Nakhate, J. Quant. Spect. Radiat. Transf. 147 (2014) 274.

$$A_{v' \rightarrow v''} = \frac{16\pi^3 \nu^3}{3h\epsilon_0 c^3} \left| \langle \psi_{v'} | R_e(r) | \psi_{v''} \rangle \right|^2 \quad (1)$$

در این معادله،  $R_e(r)$  گشتاور دوقطبی جهشی و  $\nu$  فرکانس جهشی است و از معادله زیر بدست می‌آید:

$$R_e(r) = \langle \psi'_{el} | \mu | \psi''_{el} \rangle \quad (2)$$

به منظور به دست آوردن متوسط طول عمر یک تراز ارتعاشی از یک اینشتین برای جهش از این  $A$  حالت الکترونی برانگیخته، مجموع ضرایب تراز به همه ترازهای ارتعاشی حالت الکترونی پایین‌تر محاسبه می‌شود:

$$\tau_{v'} = \left( \sum_{v''} A_{v' \rightarrow v''} \right)^{-1} \quad (3)$$

ضرایب  $A$  اینشتین و طول عمرها برای ترازهای ارتعاشی حالت‌های  $G^1\Pi$  و  $D^1\Pi$ ،  $C^1\Sigma^+$ ،  $B^1\Pi$  مولکول ScH محاسبه شدند یعنی رابطه  $\left| \langle \psi_{v'} | R_e(r) | \psi_{v''} \rangle \right|^2 \approx q_{v' \rightarrow v''} |R_e(r)|^2$  (تقریب فرانک-کاندون) استفاده نمی‌شود. زیرا گشتاور دوقطبی جهشی الکترونی برای دامنه وسیعی از فواصل بین هسته‌ای در اختیار است و انتگرال روی  $r$  به طور دقیق با استفاده از برنامه LEVEL [30] محاسبه می‌شود. طول عمر محاسبه شده برای تراز  $v' = 0$  حالت الکترونی  $B^1\Pi$ ،  $90\mu s$  به دست آمده است. این مقادیر برای دیگر حالت‌های ScH به طور مشابه محاسبه شده‌اند. طول عمرها برای  $v' = 0, 1, 2, 3$  حالت‌های برانگیخته در جدول 8 ارائه شده‌اند.

## نتیجه‌گیری

منحنی‌های انرژی پتانسیل و گشتاورهای دوقطبی با استفاده از روش‌های آغازین برای حالت‌های  $D^1\Pi$ ،  $C^1\Sigma^+$ ،  $B^1\Pi$ ،  $A^1\Delta$ ،  $X^1\Sigma^+$ ،  $E^1\Delta$ ،  $F^1\Sigma^-$ ،  $G^1\Pi$ ،  $3^1\Delta$ ،  $2^1\Sigma^-$ ،  $4^1\Delta$ ،  $4^1\Pi$ ،  $3^1\Sigma^+$  و  $5^1\Pi$  مولکول ScH در سطح MRCI با مجموعه پایه و فضای فعال بزرگ با استفاده از برنامه ORCA محاسبه شده‌اند. گشتاورهای دوقطبی و گشتاورهای دوقطبی جهشی به دست آمده برای محاسبه ثابت‌های طیف‌سنجی و طول عمر ترازهای ارتعاشی حالت‌های برانگیخته مورد استفاده قرار گرفتند. مقادیر گشتاورهای دوقطبی جهشی می‌تواند برای محاسبه ضرایب  $A$  اینشتین همه جهش‌های چرخشی-ارتعاشی-الکترونی (rovibronic) مولکول ScH استفاده شوند. نتایج گزارش شده در این کار در توافق مناسبی با نتایج تجربی و نظری قبلی هستند. برخی نتایج به دست آمده در این کار برای اولین بار محاسبه شده‌اند.

## مراجع

- 1) J.F. Harrison, Chem. Rev. 100 (2000) 679.
- 2) T. Fehner, Inorganometallics Plenum Press. New York, 1992
- 3) P.B. Armentrout, J.L. Beauchamp, Acc. Chem.



- Chemical Physics Research Report CP-663, 2007).  
<<http://www.leroy.uwaterloo.ca>>.
- 31) A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, NIST, Atomic Spectra Database-Version 5 2013. <<http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>>.
- 32) P.F. Bernath, Spectra of Atoms and Molecules, (2nd Ed., Oxford University Press, Oxford, 2005), p. 358.
- 27) L. Lodi, S.N. Yurchenko, J. Tennyson, Mol. Phys. 113 (2015) 1998.
- 28) F. Neese, ORCA- An *Ab Initio*, Density Functional and Semiempirical Program Package, Version 2.9.0, University of Bonn, Bonn, Germany, 2012.
- 29) Z. Biglari, A. Shayesteh, A. Maghari, Comput. Theoret. Chem. 1047 (2014) 22.
- 30) R.J. Le Roy, Level 8.0, (University of Waterloo