

# 分子超激发态的理论研究： $F_2$ 分子离子对解离效率谱的标识及强度<sup>\*</sup>

张卫华<sup>1)†</sup> 何春龙<sup>1)‡</sup> 郝玉松<sup>2)</sup> 莫宇翔<sup>2)</sup> 李家明<sup>1)‡</sup>

1) 上海交通大学物理系, 上海市激光制造与材料改性重点实验室, 上海 200030)

2) 清华大学物理系, 原子分子纳米科学教育部重点实验室, 北京 100084)

(2008 年 7 月 12 日收到, 2008 年 8 月 28 日收到修改稿)

在量子数亏损理论框架下, 应用多重散射自洽场方法和含时波包演化法研究了  $F_2$  分子经过超激发态发生离子对解离产生的  $F^-$  离子产生效率谱. 根据我们的计算, 可以给出清楚的标识, 并且对实验谱的相对强度可以给出初步说明.

关键词: 量子数亏损理论, 超激发态, 离子对解离

PACC: 3120H, 3310G, 3380G

## 1. 引 言

“超激发”的概念是 Platzman 提出的<sup>[1,2]</sup>, 起源于辐射物理与化学. 当电离辐射(高能带电粒子、紫外线、X 射线、 $\gamma$  射线)将能量淀积于物质中, 绝大部分能量产生了电离现象. 因此, 测量其能量淀积可以用产生电离的能量来代表. 但是对由分子构成的物质, 如此测量的“电离辐射能量淀积”低估了其能量淀积. 因为虽然其能量淀积大部分产生了电离而还有不可忽视的部分产生了“分子解离现象”. 分子解离所产生的碎片(如自由基)具有非常活跃的化学性能, 因此这部分能量淀积有重要的“化学效应”甚至更重要的“生物效应”. 超激发态分子可以视为原子分子碰撞过程中的复合体, 所以分子超激发态结构的研究对于阐明化学反应机理非常重要, 并在辐射科学、等离子体物理、大气物理、天体物理、气体激光等学科中都有重要的应用<sup>[1-6]</sup>.

分子的超激发态结构不仅含有可数无限个 Rydberg 态和相应连续态构成的电离通道, 还含有对应于分子解离的解离通道(如一些键轨道的排列组合). 电离通道内部、电离通道之间以及电离、解离通

道之间复杂的相互作用, 导致分子的超激发态呈现一些极其独特的性质: (1) 具有极其复杂的能级结构, 在此区间有大量的收敛于不同电离阈的 Rydberg 态、双电子激发态及其相应的振转结构; (2) 组态相互作用和关联效应很重要, 除了需要考虑不同分离共振态之间的组态相互作用外, 还要考虑这些分离能态和电离连续区及解离连续区的相互作用; (3) 拥有复杂的退激发通道, 分子的超激发态既可以通过自电离放出电子退激发, 也可以通过中性解离而退激发, 或者通过电离解离而退激发, 而这些退激发通道之间又存在着竞争机制<sup>[7-10]</sup>.

近年来, 分子超激发态的研究十分活跃. 这首先归功于实验条件和实验技术的巨大进步, 尤其是激光光谱技术、同步辐射技术及相应探测技术和符合测量技术的飞速发展, 使得实验原子分子谱学的面貌一新. 这也包括高激发态谱学的分子超激发态研究<sup>[11-18]</sup>. 清华大学物理系的高分辨 VUV/XUV 光源可以达到优于  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  的分辨率, 并且与速度成像方法相结合研究分子超激发态<sup>[16-19]</sup>. 简言之, 通过激光束精密地扫描, 根据光激发选择定则可以用分波展开的方式准确地将分子激发到特定的分子超激发态, 之后测量超激发态退激产生的中性和离子碎

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 10734040, 10574162)、国家重点基础研究发展计划(973 计划)(批准号: 2006CB921408)和教育部科学技术研究重大项目(批准号: 306020)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhangweihua1949@163.com

片的产生效率谱,并利用“离子速度成像技术”<sup>[15,20,21]</sup>获取对应于高分辨谱图的光解碎片速度和角分布,观察反应产物的二维投影图像,即所谓“反应过程”显微镜。

离子对解离通道是分子超激发态的退激通道中概率较小的,但是受到了很多关注<sup>[9,15,22-26]</sup>。图 1 中展示了  $F_2$  分子被 XUV 光激发到超激发态后发生离子对解离产生的  $F^-$  离子产生效率谱。

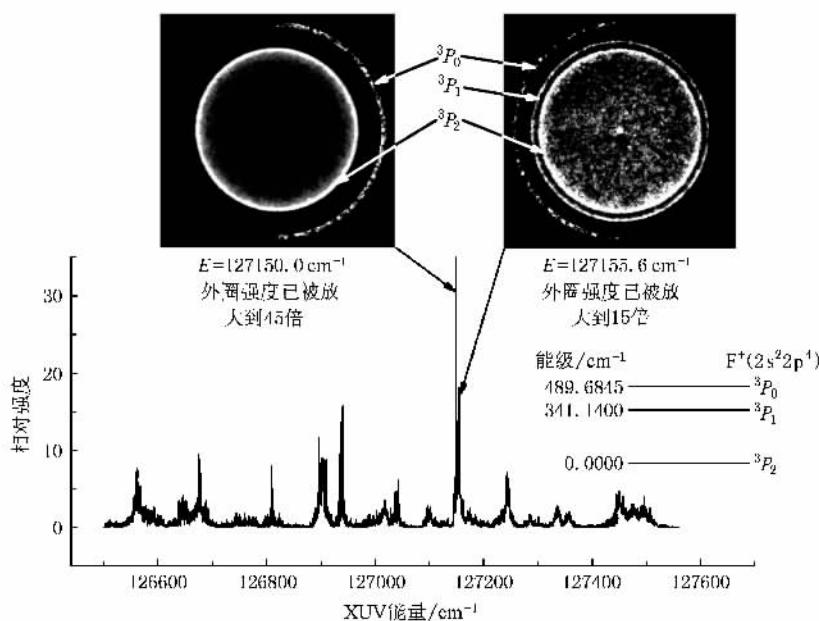


图 1  $F_2$  光解离产生离子碎片  $F^-$  的产生效率谱,上图是速度成像

如图 1 所示,上图是速度成像,图中有三个环,对应  $F^+$  离子的三个能级。为了清楚,信号较小的环的半环强度被放大了 45, 15 倍。速度成像图中各个圆环积分,就可以得到  $F^-$  离子产生效率谱在相应激发能量的强度<sup>[18,49]</sup>。本文中通过分析和计算,给出了振动分辨的标识,并对实验谱的相对强度给出了初步计算结果。

## 2. 理论方法

在量子数亏损理论(QDT)<sup>[3,27-32]</sup>框架下,分子超激发态涉及的各种通道,如电离通道、中性解离通道、正负离子对解离通道等可以统一处理。电离过程(包含电子的激发和电离)以电离通道来描述,解离过程以解离通道(包括中性解离通道和正负离子对解离通道)来描述,主要是一些键轨道的排列组合。具体到本工作, $F^-$  离子的产生过程可以用示意图(图 2)来形象地描述。

$F_2$  分子从基态被 XUV 光子激发,通过电离通道到超激发态,又通过解离态解离为正负离子对。我们在电子层次和振动层次考虑这一过程。对于激发过程,其强度正比于电子态间跃迁的振子强度  $f$ ,以及

初末态振动波函数的重叠积分,即 Franck-Condon(F-C)因子  $f_{ov}$ ;而对于解离过程,其强度正比于电离解离分支比  $D$ ,以及超激发态的振动态与解离态连续波函数的重叠积分,即解离 F-C 因子  $f_{vd}$ 。其中,电离解离分支比  $D$  反映电离通道和解离通道之间的相互作用,正比于能量归一的双电子算符( $1/r_{ij}$ )矩阵元模方  $d^2$ 。

我们用多重散射自洽场(MSSCF 或 MS-X<sub>a</sub>)方法<sup>[33-38]</sup>计算分子轨道波函数,之后可以计算振子强度  $f$ 、能量归一的双电子算符矩阵元模方  $d^2$ 。振动层次的计算可以用含时波包演化(time-dependent wavepacket dynamics, TDWPD)方法<sup>[39-43]</sup>进行计算。简单地讲,基于含时 Schrödinger 方程(time-dependent Schrödinger equation, TDSE),使初态波包  $\psi(0)$  在末态的势能面上演化,可以得到  $t$  时刻的波包  $\psi(t)$  和相应的时间关联函数。将时间关联函数傅立叶变换,即可得到相应的初末态振动波函数的重叠积分。若以  $F_2$  分子从基态为初态波包,势能曲线取为 Rydberg 态的势能曲线,则可以得到 F-C 因子  $f_{vd}$ ;若以 Rydberg 态的振动态为初态波包,势能曲线取为解离态的势能曲线,则可以得到解离 F-C 因子  $f_{vd}$ 。

在我们的计算中, Rydberg 态的势能曲线统一用  $F_2^+$  离子基态的势能曲线代替. 由于 Rydberg 电子主要在距离分子离子实较远的空间, 因此对于分子势能曲线的影响很小, 用  $F_2^+$  离子基态的势能曲线代替物

理上是足够精确的. 而解离态的势能曲线是未知, 所以我们没有直接计算解离 F-C 因子  $f_{v'd}$ , 而是在第 4 节中讨论了怎样考虑解离 F-C 因子  $f_{v'd}$  的影响.

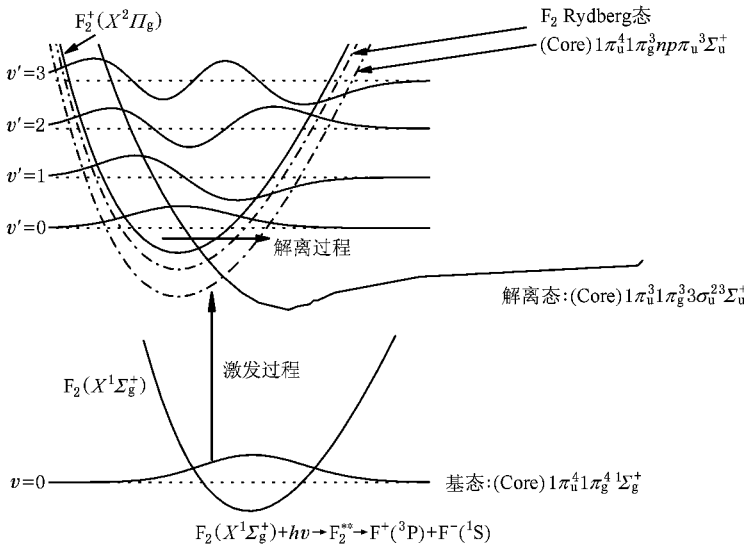


图 2  $F_2$  光解离产生离子碎片  $F^-$  的物理过程示意图

### 3. 计算结果

$F_2$  分子的基态电子组态可以写为:

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 \equiv (\text{Core}) 1\pi_u^4 1\pi_g^4.$$

当一个  $1\pi_g$  电子被电离时, 形成的  $F_2^+$  离子组态为  $(\text{Core}) 1\pi_u^4 1\pi_g^3 {}^2\Pi_{3/2}$  和  $(\text{Core}) 1\pi_u^4 1\pi_g^3 {}^2\Pi_{1/2}$ . 注意: 由于自旋-轨道相互作用不可忽略,  $F_2$  分子的阈值会分裂为两个:  $I_{3/2}$  和  $I_{1/2}$ . 对应于这两个阈值,  $F_2$  分子的  $1\pi_g$  电子可以通过电离通道激发到分子超激发态  $(F_2^+ {}^2\Pi_{3/2}) n\lambda/\epsilon\lambda$  和  $(F_2^+ {}^2\Pi_{1/2}) n\lambda/\epsilon\lambda$ . 根据选择定则,  $F_2$  分子的  $1\pi_g$  电子被 XUV 光激发, 可能被激发到的  $n\lambda/\epsilon\lambda$ , 有:  $np\pi_u/\epsilon p\pi_u$ ,  $nf\pi_u/\epsilon f\pi_u$ ,  $np\sigma_u/\epsilon p\sigma_u$ ,  $nf\sigma_u/\epsilon f\sigma_u$ ,  $nf\delta_u/\epsilon f\delta_u$ . 分子所有的轨道能及轨道波函数可以用多重散射自洽场方法计算. 激发能量的位置与电离通道的轨道能有关, 即  $E_{3/2, n\lambda} = I_{3/2} - \epsilon_{n\lambda}$  或  $E_{1/2, n\lambda} = I_{1/2} - \epsilon_{n\lambda}$ . 根据费米黄金定则以及相关的轨道波函数, 可以定量计算  $F_2$  分子通过电离通道而到超激发态的概率, 即正比于光学跃迁振子强度  $f_{3/2, n\lambda}$  或  $f_{1/2, n\lambda}$ . 对于连续轨道, 我们直接计算光学跃迁振子强度密度  $df/de$ ; 对于 Rydberg 轨道, 我们直接计算激发到该轨道的光学跃迁振子强度  $f$ . 根据量子数亏损理论, 本征通道参数(如量

子数亏损  $\mu$ 、转换矩阵等)随能量缓变, 光学跃迁振子强度密度  $df/de$  也是激发能的连续函数. 因而我们只需计算有限个 Rydberg 轨道和连续轨道的轨道能和跃迁到该轨道的  $df/de$ , 通过插值即可得到任意轨道的轨道能和跃迁到该轨道的  $df/de$  或  $f$ .

处于超激发态的  $F_2$  分子可能通过电子-电子相互作用而发生正负离子对解离. 解离通道主要对应双激发态, 可以表示为一些键轨道的排列组合. 对于  $F_2$  分子, 其最低未占据轨道为  $3\sigma_u$ , 是一个反键轨道. 我们推断解离通道在短程对应的电子组态为  $(\text{Core}) 1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^2$ , 这一电子组态在两个原子核拉远时, 有可能产生离子对解离. 这样, 我们就可以计算能量归一化的电离通道与解离通道相互作用的双电子算符矩阵元模方  $d^2$ , 结果列于表 1.

表 1 电离通道与解离通道相互作用的能量归一 双电子算符矩阵元模方

满足光学跃迁选择定则的电离通道	能量归一的双电子算符矩阵元模方
	$\nu^3 \left  1\pi_u n\lambda \left  \frac{1}{r_{12}} \right  3\sigma_u^2 \right ^2$
$np\pi_u/\epsilon p\pi_u$	$\sim 10^{-7}$
$np\sigma_u/\epsilon p\sigma_u$	$\sim 10^{-10}$
$nf\sigma_u/\epsilon f\sigma_u$	$\sim 10^{-12}$
$nf\pi_u/\epsilon f\pi_u$	$\sim 10^{-12}$
$nf\delta_u/\epsilon f\delta_u$	$\sim 10^{-15}$

如表 1 所示,通过比较不同光学允许跃迁的电离通道与解离通道的相互作用,可以判断出  $F^-$  离子的产生通道主要是:通过  $np\pi_u/\epsilon p\pi_u$  电离通道到超激发态,再通过解离通道(Core)  $1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^2$  发生离子对解离.

基态  $F_2$  分子的谱项是  $^1\Sigma_g^+$ ,是单重态的;而解离产物  $F^+(^3P_{2,1,0})+F^-(^1S_0)$  的组合是三重态的,即发生了单重态到三重态的跃迁.这与 Ar 原子激发的情况类似<sup>[28]</sup>.具体说来,电子组态(Core)  $1\pi_u^4 1\pi_g^3 np\pi_u/\epsilon p\pi_u$  可以耦合成不同谱项.电子在长程时,由于与分子离子实的作用较弱,可以用  $jj$  耦合来构成一组基  $i$ :  $((1\pi_g^3 \Pi_{3/2}) p\pi_u)_J, ((1\pi_g^3 \Pi_{1/2}) p\pi_u)_J, \dots\dots$ . 电子在短程区时,也相应地构成一组基  $\alpha$ :  $((1\pi_g^3 p\pi_u) \Sigma_u^+)_J, ((1\pi_g^3 p\pi_u) \Sigma_u^+)_J, \dots\dots$ . 真实的物理波函数在长程区、短程区可以分别由这两组基展开. $i$  基与  $\alpha$  基之间通过一个转换矩阵相联系 (frame transformation)<sup>[3, 27, 43]</sup>.

$$\begin{array}{ccc}
 i & & \alpha \\
 ((1\pi_g^3 \Pi_{3/2}) \cdot p\pi_u)_J & \xrightarrow{\text{转换}} & (1\pi_g^3 p\pi_u^3 \Sigma_u^+)_J \\
 ((1\pi_g^3 \Pi_{1/2}) \cdot p\pi_u)_J & & (1\pi_g^3 p\pi_u^1 \Sigma_u^+)_J \\
 \dots\dots & & \dots\dots
 \end{array}$$

综上所述,单重态的基态  $F_2$  分子被光激发到电子组态(Core)  $1\pi_u^4 1\pi_g^3 np\pi_u/\epsilon p\pi_u$ ,按照偶极跃迁选择定则绝大部分是到单重态的激发态,但是也有小概率是到三重态;而正是这一部分三重态的激发态通过解离通道解离成正负离子对.

接下来讨论振动部分.考虑到分子离子有各种振动态  $v'$ ,  $F_2$  分子将有不同的振动阈值带;即  $I_{3/2, v'}$ ,  $I_{1/2, v'}$  等.对应  $F_2$  分子的振动阈值带,根据我们计算的轨道能可以算出激发能量位置为:  $E_{3/2, v', m\lambda} = I_{3/2, v'} - \epsilon_{n\lambda}$  或  $E_{1/2, v', m\lambda} = I_{1/2, v'} - \epsilon_{n\lambda}$ ,从而给出实验谱的理论标识,如图 3 所示.具体而言,在实验能量范围 (126510—127560  $\text{cm}^{-1}$ ) 中,主要有 9 个系列,即:分别收敛于  $(F_2^+ v' = 0, ^2\Pi_{1/2})$  ( $F_2^+ v' = 1, ^2\Pi_{3/2}$ )

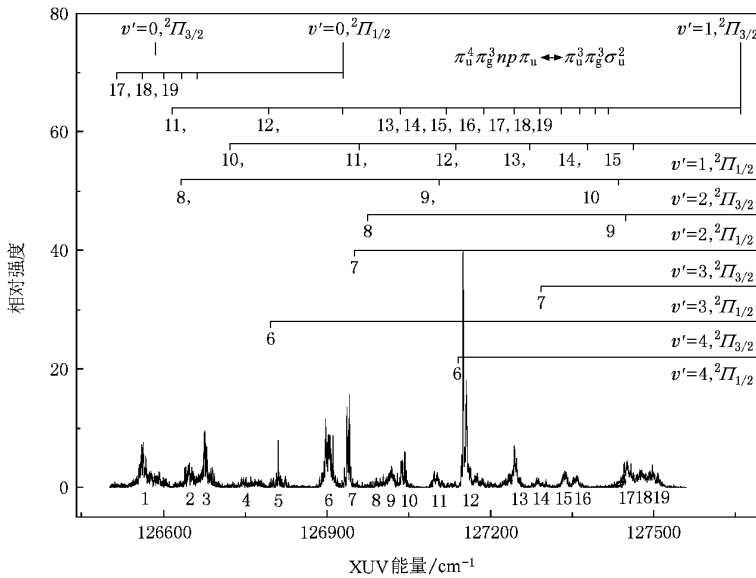


图 3  $F_2$  光解离产生离子碎片  $F^-$  产生效率谱的理论标识(未经校正)

$(F_2^+ v' = 1, ^2\Pi_{1/2})$  ( $F_2^+ v' = 2, ^2\Pi_{3/2}$ ) ( $F_2^+ v' = 2, ^2\Pi_{1/2}$ ) ( $F_2^+ v' = 3, ^2\Pi_{3/2}$ ) ( $F_2^+ v' = 3, ^2\Pi_{1/2}$ ) ( $F_2^+ v' = 4, ^2\Pi_{3/2}$ ) ( $F_2^+ v' = 4, ^2\Pi_{1/2}$ ) 的  $np\pi_u$  Rydberg 系列.

超激发态  $(F_2^+ ^2\Pi_{3/2}) np\pi_u/\epsilon p\pi_u$  或  $(F_2^+ ^2\Pi_{1/2}) np\pi_u/\epsilon p\pi_u$  可以看作由分子离子  $(F_2^+ ^2\Pi_{3/2})$  或  $(F_2^+ ^2\Pi_{1/2})$  与一个高度激发的电子构成.由于高度激发的电子对分子离子振动的贡献很小,因此,超激发态振动最重要的部分与  $F_2^+$  离子振动是一致的.超激发态的振动波函数可以很好地用  $F_2^+$  离子的振动波函

数来近似.当  $F_2$  分子从初态的振动态 0 通过电离通道跃迁到超激发态的振动态  $v'$  时,其概率正比于 F-C 因子  $f_{0v'}$ .我们应用含时波包演化方法<sup>[39-43]</sup>,对时间关联函数进行傅立叶分析可以得到分子体系振动能级结构,从而可以计算  $f_{0v'}$ .该算法可以推广到高维计算相关 F-C 因子.

具体计算中,初始波包取为  $F_2$  分子基态振动态 0,而势能曲线采用  $F_2^+$  离子基态势能曲线,通过 Gauss 程序<sup>[45]</sup> 计算得到.计算得到的 F-C 因子如图 4

所示.

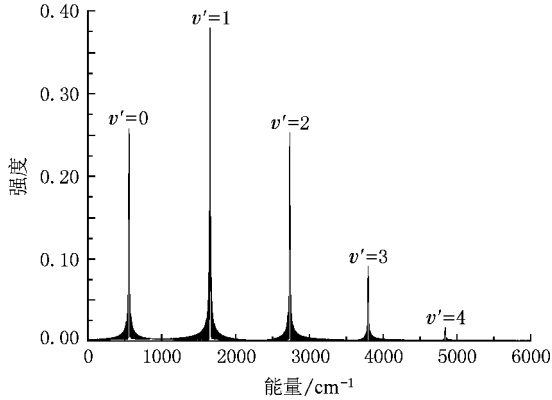


图 4 计算得到的 F-C 因子

需要说明的是,在自洽层次计算的分子轨道并不能保证足够的精度,图 3 中给出的标识与实验谱峰的对应还不够清楚.因此,我们进一步利用实验谱峰位,对理论计算结果进行校正.具体来说,基于我们计算的振子强度  $f$ ,F-C 因子  $f_{0v'}$  和电离解离通道间能量归一的双电子算符模方  $d^2$ ,我们可以判断出在实验能量范围内,最强的系列是收敛到  $(F_2^+ v' = 2, ^2\Pi_{3/2})$  的  $np\pi_u$  Rydberg 系列.于是,实验谱中位于  $\epsilon_{\text{exp}} = 127150.0 \text{ cm}^{-1}$  的最强峰被标识为

$(F_2^+ v' = 2, ^2\Pi_{3/2}) \rightarrow p\pi_u$ , 而收敛到  $(F_2^+ v' = 2, ^2\Pi_{3/2})$  的  $9p\pi_u$  Rydberg 轨道的轨道能被移动到  $\epsilon_{\text{shift}} = I_{3/2, v'=2} - \epsilon_{\text{exp}}$ , 其量子数亏损也有相应的移动,见图 5.接着,参照  $9p\pi_u$  Rydberg 轨道量子数亏损的移动,同一系列的其他 Rydberg 轨道的量子数亏损也作相应的移动,轨道能随之移动.这样,我们可以一个系列、一个系列地对量子数亏损及轨道能进行校正.量子数亏损的校正情况如图 5 所示.总体而言,量子数亏损的校正情况在 15% 以内,这也反映出自洽计算的精度.能级的校正可以相应地从图 5 中得到.图 6 是理论计算结果经实验峰位校正后的标识.

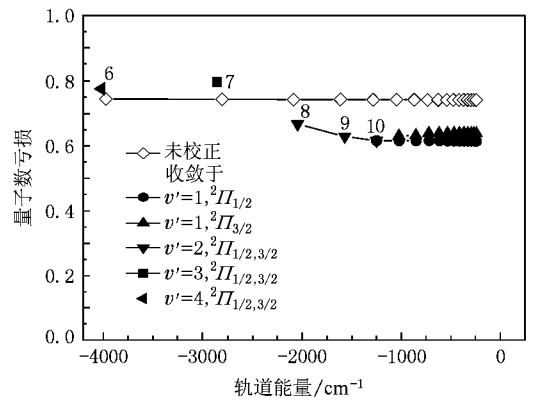


图 5 计算的量子数亏损及其校正

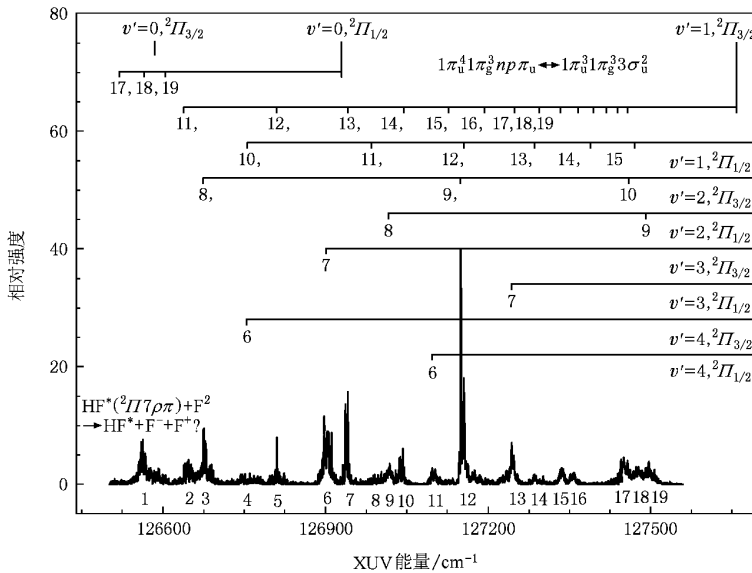


图 6  $F_2$  光解离产生离子碎片  $F^-$  产生效率谱的理论标识(校正后)

### 4. 讨 论

我们在量子数亏损理论<sup>[3, 27-32]</sup>框架下,研究了  $F_2$  分子通过电离通道到超激发态并发生正负离子

对解离的实验.利用多重散射自洽场方法<sup>[33-38]</sup>和含时波包演化方法<sup>[39-43]</sup>计算了有关的光学振子强度  $f$ ,F-C 因子  $f_{0v'}$  和电离解离通道间能量归一的双电子算符模方  $d^2$ .根据我们的分析和计算,我们判断出  $F^-$  离子产生的过程是:基态  $F_2$  分子被 XUV 光激

发到超激发态(Core)  $1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^2$ , 经解离通道(Core)  $1\pi_u^3 1\pi_g^3 3\sigma_u^2$  解离为正负离子对, 如图 2 所示. 由此, 我们给出了振动分辨的清楚标识(见图 6).

注意到图 6 中, 实验谱的峰 1 只有收敛到( $F_2^+$   $v' = 0; \Pi_{1/2}$ ) 的  $n\pi\pi_u$  Rydberg 里德堡系列与之对应. 但是, 对于这一系列, 主量子数都很大. 由于光学振子强度  $f$  与有效主量子数三次方成反比, 因而这一系列的解离总强度应该很小, 不足以说明实验谱峰 1 的强度. 具体的, 相对于其他系列的主量子数(8, 9, ...) 收敛到( $F_2^+$   $v' = 0; \Pi_{1/2}$ ) 的  $n\pi\pi_u$  Rydberg 系列主量子数(17, 18, ...) 大约是 2 倍. 那么, 光学振子强度之比约为  $2^3 = 8$ , 即差了 1 个数量级. 因此, 对于实验谱峰 1 的归属, 还需进一步研究. 有趣的是, 我们发现: 对于 HF 分子, 其收敛于  $\Pi$  阈值的  $7p\pi$  Rydberg 轨道, 对应的激发能正好位于峰 1 附近. 因此, 我们猜测峰 1 是否是由于其他物理机制引起的. 例如 HF 分子被激发后与  $F_2$  分子碰撞造成离子对解离? 这尚待进一步研究.

再来看实验谱的相对强度. 在第 2 节中我们提到, 实验谱的相对强度除了与光学振子强度  $f$ , F-C 因子  $f_{0v'}$  和电离解离分枝比  $D$  成正比, 还与解离 F-C 因子  $f_{v'd}$  成正比. 解离 F-C 因子  $f_{v'd}$  与解离态势能曲线与电离通道的相对位置密切相关, 例如交点位置、交点处的斜率等应该是重要参数. 原则上, 如果能够得到解离态的势能曲线, 我们可以用含时波包演化方法<sup>[39-43]</sup> 计算解离 F-C 因子  $f_{v'd}$ . 但是, 目前无论实验上还是理论上, 解离态的势能曲线都未知, 故此我们不能直接计算解离 F-C 因子  $f_{v'd}$ . 目前我们初步的处理方法是: 用实验谱的相对强度, 除以我们计算的三个因子(光学振子强度  $f$ , F-C 因子  $f_{0v'}$  和电离解离分枝比  $D$ ), 反推出每个态对应的解离 F-C 因子, 再通过这些实验反推值拟合出解离 F-C 因子  $f_{v'd}$  的曲线. 图 7 以收敛于  $v' = 1$  阈值的系列(这一系列对应的 Rydberg 轨道最多)为例展示了结果.

实验反推值拟合出的解离 F-C 因子曲线, 对于反过来研究解离曲线的形状会有一定帮助. 利用实验反推值拟合出的解离 F-C 因子曲线, 我们给出了理论强度的初步结果, 如图 8 所示. 在整个实验能区, 大体符合.

如前所述,  $F_2$  分子光激发到超激发态并发生正负离子对解离的过程, 其实是一个小概率的过程. 实际上, 除了正负离子对解离,  $F_2$  分子超激发态还有

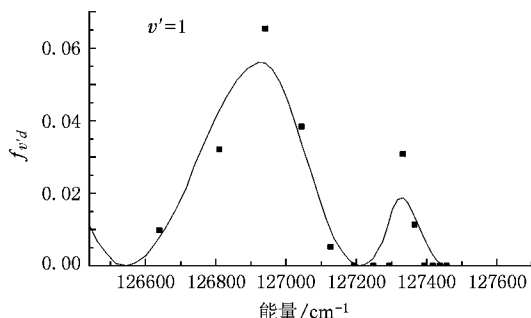
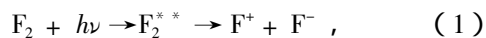
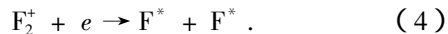


图 7 对解离 F-C 因子  $f_{v'd}$  的考虑, 由实验值(黑点)反推, 再拟合曲线

其它更重要的通道, 例如:



本文只具体地分析激发  $F_2$  分子形成正负离子对, 即(1)反应式. 当可以定量描述超激发结构  $F_2^{*+}$ , 就可以统一地描述各种有关的原子分子过程. 具体地说, 例如(2)式右通过超激发结构  $F_2^{*+}$  到(3)式右, 即“复合解离过程”,



还有(3)式右通过超激发结构  $F_2^{*+}$  到(2)式右(结合电离过程)(2)式右通过超激发结构  $F_2^{*+}$  到(1)式左(辐射复合过程)(3)式右通过超激发结构  $F_2^{*+}$  到(1)式右(碰撞产生正负离子对反应过程)等等. 这样统一地处理各种原子分子过程的方案, 就是所谓的“半散射”物理图像. 根据“半散射”物理图像来研究原子分子过程, 不但能以最精炼方式描述各种原子分子反应过程, 而且能够提供方法来检验相关反应过程物理参数的精度(通过内在的自洽性). 超激发态理论为其重要的理论分析工具.

分子超激发态结构的理论研究, 还需要进一步发展. 下一步还将考虑组态相互作用, 以及考虑复杂分子体系振动波函数的计算. 具体思路是: 在已经建立的很好基础上, 即建立并发展了多通道量子数亏损理论和相应的理论计算方法<sup>[3, 27-32, 38, 46-53]</sup> 的基础上, 需要构建分子组态波函数, 建立发展能够计算分子体系电子关联作用的计算方法、在高维势能曲面计算 Franck-Condon 因子的计算方法. 如果配合精密激光能谱实验, 还需要正确处理分子转动的自由度. 例如, 本工作只研究了  $F^-$  离子的产生效率谱, 而实验测量的  $F^-$  离子的速度成像(如图 1 所示)未曾研

究.图 1 中,相距很近的两个谱峰  $127150.0 \text{ cm}^{-1}$  和  $127155.6 \text{ cm}^{-1}$ ,其速度成像差别很大:后者是三环结构,即与  $F^+$  离子 $^2P_{3/2}$ 相对应的  $F^-$  离子都能够观测到,而前者只能观察到双环结构.从我们现在给出的谱峰标识来看, $127150.0 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰被标识为  $(F_2^+ v' = 2, ^2\Pi_{3/2}) \rho\pi_u$ ,而  $127155.6 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰被

标识为  $(F_2^+ v' = 1, ^2\Pi_{1/2}) 12\rho\pi_u$ ,分子离子实的转动角动量不同这也许是造成一个双环结构、一个三环结构的原因.更加细致的研究,必须把分子转动自由度考虑进来.超激发态分子的转动可以通过从分子坐标转换到实验室坐标来实现,即所谓的“分子坐标转换”<sup>[3, 27, 44]</sup>.这些将是我们进一步的努力方向.

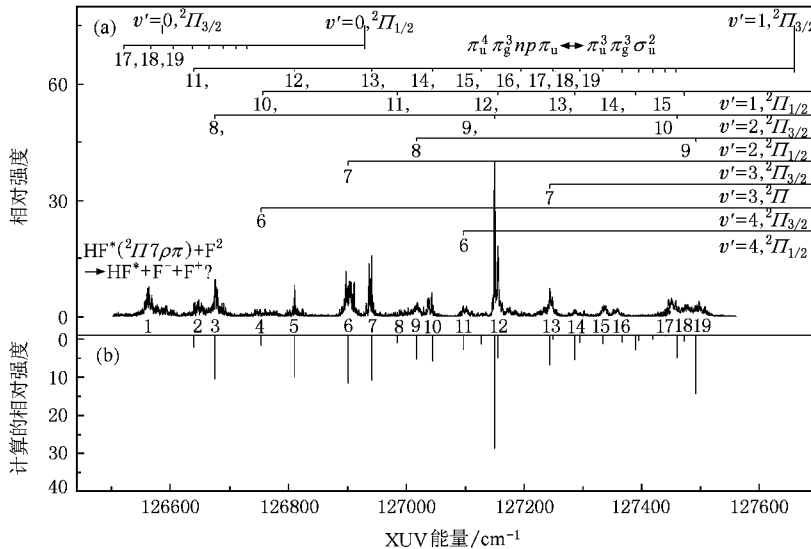


图 8 理论计算强度的初步结果

## 5. 结 论

在量子数亏损理论框架下,应用多重散射自洽场方法和含时波包演化方法,可以得到电子态间跃迁强度、电离解离分枝比、F-C 因子、解离 F-C 因子等重要参数,是研究分子超激发态的有力工具.本文研究  $F_2$

分子经超激发态发生离子时解离产生的  $F^-$  谱,给出了清楚标识,并初步解释了实验谱强度.这套方法的进一步发展,将构建分子组态波函数,并考虑转动影响,能够更精密地研究分子超激发态的物理问题.

感谢银河超级计算中心和北京应用物理与计算数学研究所对本研究工作给予的大力支持.

- [ 1 ] Platzman R L 1962 *Vortex* **23** 372
- [ 2 ] Platzman R L 1963 *Radiat. Res.* **17** 419
- [ 3 ] Lee C M 1977 *Phys. Rev. A* **16** 109
- [ 4 ] Finlayson-Pitts B J, Pitts J N 1986 *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques* (New York: Wiley Interscience)
- [ 5 ] Collins L A, Schneider B I, Notel C J 1992 *Phys. Rev. A* **45** 4610
- [ 6 ] Shimamura I, Noble C J, Burke P G 1990 *Phys. Rev. A* **41** 3545
- [ 7 ] Nakamura H 1997 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48** 299
- [ 8 ] Hatano Y 1999 *Phys. Rep.* **313** 109
- [ 9 ] Hatano Y 2001 *J. Electron. Spec. Relat. Phenom.* **119** 107
- [ 10 ] Hatano Y 2003 *Radiat. Phys. Chem.* **67** 187
- [ 11 ] Ukai M, Machida S, Kameta K, Kitajima M, Kouchi N, Hatano Y, Ito K 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 239
- [ 12 ] Erman P, Karawajczyk A, Koble U, Rachlew E, Franzén K Y, Veseth L 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4136
- [ 13 ] Golovin A V, Heiser F, Quayle C J K 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 4554
- [ 14 ] Lafosse A, Lebech M, Brenot J C, Guyon P M, Houver J C 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5987
- [ 15 ] Li W, Lucchese R R, Doyuran A, Wu Z, Loos H, Hall G E, Suits A G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 083002
- [ 16 ] Mo Y X, Yang J, Chen C 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 1263
- [ 17 ] Yang J, Hao Y S, Li J, Zhou C, Mo Y X 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 134308
- [ 18 ] Hao Y, Zhou C, Mo Y X 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 5832
- [ 19 ] Hao Y, Zhou C, Mo Y X 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 10887
- [ 20 ] Liu X H, Gross R L, Suits A G 2001 *Science* **21** 2527

- [ 21 ] Xu D D , Huang J H , Price R J , Jackson W M 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 9916
- [ 22 ] Mitsuke K , Suzuki S , Imamura T , Koyano I 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 8717
- [ 23 ] Suzuki S , Mitsuke K , Imamura T , Koyano I 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 7500
- [ 24 ] Martin J D D , Hepburn J W 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3154
- [ 25 ] Shiell R C , Hu X K , Hu Q C J , Hepburn J W 2000 *Faraday Discuss.* **115** 331
- [ 26 ] Hikosaka Y , Eland J H D 2000 *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.* **14** 2305
- [ 27 ] Fano U 1970 *Phys. Rev. A* **2** 353
- [ 28 ] Lee C M , Lu K T 1973 *Phys. Rev. A* **8** 1241
- [ 29 ] Jungen C , Atabek O 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 5584
- [ 30 ] Li J M 1980 *Acta Phys. Sin.* **29** 419
- [ 31 ] Li J M in : Lorents D C , Meyerhof W E , Peterson J R eds. 1986 *Electronic and Atomic Collisions* ( Elsevier : Amsterdam ) 621
- [ 32 ] Zou Y , Tong X M , Li J M 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 50
- [ 33 ] Slater J C 1965 *J. Chem. Phys.* **43** S228
- [ 34 ] Johnson K H 1966 *J. Chem. Phys.* **45** 3085
- [ 35 ] Slater J C , Johnson K H 1972 *Phys. Rev. B* **5** 844
- [ 36 ] Johnson K H 1973 In : Lowdin P O ed. *Advances in Quantum Chemistry* ( Academic Press : New York ) **9** 143
- [ 37 ] Dill D , Dehmer J L 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 692
- [ 38 ] Pan X C , Liang X L , Li J M 1987 *Acta Phys. Sin.* **36** 426
- [ 39 ] Feynman R P 1948 *Rev. Mod. Phys.* **20** 367
- [ 40 ] Feit M D , Fleck J A , Steiger A 1982 *J. Comput. Phys.* **47** 412
- [ 41 ] Makri N , Miller W H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 904
- [ 42 ] Chen S H , He C L , Chen C , Li J M 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 314
- [ 43 ] Wang X L , Chen S H , He C L , Li J M 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 579
- [ 44 ] Chang E S , Fano U 1972 *Phys. Rev. A* **6** 173
- [ 45 ] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B , et al 2003 *Gaussian 03* , Revision B.05. Pittsburgh PA : Gaussian , Inc.
- [ 46 ] Zhang Y , Zhang P H , Li J M 1997 *Phys. Rev. A* **56** 1819
- [ 47 ] Niu A F , Zhang Y , Zhang W H , Li J M 1998 *Phys. Rev. A* **57** 1912
- [ 48 ] Zhong Z P , Zhang W H , Xu K Z , Feng R F , Li J M 1999 *Phys. Rev. A* **60** 236
- [ 49 ] Zhong Z P , Zhang W H , Li J M 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 136
- [ 50 ] Zhang W H , Zhong Z P , Li J M 2000 *Sci. China Ser. A* **43** 871
- [ 51 ] Gao S P , Zhang W H , Li J M , Zhu J 2001 *Sci. China Ser. A* **44** 1602
- [ 52 ] Zhang W H , Xu R Q , Li J M 2003 *Chin. Phys. Lett.* **12** 275
- [ 53 ] Zhong Z P , Han X Y , Zhang W H , Li J M 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 279

## Theoretical study of the molecular super-excited states : assignment and theoretical relative intensities of the photofragment yield spectra for $F^-$ from $F_2$ ion-pair production \*

Zhang Wei-Hua<sup>1)†</sup> He Chun-Long<sup>2)</sup> Hao Yu-Song<sup>2)</sup> Mo Yu-Xiang<sup>2)</sup> Li Jia-Ming<sup>1)‡</sup>

1) ( Department of Physics , Shanghai Key Laboratory for Laser Fabrication and Material Science , Shanghai Jiao Tong University , Shanghai 200030 , China )

2) ( Center for Atomic and Molecular Science , Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China )

( Received 12 July 2008 ; revised manuscript received 28 August 2008 )

### Abstract

In the framework of quantum defect theory , the photofragment yield spectra for  $F^-$  from  $F_2$  ion-pair production have been studied. The multiple-scattering self-consistent field method and the theoretical time-dependent wave-packet dynamics method are employed. Based on our calculated results , the vibrational resolved assignment and the calculated relative intensity are provided.

**Keywords :** quantum defect theory , super-excited state , ion-pair dissociation

**PACC :** 3120H , 3310G , 3380G

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10734040 , 10574162 ) , the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2006CB921408 ) and the Foundation for Key Program of Ministry of Education , China ( Grant No. 306020 ) .

† E-mail : zhangweihua1949@163.com