

基于 *ab initio* 计算的 CF^- 离子低激发态光谱性质研究

周锐 李传亮 和小虎 邱选兵 孟慧艳 李亚超 赖云忠 魏计林 邓伦华

Spectroscopic properties of low-lying excited electronic states for CF^- anion based on *ab initio* calculation

Zhou Rui Li Chuan-Liang He Xiao-Hu Qiu Xuan-Bing Meng Hui-Yan Li Ya-Chao Lai Yun-Zhong Wei Ji-Lin Deng Lun-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 023101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.023101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.023101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphys.ac.cn/CN/Y2017/V66/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

SO 分子最低两个电子态振-转谱的显关联多参考组态相互作用计算

Calculations on rovibrational spectra of two lowest electronic states in sulfur monoxide molecule by explicitly correlated approach

物理学报.2016, 65(16): 163101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.163101>

β 石墨炔衍生物结构稳定性及电子结构的密度泛函理论研究

Density functional theory study of structure stability and electronic structures of β graphyne derivatives

物理学报.2016, 65(13): 133101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.133101>

高温条件下 Ga_3PO_7 晶体热学及声表面波性质的理论研究

Theoretical study on thermal and acoustic surface wave properties of Ga_3PO_7 crystal at high temperature

物理学报.2016, 65(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.113101>

氧族元素对 D-A 和 D- π -A 共聚物光吸收谱红移的第一性原理研究

First-principle study of the optical absorption spectra of chalcogen on D-A and D- π -A copolymers

物理学报.2016, 65(10): 103101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.103101>

$(\text{CH}_3)_2$ 和 $(\text{NH}_2)_2$ 基团修饰的齐聚苯乙炔分子电子输运性质研究

Electronic transport properties of oligo phenylene ethynylene molecule modified by the $(\text{CH}_3)_2$ and $(\text{NH}_2)_2$ groups

物理学报.2016, 65(7): 073102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073102>

基于 *ab initio* 计算的 CF^- 离子低激发态 光谱性质研究*

周锐¹⁾ 李传亮^{1)†} 和小虎¹⁾ 邱选兵¹⁾ 孟慧艳¹⁾ 李亚超¹⁾
赖云忠¹⁾ 魏计林¹⁾ 邓伦华²⁾

1) (太原科技大学应用科学学院, 太原 030024)

2) (华东师范大学, 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062)

(2016年9月1日收到; 2016年10月23日收到修改稿)

基于相关一致基组 aug-cc-pV5Z, 采用高精度的内收缩多参考组态相互作用方法计算了 CF^- 离子两个最低解离极限 $\text{C}({}^3\text{P}_2) + \text{F}^-({}^1\text{S}_0)$ 和 $\text{C}({}^1\text{D}_2) + \text{F}^-({}^1\text{S}_0)$ 对应的 5 个 Λ -S 态 ($\text{X}^3\Sigma^-, \text{a}^1\Delta, \text{b}^1\Sigma^+, \text{A}^3\Pi$ 和 $\text{c}^1\Pi$) 的势能曲线. 计算中考虑了 Davidson 修正和标量相对论修正以提高数据的可靠性. 根据 Λ -S 态的势能曲线, 求解径向薛定谔方程得到振转能级, 通过拟合获得了这些电子态的光谱常数. 此外, 研究了 5 个 Λ -S 态的电偶极矩随核间距变化的曲线, 分析了电子态的组态变化对电偶极矩的影响. 计算了 $\text{A}^3\Pi$ - $\text{X}^3\Sigma^-$ 的跃迁偶极矩和 Franck-Condon 因子, 获得了 $\text{A}^3\Pi$ 的 5 个最低振动能级的辐射寿命, 分析了两个电子态之间的跃迁特性, 并给出了振子强度. 最后, 研究了 $\text{A}^3\Pi$ 态的预解离机理, 并计算得到了高振动能级的解离寿命.

关键词: CF^- 离子, 光谱常数, 组态相互作用, 预解离

PACS: 31.15.A-, 31.10.+z, 32.70.Cs

DOI: 10.7498/aps.66.023101

1 引言

双原子氟碳化合物 (CF) 及其离子在天体物理学^[1-3]、环境科学^[4]、半导体工业^[5-9]等领域发挥着非常重要的作用. 其中, 氟碳负离子 (CF^-) 一直以来都是气相反应研究的一大热门体系^[10-12], 在碰撞电离反应、里德伯态电子转移以及电子俘获等方面扮演着重要的角色^[13], 受到了研究人员的广泛关注.

1970 年, Thynne 和 Macneil^[14] 采用电子轰击 C_2F_4 的方法得到了 CF^- . 1971 年, O'Hare 和 Wahl^[15] 首次使用 Roothaan 展开法在不同核间距范围内计算了 CF^- 离子基态 (${}^3\Sigma^-$) 的 Hartree-Fock (HF) 自洽场 (SCF) 波函数, 并通过 Dunham 方法对其势能曲线拟合得到了 ${}^3\Sigma^-$ 态的光谱常

数. 1991 年, Gutsev 和 Ziegler^[16] 基于密度泛函理论 (density-functional theory, DFT) 对 CX (X 为 H , F , Cl , Br , I) 及其正负离子的分子结构进行了研究; 次年, 他们采用基于 DFT 的绝热局域密度近似和扩充的非局域交换修正计算了 $\text{CF}^- \rightarrow \text{C} + \text{F}^-$ 解离极限的解离能 (D_e)^[17]. 1993 年, Rodriguez 和 Hopkinson^[18] 在 $\text{SCF}/6-31++\text{C}(\text{d}, \text{p})$ 级别上研究了 CX (X 为 H , F , Cl) 的电子结构, 并得到了 ${}^3\Sigma^-$ 态的平衡核间距 (R_e) 和谐振频率 (ω_e). 1994 年, Xie 和 Schaefer^[11] 采用包含微扰三重激发修正的单、双激发耦合簇理论 [CCSD(T)] 对 CF 及 CF^- 进行了研究, 给出了它们的电子亲和能以及 R_e . 1999 年, Ricca^[19] 基于 DFT 在 $\text{B3LYP}/6-311+\text{G}(2\text{df})$ 理论水平上对 CF_n ($n = 1-4$), CF_n^+ ($n = 1-4$) 和 CF_n^- ($n = 1-3$) 进行了研究, 在 CCSD(T) 下获得其 D_e .

* 国家自然科学基金 (批准号: 11504256)、中国科学院时间频率基准重点实验室开放基金、精密光谱科学与技术国家重点实验室开放课题、山西省高等学校科技创新项目 (批准号: 2014146, 2015166) 和晋城市科技攻关项目 (批准号: 1201501004-22) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: clli@tyust.edu.cn

数值. 相对于中性CF及CF⁺离子的大量理论与实验研究^[20–24], 人们对CF⁻离子的研究较少. 由于缺乏足够可靠的理论数据, 相关的实验也受到了限制. 而且此前的理论研究计算采用的基函数都比较小, 大多采用单参考组态方法, 相关能的计算精度和解析势能函数拟合精度不足. 另外, 之前的理论研究仅仅涉及了CF⁻离子的基态X³Σ⁻, 未提及a¹Δ, b¹Σ⁺, A³Π和c¹Π等激发态. 然而分子离子体系中电子态之间的微扰作用在化学反应动力学中是不可忽略的^[25,26]. 此外, CF⁻离子激发态与基态之间跃迁的Franck-Condon (F-C) 因子及其激发态的辐射寿命等尚未出现详细的报道.

本文利用高精度的内收缩多参考组态相互作用方法(internally contracted multireference configuration interaction, icMRCI)^[27–30]计算了CF⁻离子X³Σ⁻, a¹Δ, b¹Σ⁺, A³Π和c¹Π的5个Λ-S态的势能曲线, 获得了对应电子态的振动和转动常数. 讨论了这5个Λ-S态的电偶极矩(electric dipole moment, EDM)与电子组态的关系. 此外, 我们还计算了A³Π-X³Σ⁻的F-C因子、跃迁偶极矩(transition dipole moment, TDM), 辐射寿命(τ)和振子强度(f₀₀), 并研究了A³Π高振动态的预解离效应.

2 计算细节

根据Wigner-Witmer规则, 我们通过联合分离原子法可以得到CF⁻离子的第一解离极限C(³P_g) + F⁻(¹S_g)有2个三重态X³Σ⁻, A³Π; 第二解离极限C(¹D_u) + F⁻(¹S_g)有3个单重态a¹Δ, b¹Σ⁺和c¹Π. 利用MOLPRO2012量化计算软件包^[31]在0.10–0.70 nm的核间距范围内研究了这5个Λ-S态的光谱性质.

CF⁻离子是异核双原子离子, 属于C_{∞v}点群. 由于MOLPRO软件包自身的限制, 计算只能在C_{∞v}的子群C_{2v}下进行. C_{2v}点群包含四个不可约表示A₁, B₁, B₂和A₂. 从C_{∞v}到C_{2v}点群的对应关系为Σ⁺ → A₁, Π → B₁ + B₂, Δ → A₁ + A₂, Σ⁻ → A₂. 计算过程中, 我们首先采用HF方法计算CF⁻离子基态X³Σ⁻的波函数作为初始波函数, 然后利用完全活性空间自洽场(CASSCF)方法对价电子波函数作态平均来进行优化. 在CASSCF以及随后的MRCI计算中, 将9个分子轨道(3σ-7σ

和1π-2π)放入活性空间, 包括5个a₁, 2个b₁, 2个b₂. C原子的2s2p电子和F⁻离子的2s2p电子处于这个活性空间中. 最后, 以CASSCF优化的波函数作为MRCI的参考波函数, 采用MRCI方法在AV5Z水平上计算5个Λ-S态的势能曲线. 为了提高势能曲线的计算精度, 考虑Douglas-Kroll哈密顿近似的相对论修正, 最终选用aug-cc-pV5Z-dk相关一致化基组^[32–34]. 同时, 为了考虑高激发项的贡献, 在计算中加入Davidson修正. 另外还计算了5个Λ-S态的EDM以及A³Π-X³Σ⁻态的TDM. 基于此, 用最小二乘法拟合得到R_e, ω_e, ω_eχ_e, B_e, α_e等光谱常数. 最后, 通过LEVEL 8.0程序^[35]求解核运动的径向薛定谔方程得到了5个Λ-S态的振-转能级、A³Π-X³Σ⁻跃迁的F-C因子、振子强度f₀₀以及A³Π态低振动能级的辐射寿命τ.

通常情况下用爱因斯坦系数A_{v'v''}来表征辐射跃迁概率, 当F-C近似有效且不考虑空间简并时, A_{v'v''}的表达式为^[36]

$$A_{v'v''} = \frac{|\overline{M}_{v'v''}|^2 \sum_{v'} q_{v'v''} (\Delta E_{v'v''})^3}{4.936 \times 10^5}, \quad (1)$$

式中v'和v''分别代表上态和下态的振动能级, ΔE_{v'v''}是指以cm⁻¹为单位的上下态振动能级的能量差, M_{v'v''}是原子单位下的跃迁偶极矩, q_{v'v''}是指F-C因子. 如果考虑态的简并, 则A_{v'v''}可表示为^[37]

$$A_{v'v''} = (2.1419 \times 10^{10}) g |R_{v'v''}|^2 (\Delta E_{v'v''})^3, \quad (2)$$

式中g是简并因子, R_{v'v''}是平均跃迁偶极矩. 激发态振动能级v'的辐射寿命τ可以表示为

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

在电子光谱学中, 振子强度f_{v'v''}通常用来表示分子两个振动能级间的辐射跃迁概率^[37,38], 其计算公式为

$$f_{v'v''} = \frac{2}{3} |R_{v'v''}|^2 (\Delta E_{v'v''}). \quad (4)$$

势垒或双势阱结构在双原子分子中较为常见. 当分子处于第一势阱的能级能量E_v大于第二势阱平衡核间距处能量且小于其解离极限处能量时, 有一定概率的分子将穿透势垒进入第二势阱中. 当E_v高于该电子态的解离极限时, 有一定概率的分子在隧穿势垒后将解离成两个原子, 导致能级寿命变短^[38]. 隧穿概率γ = 1/τ_d, 用来表征分子经历平

均解离寿命 τ_d 后将以概率 γ 发生无辐射分解, 即预解离. τ_d 计算公式为

$$\tau_d = \frac{1}{2} \tau_0 \exp \left[(4\pi/h) \int \sqrt{2m(U-E)} dr \right], \quad (5)$$

式中 τ_0 是分子所处能级的振动周期, m 是分子的质量, h 是普朗克常数, r 为核间距, 指数上的积分式为势能曲线 U 中势垒被能级 E 分割出的面积. 根据海森伯测不准关系, τ_d 与能级宽度 Γ (单位为 cm^{-1}) 的关系为

$$\tau_d = \frac{1}{2\pi c \Gamma}, \quad (6)$$

式中 c 是光速.

3 结果与讨论

3.1 Λ -S 态的势能曲线和光谱常数

CF^- 离子的第一解离极限 $\text{C}(^3\text{P}_g) + \text{F}^-(^1\text{S}_g)$ 包含 2 个三重态 $\text{X}^3\Sigma^-$, $\text{A}^3\Pi$; 第二解离极限 $\text{C}(^1\text{D}_u) + \text{F}^-(^1\text{S}_g)$ 包含 3 个单重态 $\text{a}^1\Delta$, $\text{b}^1\Sigma^+$ 和 $\text{c}^1\Pi$. 势能曲线的计算结果如图 1 所示. 图 1 中以基态 $\text{X}^3\Sigma^-$ 平衡核间距处作为势能零点, 图 1 右下角插图为 $\text{A}^3\Pi$ 和 $\text{c}^1\Pi$ 态平衡核间距处的放大图.

将 CF^- 离子的 5 个电子态在 R_e 处的主要分子轨道 (molecular orbital, MO) 组态在表 1 中列出. CF^- 离子基态 $\text{X}^3\Sigma^-$ 在 R_e 附近的 MO 组态是 $(1\sigma)^{\alpha\beta}(2\sigma)^{\alpha\beta}(3\sigma)^{\alpha\beta}(4\sigma)^{\alpha\beta}(1\pi)^{\alpha\beta\alpha\beta}(5\sigma)^{\alpha\beta}(2\pi)^{\alpha\alpha}$, 所占比重为 89.59%. 对于第一激发态 $\text{a}^1\Delta$ 和第二激发态 $\text{b}^1\Sigma^+$, 在 R_e 附近的主要 MO 组态均

为 $(1\sigma)^{\alpha\beta}(2\sigma)^{\alpha\beta}(3\sigma)^{\alpha\beta}(4\sigma)^{\alpha\beta}(1\pi)^{\alpha\beta\alpha\beta}(5\sigma)^{\alpha\beta}(2\pi)^{00\alpha\beta}$ (44.75%) 和 $(1\sigma)^{\alpha\beta}(2\sigma)^{\alpha\beta}(3\sigma)^{\alpha\beta}(4\sigma)^{\alpha\beta}(1\pi)^{\alpha\beta\alpha\beta}(5\sigma)^{\alpha\beta}(2\pi)^{\alpha\beta 00}$ (44.75%), 呈现出明显的多组态特性. $\text{A}^3\Pi$ 态由一个 2π 轨道电子激发到 6σ 轨道产生, 有一个高于解离极限的势垒, 它的两个势阱被一个大的势垒隔开 (以下用 $\text{A}^3\Pi_1$ 表示 $\text{A}^3\Pi$ 态第一势阱, $\text{A}^3\Pi_2$ 表示 $\text{A}^3\Pi$ 态第二势阱). $\text{c}^1\Pi$ 态同样是由一个 2π 轨道电子激发到 6σ 轨道产生, 与 $\text{A}^3\Pi$ 的差别是 6σ 轨道上电子的自旋方向相反. 因此, $\text{A}^3\Pi$ 态第一势阱与 $\text{c}^1\Pi$ 态第一势阱的 R_e 非常接近, 在 R_e 附近的能量也非常接近, 这从图 1 插图中可以看出. $\text{c}^1\Pi$ 态也存在双势阱结构, 这可能是由于一个近简并的较高的 $^1\Pi$ 激发态存在且与之有强烈的相互作用而形成的, 由于 $\text{c}^1\Pi$ 态第二势阱较浅, 没有束缚振动能级, 所以没有给出其光谱常数.

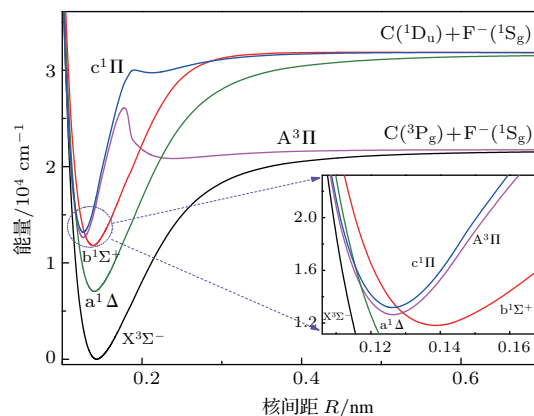


图 1 (网刊彩色) CF^- 离子的 5 个 Λ -S 态的势能曲线
Fig. 1. (color online) Potential energy curves of five Λ -S electronic states of CF^- .

表 1 CF^- 离子 5 个 Λ -S 态在 R_e 附近的主要电子组态
Table 1. Main configurations of five Λ -S electronic states for CF^- at R_e .

Λ -S 态	R_e 附近的主要电子组态	所占比重/%
$\text{X}^3\Sigma^-$	$(1\sigma)^{\alpha\beta}(2\sigma)^{\alpha\beta}(3\sigma)^{\alpha\beta}(4\sigma)^{\alpha\beta}(1\pi)^{\alpha\beta\alpha\beta}(5\sigma)^{\alpha\beta}(2\pi)^{\alpha 0 \alpha 0}$	89.59
$\text{a}^1\Delta$	$(1\sigma)^{\alpha\beta}(2\sigma)^{\alpha\beta}(3\sigma)^{\alpha\beta}(4\sigma)^{\alpha\beta}(1\pi)^{\alpha\beta\alpha\beta}(5\sigma)^{\alpha\beta}(2\pi)^{00\alpha\beta}$	44.75
	$(1\sigma)^{\alpha\beta}(2\sigma)^{\alpha\beta}(3\sigma)^{\alpha\beta}(4\sigma)^{\alpha\beta}(1\pi)^{\alpha\beta\alpha\beta}(5\sigma)^{\alpha\beta}(2\pi)^{\alpha\beta 00}$	44.75
$\text{b}^1\Sigma^+$	$(1\sigma)^{\alpha\beta}(2\sigma)^{\alpha\beta}(3\sigma)^{\alpha\beta}(4\sigma)^{\alpha\beta}(1\pi)^{\alpha\beta\alpha\beta}(5\sigma)^{\alpha\beta}(2\pi)^{00\alpha\beta}$	43.12
	$(1\sigma)^{\alpha\beta}(2\sigma)^{\alpha\beta}(3\sigma)^{\alpha\beta}(4\sigma)^{\alpha\beta}(1\pi)^{\alpha\beta\alpha\beta}(5\sigma)^{\alpha\beta}(2\pi)^{\alpha\beta 00}$	43.12
$\text{A}^3\Pi_1$	$(1\sigma)^{\alpha\beta}(2\sigma)^{\alpha\beta}(3\sigma)^{\alpha\beta}(4\sigma)^{\alpha\beta}(1\pi)^{\alpha\beta\alpha\beta}(5\sigma)^{\alpha\beta}(6\sigma)^{\alpha 0}(2\pi)^{\alpha 000}$	89.14
$\text{A}^3\Pi_2$	$(1\sigma)^{\alpha\beta}(2\sigma)^{\alpha\beta}(3\sigma)^{\alpha\beta}(4\sigma)^{\alpha\beta}(1\pi)^{\alpha\beta\alpha\beta}(5\sigma)^{\alpha\beta}(6\sigma)^{\alpha 0}(2\pi)^{\alpha 000}$	89.74
$\text{c}^1\Pi$	$(1\sigma)^{\alpha\beta}(2\sigma)^{\alpha\beta}(3\sigma)^{\alpha\beta}(4\sigma)^{\alpha\beta}(1\pi)^{\alpha\beta\alpha\beta}(5\sigma)^{\alpha\beta}(6\sigma)^{\alpha 0}(2\pi)^{0\beta 00}$	88.89

据我们所知, 目前还没有 CF^- 离子光谱实验数据的报道, 理论计算也仅限其基态 $\text{X}^3\Sigma^-$. 为了便于比较, 表 2 列出了本文和前人研究得到的 $\text{X}^3\Sigma^-$ 态光谱常数. 如表 2 所示, 本文获得 $\text{X}^3\Sigma^-$ 态的 D_e 为 2.7 eV, 与 Ricca 等 [19] 给出的 2.67 eV 较为符合. 我们得到的 $\text{X}^3\Sigma^-$ 态平衡核间距 R_e 为 0.1431 nm, 这与最近 Xie 等 [11] 和 Ricca 等 [19] 计算获得的 0.1434 nm 的结果比较接近, 比先前的计算值都要小 [15–18]. 并且我们得到 $\text{X}^3\Sigma^-$ 态的 ω_e , $\omega_e\chi_e$, B_e 和 α_e 等光谱常数与 Hare 等 [15] 报道的结果偏差在 10% 以内. 此外, 我们计算的 $\text{X}^3\Sigma^-$ 在 R_e

处总能量为 -137.669857 a.u., 这比此前已有报道中的计算结果 -137.21199 a.u. 和 -137.58766 a.u. 都要低 [15,18], 这是由于本文选取了更大的基函数并采用多参考组态方法, 能有效地计算相关能 [39,40], 使计算结果更加准确. 另外, 计算获得的 $\text{a}^1\Delta$, $\text{b}^1\Sigma^+$, $\text{A}^3\Pi_1$ (第一势阱), $\text{A}^3\Pi_2$ (第二势阱), $\text{c}^1\Pi$ 第一势阱) 的光谱常数 (T_e , R_e , ω_e , $\omega_e\chi_e$, B_e , α_e , D_e) 也列于表 2 中. 其中, $\text{A}^3\Pi$ 态有两个势阱, 均有 12 个振动能级. $\text{c}^1\Pi$ 也有两个势阱, 第一个势阱有 13 个振动能级, 第二势阱较浅, 没有束缚振动能级.

表 2 CF^- 离子 5 个 Λ -S 态的光谱常数
Table 2. Spectroscopic parameters of five Λ -S electronic states.

Λ -S 态	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	D_e/eV
$\text{X}^3\Sigma^-$		0.1431	804.5301	10.61413	1.11825	0.02451	2.70
Cal. [11]		0.1434					
Cal. [15]		0.1464	750	11.48	1.06	0.022	
Cal. [17]		0.1454					3.12
Cal. [18]		0.1472	761				
Cal. [19]		0.1434					2.69
$\text{a}^1\Delta$	7050.18	0.1397	875.00399	11.15547	1.17378	0.04388	3.74
$\text{b}^1\Sigma^+$	11811.91	0.1384	942.39631	29.30346	1.19444	0.01407	2.48
$\text{A}^3\Pi_1$	12636.03	0.1268	1344.06012	8.49147	1.42438	0.00037	1.13
$\text{A}^3\Pi_2$	20841.09	0.2392	156.96956	8.70015	0.40024	0.02241	0.11
$\text{c}^1\Pi$	13173.31	0.1266	1340.80775	1.46847	1.42919	0.00657	1.62

3.2 Λ -S 态的电偶极矩

计算 CF^- 离子 $\text{X}^3\Sigma^-$, $\text{a}^1\Delta$, $\text{b}^1\Sigma^+$, $\text{A}^3\Pi$ 和 $\text{c}^1\Pi$ 态的 EDM, 并在图 2 中给出这 5 个态的 EDM 随核间距变化的曲线. 图 2 右上角的插图为 5 条曲线交汇处的放大图.

从图 2 可以得到, CF^- 离子 $\text{X}^3\Sigma^-$ 在 R_e 处的电偶极矩为 1.30 a.u.. EDM 的变化能很好地反映电子态电子结构的改变 [41]. 基态 $\text{X}^3\Sigma^-$ 、第一激发态 $\text{a}^1\Delta$ 和第二激发态 $\text{b}^1\Sigma^+$ 这三个态的最外层分子轨道上均为 2 个 2π 电子, 但 2π 轨道上的占据方式有所不同, 故这三个态的 EDM 曲线变化趋势基本相同. 而对于 $\text{a}^1\Delta$ 和 $\text{b}^1\Sigma^+$ 这两个主要 MO 组态完全相同的电子态, 其 EDM 曲线几乎重合. 另外,

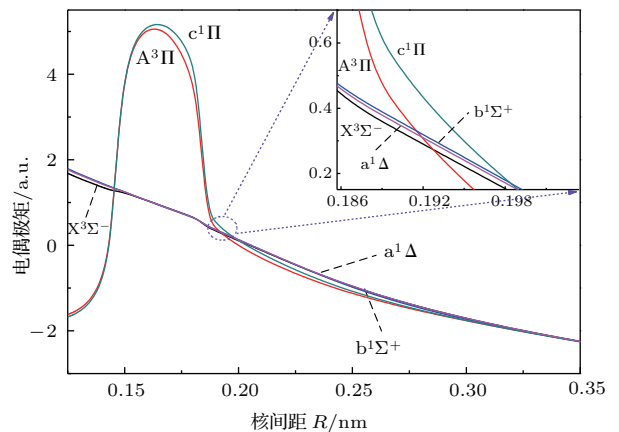


图 2 (网刊彩色) CF^- 离子的 5 个 Λ -S 态的电偶极矩曲线
Fig. 2. (color online) Electric dipole moments of five Λ -S states for CF^- .

$A^3\Pi$ 和 $c^1\Pi$ 态的 EDM 曲线也有相同的变化趋势, 均在 $R = 0.164$ nm 附近存在一个峰值. 这两个态的主要 MO 组态也基本相同, 差别仅在于 2π 电子的自旋方向相反, 且这两个电子态均为双势阱结构, 势能曲线走势也大致相同. 这表明具有相同电子组态的电子态的 EDM 变化规律相同. 随着核间距的增加, 这 5 个电子态的 EDM 绝对值也一直增加, 这也验证了 CF^- 离子的第一、第二解离极限的解离产物是非中性的, 即 C 原子与 F^- 离子.

3.3 跃迁特性

基于 aug-cc-pV5Z-dk 基组, 采用 MRCI 计算 $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ 跃迁的 TDM, 其随核间距变化的曲线如图 3 所示. $A^3\Pi(v')-X^3\Sigma^-(v'')$ 跃迁的 F-C 因

子及 $A^3\Pi$ 态 5 个最低振动能级的辐射寿命 τ 通过 LEVEL 8.0 程序求解核运动的径向薛定谔方程得到, 并分别在表 3 和表 4 中列出.

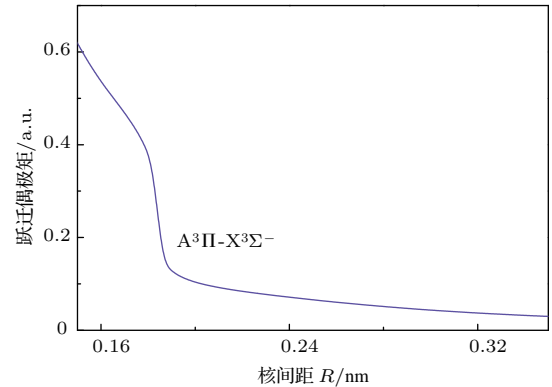


图 3 $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ 跃迁的跃迁偶极矩曲线

Fig. 3. Transition dipole moments of $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ system.

表 3 $A^3\Pi(v')-X^3\Sigma^-(v'')$ 跃迁的 F-C 因子
Table 3. F-C factors of $A^3\Pi(v')-X^3\Sigma^-(v'')$.

振动能级	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$
$v'' = 0$	3.58747×10^{-2}	1.34179×10^1	2.34284×10^1	2.53892×10^1	1.90909×10^1
$v'' = 1$	9.42197×10^{-2}	1.78842×10^1	9.65407×10^{-2}	1.20096×10^3	6.58001×10^{-2}
$v'' = 2$	1.45647×10^1	1.13068×10^1	2.67349×10^4	7.92282×10^{-2}	1.02255×10^1
$v'' = 3$	1.64684×10^1	2.96992×10^{-2}	4.37626×10^{-2}	8.62496×10^{-2}	1.05117×10^3
$v'' = 4$	1.55694×10^1	1.51772×10^6	8.78790×10^{-2}	1.46279×10^{-2}	4.52749×10^{-2}

表 4 $A^3\Pi$ 态 5 个最低振动能级的辐射寿命
Table 4. Radiative lifetimes of five lowest vibrational levels for the $A^3\Pi$ state.

$A^3\Pi$ 态振动能级	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$	$v = 4$
辐射寿命 $\tau/\mu s$	1.6	1.22	0.91	0.72	0.61

对于 $A^3\Pi$ 态, 在核间距 0.178 nm 附近分割为两个势阱. 其中, $A^3\Pi_1$ 态的平衡核间距 R_e 为 0.126 nm, 存在 12 个振动能级. $A^3\Pi_2$ 态的 R_e 为 0.182 nm, 也有 12 个振动能级. 而基态 $X^3\Sigma^-$ 的 R_e 为 0.143 nm, 与 $A^3\Pi_1$ 态相差较大, 故只有当 $A^3\Pi$ 态振动能级较高时, 其对应于 $X^3\Sigma^-(v'' = 0)$ 的 F-C 因子才会较大. 从表 3 可以看出, $A^3\Pi(v')-X^3\Sigma^-(v'')$ 跃迁 F-C 因子对角线值并不大, 而 F-C 因子的几个最大值分别为 $q_{20}(0.234)$, $q_{30}(0.254)$ 和 $q_{40}(0.191)$, 印证了这一点. $X^3\Sigma^-$ 态与 $A^3\Pi_2$ 态之间的平衡核间距相差更大, 它们的低振动态波函数没有重叠, 因而它们之间的 F-C 因子为 0. 由图 3 也可以看出, 在 0.143—0.178 nm 即 $X^3\Sigma^-$ 态平衡核间距到 $A^3\Pi$ 态势垒这个范围内, $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$

的 TDM 值还比较高, 但随核间距 R 的减小大幅减小; 当 R 大于 0.178 nm 时, $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ 的 TDM 值趋近于 0, 也说明了 $X^3\Sigma^-$ 态与 $A^3\Pi_2$ 态之间几乎无跃迁. 根据 $A^3\Pi(v' = 0)-X^3\Sigma^-(v'' = 0)$ 的 TDM 值, 计算得到 $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ 的振子强度 f_{00} 为 0.00346. 另外, 还得到了 $A^3\Pi$ 的 5 个最低振动能级的辐射寿命 τ , 发现它们的辐射寿命均较长, 达到微秒量级.

3.4 $A^3\Pi$ 态的预解离

$A^3\Pi$ 态第一势阱和第二势阱各自平衡位置处的主要 MO 组分均为 $(5\sigma)^{\alpha\beta}(6\sigma)^{\alpha 0}(2\pi)^{\alpha 000}$. 其双势阱结构是由一个较高的 $^3\Pi$ 激发态通过非绝热耦合产生非绝热效应与之避免交叉而形成 [39,40].

图4为A³Π态ν = 0, ν = 6, ν = 19及ν = 23振动能级及其波函数, 插图为A³Π态第二势阱的能级放大图. 从图4可以看出, A³Π态的第一势阱和第二势阱各有12个振动能级, 且第二势阱的12个振动能级均位于第一势阱的第7能级(ν = 6)和第8能级(ν = 19)两个振动能级之间. 由于两个势阱之间并无能级交叉, 第一势阱的振动波函数无法越过势垒穿越到第二势阱中^[42]. 另外, A³Π态的势垒位置明显高于其解离极限, 以至于ν = 19以上的振动能级均高于解离极限, 因而处于这些高振动能级的CF⁻可以发生预解离. 当分子处于A³Π第一势阱较高的振动能级(ν ≥ 19)时, 由于第一势阱的束缚, 此时分子无法直接发生解离. 但由于第一势阱的振动束缚态与外部势阱的振动连续态重叠, 分子有一定概率穿过势垒, 无辐射跃迁到外部势阱对应的电子态解离区域, 发生预解离^[41]. 解离通道为A³Π₁-A³Π₂, 解离产物为C(³P_g)和F⁻(¹S_g)两个碎片原子. 图4中还可以看出A³Π态高振动能级的波函数(如Ψ_{ν=23})的振动频率比低振动能级的波函数(如Ψ_{ν=19})高得多, 相应的振动周期更小, 并且高振动能级与势垒分割出的面积也更小, 因此根据(5)

式可知其对应的平均解离寿命τ_d将逐渐变小, 相应的解离率γ将变大. 通过LEVEL 8.0程序计算得到A³Π态ν = 19到ν = 23振动能级的能级宽度Γ, 代入(6)式中得到这5个能级的τ_d, 列于表5中. 从表5中可以看出, 随着振动能级的增加, 该振动能级的解离寿命急剧缩短, 到ν = 23时τ_d已经小于皮秒量级, 表明其解离率极高.

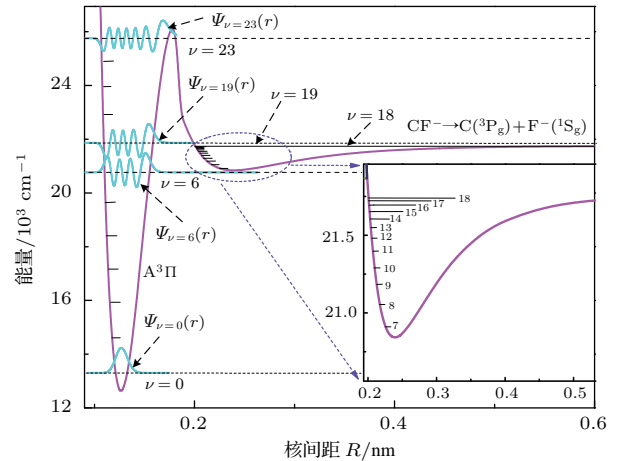


图4 (网刊彩色) A³Π态振动能级与波函数
Fig. 4. (color online) Vibrational levels and their wavefunctions for the A³Π state.

表5 A³Π态5个预解离能级的解离寿命τ_d

Table 5. Dissociation lifetimes of five predissociation levels for the A³Π state.

预解离能级	ν = 19	ν = 20	ν = 21	ν = 22	ν = 23
解离寿命 τ _d /s	1.52 × 10 ⁻⁴	4.83 × 10 ⁻⁸	5.47 × 10 ⁻¹⁰	1.06 × 10 ⁻¹¹	3.67 × 10 ⁻¹³

4 结 论

本文利用MRCI/aug-cc-pV5Z-dk研究了CF⁻离子的X³Σ⁻, a¹Δ, b¹Σ⁺, A³Π和c¹Π电子态, 给出了a¹Δ, b¹Σ⁺, A³Π和c¹Π等激发态的光谱常数, 获得的X³Σ⁻态R_e和D_e常数与之前的研究结果非常符合. 计算了这5个电子态的电偶极矩, 发现电偶极矩变化能很好地反映电子组态成分变化规律. 给出了A³Π-X³Σ⁻的TDM, F-C因子、振子强度f₀₀及A³Π态5个最低振动能级的辐射寿命τ. 最后, 对CF⁻离子A³Π态的预解离机理进行了分析, 得到了预解离能级的解离寿命τ_d.

参考文献

[1] Morino I, Yamada K M T, Belov S P, Winnewisser G 2000 *Astrophys. J.* **532** 377

[2] Neufeld D A, Schilke P, Menten K M, Wolfire M G, Black J H, Schuller F, Müller H S P, Thorwirth S, Güsten R, Philipp S 2006 *Astron. Astrophys.* **454** 37
 [3] Guzmán V, Pety J, Gratier P, Goicoechea J R, Gerin M, Roueff E, Teyssier D 2012 *Astron. Astrophys.* **543** 1
 [4] Reid C J 1996 *Chem. Phys.* **210** 501
 [5] Coburn J W 1982 *Plasma Chem. Plasma Proc.* **2** 1
 [6] Booth J P, Hancock G, Perry N D 1987 *Appl. Phys. Lett.* **50** 318
 [7] Faber K T, Malloy K J 1992 *Boston: Academic Press* **37** 79
 [8] Miyata K, Hori M, Goto T 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 2343
 [9] Georgieva V, Bogaerts A, Gijbels R 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3748
 [10] Morris R A, Viggiano A A, Paulson J F 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 1767
 [11] Xie Y M, Henry F, Schaefer III 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 10191
 [12] Hiraoka K, Mochizuki N, Wada A, Okada H, Ichikawa T, Asakawa D, Yazawa I 2008 *Int. J. Mass Spectrom.* **272** 22

- [13] Morris R A 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 2372
- [14] Thynne J C J, Macneil K A G, Mass I J 1970 *Spectry Ion. Phys.* **5** 329
- [15] O'Hare P A G, Wahl A C 1971 *J. Chem. Phys.* **5** 666
- [16] Gutsev G L, Ziegler A 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 7220
- [17] Gutsev G L 1992 *Chem. Phys.* **163** 59
- [18] Rodriguez C F, Hopkinson A C 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 849
- [19] Ricca A 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 1876
- [20] Rendell A P, Bauschlicher Jr C W, Langhoff S R 1989 *Chem. Phys. Lett.* **163** 354
- [21] Petsalakis I D, Theodorakopoulos G 2011 *Chem. Phys. Lett.* **508** 17
- [22] Dyke J M, Hooper N, Morris A 2001 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **119** 49
- [23] Sandoval L, Amero J M, Vazquez G J, Palma A 2014 *J. Mol. Model.* **20** 2300
- [24] Xing W, Liu H, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 033102 (in Chinese) [邢伟, 刘慧, 施德恒, 孙金峰, 朱遵略 2016 物理学报 **65** 033102]
- [25] Li C, Deng L, Zhang Y, Wu L, Yang X, Chen Y 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 2978
- [26] Li R, Wei C L, Sun Q X, Sun E P, Xu H F, Yan B 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 2373
- [27] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [28] Richartz A, Buenker R J 1978 *Chem. Phys.* **28** 305
- [29] Reiher M, Wolf A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2037
- [30] Reiher M, Wolf A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 10945
- [31] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schütz M, Celani P, Korona T, Mitrushenkov A, Rauhut G, Adler T B, Amos R D, Bernhardsson A, Berning A, Cooper D L, Deegan M J O, Dobbyn A J, Eckert F, Goll E, Hampel C, Hetzer G, Hrenar T, Knizia G, Köppl C, Liu Y, Lloyd A W, Mata R A, May A J, McNicholas S J, Meyer W, Mura M E, Nicklass A, Palmieri P, Pflüger K, Pitzer R, Reiher M, Schumann U, Stoll H, Stone A J, Tarroni R, Thorsteinsson T, Wang M, Wolf A 2012 *MOLPRO, a Package of ab initio Programs*, <http://www.molpro.net>
- [32] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [33] Knowles, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [34] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823
- [35] Le Roy R J 2007 *LEVEL 8.0: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels* (University of Waterloo Chemical-Physics Research Report CP-663)
- [36] Zou W L, Liu W J 2005 *J. Comput. Chem.* **26** 106
- [37] Chabalowski C F, Peyerimhoff S D, Buenker R J 1983 *Chem. Phys.* **81** 57
- [38] Herzberg G (translated by Wang D C) 1983 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) pp321–325 (in Chinese) [赫兹堡 G 著 (王鼎昌 译) 1983 分子光谱与分子结构 (第 1 卷) (北京: 科学出版社) 第 321—325 页]
- [39] Lefebvre-Brion H, Field R W 2004 *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules* (New York: Academic Press) pp161–164
- [40] Yao H B, Zheng Y J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 128201 (in Chinese) [姚洪斌, 郑雨军 2011 物理学报 **60** 128201]
- [41] Liu X J, Miao F J, Li R, Zhang C H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 123101 (in Chinese) [刘晓军, 苗凤娟, 李瑞, 张存华 2015 物理学报 **64** 123101]
- [42] Banerjee S, Montgomery J A, Byrd J N 2012 *Chem. Phys. Lett.* **542** 138

Spectroscopic properties of low-lying excited electronic states for CF^- anion based on *ab initio* calculation*

Zhou Rui¹⁾ Li Chuan-Liang^{1)†} He Xiao-Hu¹⁾ Qiu Xuan-Bing¹⁾ Meng Hui-Yan¹⁾
Li Ya-Chao¹⁾ Lai Yun-Zhong¹⁾ Wei Ji-Lin¹⁾ Deng Lun-Hua²⁾

1) (School of Applied Science, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

2) (State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

(Received 1 September 2016; revised manuscript received 23 October 2016)

Abstract

CF^- anion is very important for collisional ionization reactions, electron transfer from Rydberg atoms and electron attachment. Potential energy curves (PECs) of five low-lying excited electronic states, $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$, $b^1\Sigma^+$, $A^3\Pi$ and $c^1\Pi$ of CF^- , are calculated by using the internally contracted multireference configuration interaction (icMRCI) approach. Ro-vibrational levels of these electronic states are derived through solving the radial Schrödinger ro-vibrational equation, and then the molecular parameters are obtained by fitting. Our results for $X^3\Sigma^-$ agree well with those in the references. We compute the electronic dipole moments (EDMs) of these states with different bond lengths, and analyze the relationship between the electronic configurations and EDMs. The electronic transition dipole moment matrix elements, Franck-Condon factors and oscillator strengths f_{00} of $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ are evaluated, and radiative lifetimes of five lowest vibrational levels of $A^3\Pi$ state are derived. Finally the predissociation mechanism of $A^3\Pi$ state is discussed in detail, and the dissociation lifetimes of high vibrational levels are obtained.

Keywords: CF^- anion, spectroscopic parameters, configuration interaction, predissociation

PACS: 31.15.A-, 31.10.+z, 32.70.Cs

DOI: 10.7498/aps.66.023101

* Project is supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11504256), the Open Funds of the Key Laboratory of Time and Frequency Primary Standards and the State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, China, the Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi, China (Grant Nos. 2014146, 2015166), and the Jincheng Programs for Science and Technology, China (Grant No. 1201501004-22).

† Corresponding author. E-mail: clli@tyust.edu.cn