物理学报 Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

icMRCI+Q理论研究BF+离子电子态的光谱性质和预解离机理

邢伟 孙金锋 施德恒 朱遵略

icMRCI+Q study on spectroscopic properties and predissociation mechanisms of electronic states of BF⁺ cation

Xing Wei Sun Jin-Feng Shi De-Heng Zhu Zun-Lüe

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 67, 063301 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172114 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172114 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I6

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

icMRCI+Q理论研究 CF⁺ 离子 12 个 Λ -S 态和 23 个 Ω 态的光谱性质

icMRCI+Q study on spectroscopic properties of twelve Λ -S states and twenty-three Ω states of the CF⁺ cation 物理学报.2016, 65(3): 033102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.033102

N₂H₄在NiFe(111)合金表面吸附稳定性和电子结构的第一性原理研究

First-principles study of stability and electronic structure of N_2H_4 adsorption on NiFe(111) alloy surface 物理学报.2015, 64(20): 203101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.203101

硅烯饱和吸附碱金属原子的第一性原理研究

First-principles study on saturated adsorption of alkali metal atoms on silicene 物理学报.2015, 64(1): 013101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.013101

3d 过渡金属 Co 掺杂核壳结构硅纳米线的第一性原理研究

First-principles study of 3d transition metal Co doped core-shell silicon nanowires 物理学报.2014, 63(16): 163101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.163101

电场中Eu原子电离阈移动的实验研究

Experiment study of ionization limit shift of europium atoms in electric fields 物理学报.2012, 61(6): 063301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.063301

icMRCI+Q理论研究BF+离子电子态的 光谱性质和预解离机理*

邢伟¹⁾²⁾ 孙金锋^{1)3)†} 施德恒³⁾ 朱遵略³⁾

(河南科技大学材料科学与工程学院,洛阳 471023)
 2)(信阳师范学院物理电子工程学院,信阳 464000)
 3)(河南师范大学物理与材料科学学院,新乡 453007)
 (2017年9月25日收到;2018年1月3日收到修改稿)

采用考虑 Davidson 修正的内收缩多参考组态相互作用 (icMRCI+Q) 方法,结合相关一致基组 aug-cc-pV5Z 和 aug-cc-pV6Z, 计算了 BF⁺ 离子前两个离解极限 B⁺(¹S_g) + F(²P_u) 和 B⁺(³P_u) + F(²P_u) 对应的 14 个 A-S态 (X²Σ⁺, 1²Π, 2²Σ⁺, 1⁴Σ⁺, 1⁴Δ, 1⁴Σ⁻, 1²Δ, 1²Σ⁻, 3²Σ⁺, 1⁴Π, 2⁴Π, 2⁴Σ⁺ 和 3²Π) 和 30 个 Ω 态的势能曲线. 在势能曲线的计算中,考虑了旋轨耦合效应、核价相关和标量相对论修正以及将参考能和相关 能分别外推至完全基组极限. 基于得到的势能曲线,获得了束缚和准束缚的 12 个 A-S 态和 28 个 Ω 态的光谱 常数,并且 X²Σ⁺ 态的光谱常数与已有的实验结果符合. 此外,计算了 BF 分子 X¹Σ⁺ 态到 BF⁺ 离子 X²Σ⁺, 1²Π 和 2²Σ⁺ 态的垂直电离势和绝热电离势,并且 BF⁺(X²Σ⁺) ← BF(X¹Σ⁺) 的垂直电离势和绝热电离势与 相应的实验结果非常符合. 由 X²Σ⁺, 2²Π, 1⁴Σ⁺, 3²Σ⁺ 和 3²Π 态和其他的激发 A-S 态势能曲线的交叉现象, 借助于计算的旋轨耦合矩阵元,首次分析了 X²Σ⁺ 和 3²Π 态的预解离机理以及 2²Π(v' ≥ 9), 1⁴Σ⁺(v' ≥ 4) 和 3²Σ⁺(v' ≥ 4) 的振动能级受到其他电子态的微扰. 计算了 30 个 Ω 态离解极限处的相对能量,并且与实验 结果+分符合. 最后计算了 2²Π (v' = 0—9)—X²Σ⁺, 2²Σ⁺ (v' = 0—2)— X²Σ⁺, (3) 1/2—(1)1/2^{势阱-} 和 (2)3/2(v' = 0—9)—(1)1/2^{势阱-} 跃迁的 Franck-Condon 因子、爱因斯坦自发辐射系数和辐射寿命.

关键词:电离势,光谱常数,预解离,Franck-Condon因子和辐射寿命
 PACS: 33.15.Ry, 31.15.ae, 33.80.Gj, 33.70.Ca
 DOI: 10.7498/aps.67.20172114

1引言

BF₃等离子体在半导体制造中用于硅晶片的 离子掺杂,其中,BF⁺是BF₃等离子体中重要的组 成成分^[1].实验上,BF⁺离子产生于光电离过程 B₂F₄ + $h\nu \rightarrow$ BF⁺ + BF₃ + e^[2].为了更好地理解 这个反应过程,人们对BF⁺离子电子态的光谱信 息进行了实验^[3-5]和理论研究^[5-12].

实验方面,主要研究了BF⁺(X²Σ⁺) ← BF (X¹Σ⁺) 电离的垂直电离势(VIP)、绝热电离势 (AIP)和BF⁺(X²Σ⁺)的光谱常数. 早在1963年,

Robinson^[3] 采用发射光谱技术估算 BF(X¹Σ⁺)的 第一电离势为10.9726 eV. 1970年, Caton 和 Douglas^[4] 研究了 90—1100 nm 范围内 BF 分子高分辨 率的发射和吸收光谱,基于 110 nm 附近的 0-0 波带 报道了 BF 分子精确的 AIP 为(11.115±0.004) eV, 从 BF 分子接近电离限的一系列里德伯态计算获 得 BF⁺ 离子 X²Σ⁺ 态的平衡核间距 (R_e)、振动量 子数 v'' = 0 = v'' = 1 的能级间距 ($\Delta G_{1/2}$) 和平 衡转动常数 (B_e) 分别为 0.121 nm, 1680 cm⁻¹ 和 1.64 cm⁻¹. 随后, Hildenbrand^[2] 采用电子碰撞 质谱分析方法获得了 BF⁺(X²Σ⁺) ←BF(X¹Σ⁺) 电离的 VIP 为(11.06±0.10) eV. 1983年, Dyke

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 61275132, 11274097)资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: jfsun@haust.edu.cn

^{© 2018} 中国物理学会 Chinese Physical Society

等^[5]利用高温光电子能谱观察到BF⁺(X²Σ⁺) ← BF(X¹Σ⁺) 电离对应的0-0波带,获得了AIP为 (11.12±0.01) eV以及BF⁺(X²Σ⁺)的离解能(D_{e}), R_{e} 和振动频率(ϖ_{e})分别为(5.09±0.14) eV, (0.1208±0.0005) nm和(1765±20) cm⁻¹.

理论方面,早期的研究主要在Hatree-Fock 自 洽场 (HF SCF)^[5-8]级别获得 BF⁺离子 $X^{2}\Sigma^{+}$, $1^{2}\Pi$ 和 $2^{2}\Sigma^{+}$ 态的光谱常数和 VIPs, 而且 VIPs [5,6,8] 都是从BF分子 X¹ Σ^+ 态 R。处开始计 算,没有考虑零点能修正、相对论效应和电子 的关联效应. 直到1982 年, Rosmus 等^[9]利用 多参考组态自洽场方法和高斯型轨道基组计 算了包括BF($X^{1}\Sigma^{+}$)和BF⁺($X^{2}\Sigma^{+}$)的势能曲线 (PECs), 并得到其相应的光谱常数. 1999年, Bauschlicher和Ricca^[10]在基于密度泛函理论的 B3 LYP/6-311+G(2df) 下研究了 BF_n (n = 1—3), BF_n^+ $(n = 1-4), BCl_n$ (n = 1-3) $\# BCl_n^+$ (n =1-3)的电子结构,并利用单、双重和三重微扰 耦合簇 [CCSD(T)] 方法获得 VIP, AIP 和 D_0 . 两 年后, Bruna和Grein^[11]利用多参考组态相互作 用(MRCI)方法结合原子轨道基组研究了MX[±] (M = Be, B, Mg, Al; X = N, O, F, P, S, Cl)子离子 $X^2\Sigma^+$ 态的 R_e 以及 $1^2\Pi$ 和 $2^2\Pi$ 态的垂直激 发能. 最近, Magoulas 等^[12] 在 0.079—0.424 nm 的 核间距范围内,利用考虑 Davidson 修正的 MRCI 方法结合相关一致基aug-cc-pV6Z(AV6Z)基组计 算了 BF⁺ 离子前两个离解极限 B⁺(${}^{1}S_{g}$) + F(${}^{2}P_{u}$) $\pi B^+({}^{3}P_{u}) + F({}^{2}P_{u})$ 的能量间隔、8个束缚A-S态 的PECs, 又采用部分自旋匹配的CCSD(T)理论 [RCCSD(T)] 和 aug-cc-pCV5Z-DK 基组计算 X²Σ+ 态的PEC,并拟合得到相应的光谱常数.总结现有 的实验和理论计算,我们发现:1)对于BF($X^{1}\Sigma^{+}$) 的 VIPs 和 AIPs, 仅 Bauschlicher 和 Ricca^[10] 采用 CCSD(T)方法计算 BF⁺($X^{2}\Sigma^{+}$) ← BF($X^{1}\Sigma^{+}$)的 AIP时考虑了核价相关修正、标量相对论修 正和零点能修正; 2) 对于BF+前两个离解极限 $B^{+}({}^{1}S_{\sigma}) + F({}^{2}P_{u}) 和 B^{+}({}^{3}P_{u}) + F({}^{2}P_{u}) 所对应的$ 14 个Λ-S态,现有的实验和理论计算主要集中于研 究 $X^2 \Sigma^+$ 态的光谱常数; 对于其他的 13 个激发电子 $\hat{x}(1^2\Pi, 1^2\Delta, 2^2\Sigma^+, 3^2\Sigma^+, 1^2\Sigma^-, 2^2\Pi, 3^2\Pi, 1^4\Pi,$ $2^{4}\Pi, 1^{4}\Sigma^{+}, 2^{4}\Sigma^{+}, 1^{4}\Delta \pi 1^{4}\Sigma^{-}), 只有 Nesbet^[7]$ 和 Magoulas 等 ^[12] 计算了 $1^2\Pi$, $2^2\Pi$, $2^2\Sigma^+$, $1^2\Delta$ 和 $1^{2}\Sigma^{-}$ 态的 PECs, 并获得了其光谱常数. 另外, Niu 等^[13] 对与BF⁺ 具有相同价电子的BBr⁺ 的计算结 果表明:此类离子体系电子态之间存在强的相互 作用;然而,迄今为止未有任何实验和理论计算对 BF⁺电子态之间的相互作用进行研究.众所周知, 旋轨耦合效应在研究双原子分子离子电子态的光 谱特性和电子态之间相互作用方面扮演着重要的 角色^[14-18].

本文采用高精度的、包含旋轨耦合效应以 及核价相关、标量相对论修正和PECs外推至 完全基组极限的量化从头算方法, 深入地研究 BF+离子前两个离解极限所对应的14个电子 态的光谱特性.本文报道了BF分子 $X^{1}\Sigma^{+}$ 态的 VIPs 和 AIPs, BF⁺ 离子 14 个 Λ-S 态 (X²Σ⁺, 1²Π, $2^{2}\Pi, 2^{2}\Sigma^{+}, 1^{4}\Sigma^{+}, 1^{4}\Delta, 1^{4}\Sigma^{-}, 1^{2}\Delta, 1^{2}\Sigma^{-}, 3^{2}\Sigma^{+},$ $1^{4}\Pi$, $2^{4}\Pi$, $2^{4}\Sigma^{+}$ 和 $3^{2}\Pi$)及其所产生的 30 个 Ω态 $[(1)1/2, (1)^2\Pi_{3/2}, (2)1/2, (3)1/2, (2)3/2, (4)1/2,$ $(3)3/2, (5)1/2, (1)^4 \Delta_{7/2}, (1)^4 \Delta_{5/2}, (4)3/2, (6)1/2,$ $(7)1/2, (5)3/2, (6)3/2, (2)^2 \Delta_{5/2}, (8)1/2, (9)1/2,$ $(3)^4 \Pi_{5/2}, (1)^4 \Pi_{-1/2}, (7)^{3/2}, (10)^{1/2}, (11)^{1/2},$ $(8)3/2, (12)1/2, (9)3/2, (13)1/2, (10)3/2, (4)^{4}\Pi_{5/2}$ $\pi(2)^{4}\Pi_{-1/2}$]的PECs,获得束缚以及准束缚态的 光谱常数(激发能 $T_{\rm e}, D_{\rm e}, R_{\rm e},$ 谐振频率 $\omega_{\rm e}$ 和 非谐振动常数 $\omega_{e}x_{e}$). 研究各种曲线交叉和避 免交叉现象,分析邻近的激发电子态对 $X^2\Sigma^+$, $2^{2}\Pi$, $3^{2}\Sigma^{+}$ 和 $3^{2}\Pi$ 态的扰动. 计算14个Λ-S态和 30个Ω态离解极限处的相对能量. 最后研究 和 (2)3/2—(1)1/2^{势阱一}的跃迁特性 (上标势阱一代 表(1)1/2Ω态第一个势阱).

2 计算方法

本文所有计算都是在 MOLPRO 2010.1 程序 包^[19]中进行的.BF⁺离子和BF分子都属于 $C_{\infty v}$ 群,由于 MOLPRO 程序包的限制,在计算中须将 其具有的 $C_{\infty v}$ 群变换为 C_{2v} 群. C_{2v} 群有4个不可 约表示:A₁,B₁,B₂和A₂. $C_{\infty v} \rightarrow C_{2v}$ 的对应关 系为: $\Sigma^+ \rightarrow A_1$, $\Pi \rightarrow B_1 + B_2$, $\Delta \rightarrow A_1 + A_2$ 和 $\Sigma^- \rightarrow A_2$. C_{2v} 群下,本文第一步计算 BF 分子 X¹ Σ^+ 态和 BF⁺离子 14个 A-S态的 PECs,在 核间距 0.0808—1.0608 nm 的范围内,首先采用 HF SCF 方法分别得到 BF 分子 X¹ Σ^+ 态和 BF⁺离子 X² Σ^+ 态的初始猜测分子轨道和波函,然后使用 态平均的完全活性空间自洽场 (CASSCF)方法 对初始猜测分子轨道和波函进行优化,最后用 内收缩 MRCI+Q(icMRCI+Q)^[20,21] 计算 BF 分子 $X^{1}\Sigma^{+}$ 态和 BF⁺ 离子 14 个 A-S 态的 PECs. 需要指 出的是我们利用态平均的CASSCF方法总共计算 了BF+离子12个双重态(4个A1态、3个B1态、3 个 B_2 态和2个 A_2 态)和9个四重态(3个 A_1 态、2个 B1态、2个B2态和2个A2态),并且每一个态用相 同的权重因子 0.05. 这对应于 $C_{\infty v}$ 群下 BF⁺ 离子 前两个离解极限 $B^{+}({}^{1}S_{g}) + F({}^{2}P_{u}) 和 B^{+}({}^{3}P_{u}) +$ $F(^{2}P_{u})$ 所包含的全部14个A-S态. 为保证A-S 态PECs的计算精度, B原子、B+离子和F原子 都采用较大的相关一致基aug-cc-pV5Z(AV5Z)和 AV6Z^[22,23]. 计算步长取0.02 nm, 在R_e附近, 为获得PECs的细节信息,步长取0.002 nm. 使 用非收缩全电子相关的cc-pCVTZ(CVTZ)^[24]基 组计算核价相关的贡献(记为CV). 使用三级 Douglas-Kroll-Hess (DKH3)哈密顿近似^[25,26]在 cc-pV5Z基组水平上进行相对论修正(记为DK). 在CASSCF及其随后的icMRCI+Q计算中,选择 10个分子轨道(MO)作为活性空间,分别是4个a1, 3个b1和3个b2轨道; B 原子、B+离子和F原子的 2s2p 壳层的电子处于这个活性空间中.也就是说, BF 分子的10个价电子和BF+离子的9个价电子 分布在3-7σ和1-2π MO 上. 其余的4个内核电 子则放入2个闭壳层轨道(2a1)中,对应于BF分子 和BF+离子的1-2σ MO. 另外, B原子、B+离子 和F原子1s闭壳层的4个电子用于核价相关效应 计算. 当进行冻结核计算时, B原子、B+离子和F 原子1s闭壳层的4个电子被冻结. 当采用这12个 轨道(6a1,3b1和3b2)进行计算时,在目前的核间

距范围内所得的PECs既光滑、又收敛.

完全基组极限时的总能量采取参考能和相关 能分别外推公式^[27]得到:

$$\Delta E_X^{\text{ref}} = E_{\infty}^{\text{ref}} + A^{\text{ref}} X^{-\alpha}, \qquad (1)$$

$$\Delta E_X^{\rm corr} = E_\infty^{\rm corr} + A^{\rm corr} X^{-\beta}.$$
 (2)

其中, $\Delta E_{Y}^{\text{ref}}$ 和 $\Delta E_{Y}^{\text{corr}}$ 分别是由 AVXZ基组计 算 的 参 考 能 和 相 关 能 的 能 量, X 是 aug-ccpVXZ(AVXZ)基组的基数. ΔE_{∞}^{ref} 和 ΔE_{∞}^{corr} 分别 是外推至完全基组极限时参考能和相关能的能量; 对于给定的分子, A^{ref}和 A^{corr} 是常数; 外推系数 α 和 β 分别为3.4和2.4.本文计算中, X = 5和6, 即用 AV5Z 和 AV6Z 基组进行外推计算,结合(1)和 (2) 式,得到完全基组极限时的PECs (记为56).将 完全基组极限时的总能量加上经核价相关修正和 标量相对论修正的结果, 便得到同时考虑这两种修 正和外推后的BF分子X¹Σ⁺态和BF⁺离子14个 Λ -S态PECs (记为icMRCI+Q/CV + DK + 56), 并把BF+离子14个Λ-S态PECs 绘在图1中. 第 二步计算 BF⁺ 离子 14 个 Λ -S 态所产生的 30 个 Ω 态 的PECs, 在相同的计算条件下, 采用非收缩全电子 CVTZ基组, 通过态相互作用方法, 利用完全 Breit-Pauli旋轨耦合算符 (\hat{H}_{SO}) 来考虑旋轨耦合效应的 贡献,从而得到icMRCI+Q/CVTZ理论水平上 Ω 态的PECs. 将旋轨耦合效应贡献的能量(记为SO) 加到icMRCI+Q/CV+DK+56的势能中,便得到 icMRCI +Q/CV+DK+56+SO 理论水平上 30 个Ω 态的 PECs.



图 1 BF⁺ 离子 14 个 Λ-S 态的 PECs (a) 7 个 Σ 对称性的 Λ-S 态; (b) 7 个 Π 和 Δ 对称性的 Λ-S 态 Fig. 1. PECs of 14 Λ-S states of BF⁺ cation: (a) 7 Λ-S states with the Σ symmetry; (b) 7 Λ-S states with the Π and Δ symmetries.

基于以上计算的 Λ -S态和 Ω 态的PECs,利 用LEVEL 8.0程序^[28],通过求解原子核运动的 Schrödinger方程,获得BF⁺离子束缚和准束缚的 12个 Λ -S态和28个 Ω 态的光谱常数.

3 结果与讨论

3.1 BF 分子 $X^1\Sigma^+$ 态的电离势

利用 icMRCI+Q/CV+DK+56 理论方法,在 BF 分子 X¹ Σ +态几何构型下,获得了 BF 分子 $X^{1}\Sigma^{+}$ 的 VIPs,在 BF 分子 $X^{1}\Sigma^{+}$ 态和 BF⁺离子 $X^{2}\Sigma^{+}$, $1^{2}\Pi$ 和 $2^{2}\Sigma^{+}$ 态各自几何构型下,获得了 BF 分子 $X^{1}\Sigma^{+}$ 的 AIPs,并把本文计算的结果连同挑选 的实验值 ^[2,4,5] 以及理论值 ^[5,6,8,10,12] 列入表1.

BF分子 X¹Σ⁺态的电子组态为1 $\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2$ 1 $\pi^4 5\sigma^2 2\pi^0 6\sigma^0 7\sigma^0$, 5 σ 轨道失去一个电子 (5 $\sigma \rightarrow \infty$)产生BF⁺(X²Σ⁺),本文计算得到的 VIP 和 AIP 分别为11.0183 eV 和 11.1185 eV,分别对应于BF⁺ (X²Σ⁺, v'' < 0) + e⁻ ← BF (X¹Σ⁺, v = 0) + $h\nu$ 和BF⁺(X²Σ⁺, v'' = 0) + e⁻ ← BF (X¹Σ⁺,

表 1 icMRCI+Q/CV+DK+56 理论水平上 BF 分子 X¹ Σ ⁺ 态的电离势和 BF⁺ 离子 12 个 A-S 电子态的光谱常数 Table 1. Ionization potentials for X¹ Σ ⁺ state of BF molecule and spectroscopic parameters of the 12 A-S states of BF⁺ cation at level of icMRCI+Q/CV+DK+56.

Λ-S 态		$T_{\rm e}/{\rm cm}^{-1}$	$R_{\mathrm{e}}/\mathrm{nm}$	$\omega_{\rm e}/{\rm cm}^{-1}$	$\omega_{\mathrm{e}} x_{\mathrm{e}}/\mathrm{cm}^{-1}$	$D_{\rm e}/{\rm eV}$	电离	VIPs/eV	AIP/eV
${\rm X}^2\Sigma^+$	本文	0	0.12095	1705.21	13.61	5.1314	$BF^+(X^2\Sigma^+) \leftarrow BF(X^1\Sigma^+)$	11.0183	11.1185
	实验 ^[2]							$11.06 {\pm} 0.10$	
	实验 ^[4]	0	0.121	1680^{a}	—				11.115 ± 0.004
	实验 ^[5]	0	$0.1208 {\pm} 0.0005$	1765 ± 20	—	$5.09 {\pm} 0.14$			$11.12 {\pm} 0.01$
	理论 [<mark>5</mark>]							11.82^{b}	
	理论 ^[6]							10.928^{c}	
	理论 ^[8]							10.087^{d}	
	理论 ^[9]	0	0.1208	1743	10	4.9677			
	理论 [<mark>10</mark>]	0	0.1212	1670		4.9812		11.165^{e}	11.070^{f}
	理论 [<mark>11</mark>]	0	0.12362						
	理论 ^{[12]g}	0	0.12088	1706.92	10.89	5.0758			11.09
	理论 ^{[12] h}	0	0.1213	1692.2	10.62	5.1647			
$1^2\Pi_i$	本文	39605.29	0.24224	159.151	6.170	0.1618	$BF^+(1^2\Pi) \leftarrow BF(X^1\Sigma^+)$	17.2846	15.9334
	理论 [<mark>5</mark>]							19.09^{b}	
	理论 [<mark>6</mark>]							20.464^{c}	
	理论 [<mark>8</mark>]								16.028
$2^2\Pi_r$	本文	56031.87	0.13910	1771.38	61.53	2.7699			
	理论 ^{[12] h}	56416.4	0.1390	1603.3	19.21	2.8100			
$2^2\Sigma^+$	本文	60919.57	0.18170	759.311	4.955	2.1738	$BF^+(2^2\Sigma^+) \leftarrow BF(X^1\Sigma^+)$	20.2238	18.6133
	理论 [<mark>5</mark>]							22.43^{b}	
	理论 [<mark>6</mark>]							23.452^{c}	
	理论 ^{[12] h}	59604	0.1852	841.7	11.83	2.4110			
$1^4\Sigma^+$	本文	67973.71	0.16063	625.475	10.15	1.3017			
$1^4\Delta$	本文	69622.62	0.16529	565.733	9.310	1.0973			
$1^4\Sigma^-$	本文	70655.25	0.16907	527.812	8.651	0.9698			
$1^2\Delta$	本文	71363.49	0.16801	529.993	10.33	0.8795			
	理论 ^{[12] h}	71732.40	0.1683	528.0	9.98	0.9063			
$1^2\Sigma^-$	本文	71755.47	0.16878	518.212	10.38	0.8320			
	理论 ^{[12] h}	72243.1	0.1689	516.7	9.14	0.8456			
$3^2\Sigma^+$	本文	76480.54	0.21220	377.343	2.756	0.2329			
$1^{4}\Pi$	本文	77921.18	0.28487	99.9362	4.702	0.0724			
$3^2\Pi$	本文	102843.46	0.15041	944.835	3.315	3.1639			

a, $\Delta G_{1/2} = G(v'' = 1) - G(v'' = 0)$ 间距; b, 利用 HFSCF 方法和 BF(X¹\Sigma⁺) 实验 $R_e = 0.12626$ nm 计算得到的; c, 利用 SCF 方法 结合原子组合基组获得的 BF(X¹Σ⁺) $R_e = 0.12457$ nm 计算得到的; d, 利用 HF-Roothaan 波函和 BF(X¹Σ⁺) 实验 $R_e = 0.12653$ nm 计算得到的; e, CCSD(T)-DK/AV5Z 结果; f, CCSD(T) 理论水平下考虑了核价相关修正、标量相对论修正和零点能修正的结果; g, RCCSD(T)/aug-cc-pCV5Z-DK 结果; h, MRCI+Q/AV6Z 结果. v = 0) + $h\nu$ 的跃迁, 由表1可知, 没有理论结 果比本文更接近实验值^[2,4,5]. X¹Σ⁺态1π轨 道失去一个电子(1 $\pi \to \infty$)产生BF⁺(1²Π), 本 文计算得到的VIP和AIP分别为17.2846 eV和 15.9334 eV, 分别对应于BF⁺(1²Π, v' > 19) + e⁻ ← BF(X¹Σ⁺, v = 0) + $h\nu$ 和BF⁺(1²Π, v' =0) + e⁻ ← BF(X¹Σ⁺, v = 0) + $h\nu$ 的跃迁. BF 分子X¹Σ⁺态4 σ 轨道失去一个电子(4 $\sigma \to \infty$) 产生BF⁺(2²Σ⁺),本文计算得到的VIP和AIP分 别为20.2238 eV和18.6133 eV, 分别对应于BF⁺ (2²Σ⁺, 20 < v' < 21) + e⁻ ← BF(X¹Σ⁺, v = 0) + $h\nu$ 和BF⁺(2²Σ⁺, v' = 0) + e⁻ ← BF(X¹Σ⁺, v = 0) + $h\nu$ 和BF⁺(2²Σ⁺, v' = 0) + e⁻ ← BF(X¹Σ⁺, v = 0) + $h\nu$ 的跃迁.

3.2 BF⁺离子 Λ -S态的光谱常数

B原子和F原子基态的电离能分别为66928.01 和140524.47 cm⁻¹^[29,30].因此,BF⁺离子的第一离 解极限为B⁺(¹S_g) + F(²P_u).B⁺离子第一激发态 ³P_u相对于基态¹S_g的能级为37345.00 cm⁻¹^[31]. 利用这些电离能和能级,确定BF⁺离子的第二 离解极限为B⁺(³P_u) + F(²P_u).利用分子群论 理论,确定这前两个离解极限所产生的14个A-S 态为X²Σ⁺,1²Π,1²Δ,2²Σ⁺,3²Σ⁺,1²Σ⁻,2²Π, 3²Π,1⁴Π,2⁴Π,1⁴Σ⁺,2⁴Σ⁺,1⁴Δ和1⁴Σ⁻.在 icMRCI+Q/CV+DK+56理论水平下,本文分别 计算了B⁺(¹S_g),B⁺(³P_u)和F(²P_u)的能量,并把 本文计算的BF⁺离子前两个离解极限B⁺(³P_u) + F(²P_u)与B⁺(¹S_g) + F(²P_u)的能量间隔连同实验 值^[31]以及理论值^[12]列入表2.由表2可知,本文 所计算的这两个离解极限的能量间隔与实验值^[31] 的偏离为96.34 cm⁻¹(0.258%),明显优于 Magoulas 等^[12]利用 MRCI/AV6Z的计算结果,这表明本文 的计算能很好地描述 BF⁺离子的离解特性.

BF⁺离子X²Σ⁺态主要电子组态是1σ²2σ² 3σ²4σ²1π⁴5σ¹2π⁰6σ⁰7σ⁰(0.8570),其他电子组态 所占的权重很小. 其势阱深度为41388.00 cm⁻¹, 有 33 个振动态,本文计算的 R_e 和 D_e 与实验 值符合得很好. 它们与实验值^[4,5]的最大 偏离分别为0.00015 nm (0.124%)和0.0414 eV (0.813%);由表1可知,仅Rosmus等^[9]获得 的 R_e 以及Magoulas等^[12]在RCCSD(T)/aug-ccpCV5Z-DK理论水平计算的 R_e 和 D_e 值比本文 更接近实验结果^[4,5].本文得到的 $\Delta G_{1/2}$ 为 1679.04 cm⁻¹,仅比实验值^[4]小0.96 cm⁻¹.本文的 ω_e 虽然比实验值^[5]小59.79 cm⁻¹,但与Magoulas 等^[12]在RCCSD(T)/aug-cc-pCV5Z-DK理论水平 得到的结果接近.

表 2 icMRCI + Q/CV+DK+56 理论水平上获得的 14 个 Λ -S 态离解极限处的相对能量 Table 2. Relative energies of the 14 Λ -S states in the dissociation limits at the level of icMRCI + Q/CV+DK+56.

京鼦通洋	۸ c خ	相对能量			
內肝迴迫	يې د-۲	本文计算	理论 ^{[12}]	实验 ^[31]	
$\mathrm{B^+(^1S_g)}{+}\mathrm{F(^2P_u)}$	$X^2\Sigma^+, 1^2\Pi$	0.00	0.00	0.00	
$\mathrm{B^+(^3P_u)}{+}\mathrm{F(^2P_u)}$	$1^{2}\Delta, 2^{2}\Sigma^{+}, 3^{2}\Sigma^{+}, 1^{2}\Sigma^{-}, 2^{2}\Pi, 3^{2}\Pi, 1^{4}\Pi, 2^{4}\Pi, 1^{4}\Sigma^{+}, 2^{4}\Sigma^{+}, 1^{4}\Delta, 1^{4}\Sigma^{-}$	37441.34	37504.77	37345.00^{a}	

a, 通过平均 ${}^{3}P_{0}$, ${}^{3}P_{1}$ 和 ${}^{3}P_{2}$ 态的原子能级获得.

 $X^2\Sigma^+$ 态电子组态中一个电子从1π → 5σ 的激发产生1²Π电子态,在核间距0.13910 nm附 近,由于1²Π态与2²Π态的避免交叉,导致1²Π态 的PEC出现不光滑的点.另外,不同于文献[12] 中1²Π态为排斥态,本文计算的1²Π态与BBr⁺ 的1²Π态^[13]相似,具有一个浅的势阱,势阱的深 度和位置分别为1305.22 cm⁻¹和0.24224 nm,包 含19个振动能级(78.03, 224.85, 359.36, 482.70, 595.34, 697.90, 790.61, 873.52, 946.88, 1010.98, 1066.23, 1113.30, 1152.84, 1185.70, 1212.99, 1235.23, 1252.72, 1266.49 和1277.17 cm⁻¹),由于 其 R_e 比 $X^2\Sigma^+$ 态的 R_e 大0.12129 nm,从而导致 在Franck-Condon区域是排斥的,这给实验上观 察这个态带来了很大的困难. $X^2\Sigma^+$ 电子组态 中一个电子从5σ → 2π的激发产生2²Π态, 2²Π 态具有较深的势阱,势阱的深度和位置分别为 22340.74 cm⁻¹和0.13910 nm. $X^2\Sigma^+$ 电子组态中 一个电子从4σ → 5σ的激发产生2²Σ⁺态, 2²Σ⁺ 态也具有较深的势阱,势阱的深度和位置分别 为17533.83 cm⁻¹和0.18170 nm. $X^2\Sigma^+$ 态电子组 态中一个电子从1π →2π的激发产生1⁴Σ⁺, 1⁴Δ, 1⁴Σ⁻, 1²Δ, 1²Σ⁻和3²Σ⁺6个态. 其中, 3²Σ⁺态 具有较浅的势阱,势阱深度为1878.00 cm⁻¹,包 含8个振动能级(181.98,509.40,796.10,1044.60, 1258.35,1450.13,1633.10和1803.93 cm⁻¹),是一 个弱束缚态,同样在Franck-Condon区域是排斥 的.其余的5个电子态特征是:1)各自 R_e 处的位 置和能量分别密集的分布在0.1600—0.1691 nm和 -124.041—-124.024 Hartree的范围内;2)在各自 的吸引支分别与 $2^2\Pi$ 态交叉;3)它们到 $X^2\Sigma^+$ 态的 跃迁是禁阻的,因此,在实验上很难观察到 $X^2\Sigma^+$ 到这5个态的跃迁.

 $X^2\Sigma^+$ 电子组态中一个电子从4σ → 2π的 激发产生1⁴Π和3²Π态. 1⁴Π势阱的深度和位 置分别为584.24 cm⁻¹和0.28487 nm,包含12个 振动能级(48.79,139.30,220.32,292.17,355.83, 403.70,438.58,475.71,507.06,531.66,551.47和 566.60 cm⁻¹),势阱高于离解极限,因此,1⁴Π是不 稳定的态.由于3²Π与4²Π态的避免交叉,从而导 致3²Π态在核间距R = 0.19680 nm处出现势垒, 3² Π态的势垒和势阱都高于离解极限,并且预解离 (将在3.3节讨论)使这个态变得更加不稳定. $X^2 \Sigma^+$ 电子组态中一个电子从1π → 6σ和4σ → 6σ的激 发分别产生排斥态 2⁴ Π和2⁴ Σ⁺态.

3.3 BF⁺离子 Λ -S态的相互作用

为了讨论BF⁺离子A-S态的PECs交叉和态 之间的相互作用,图2给出了PECs交叉区域的放 大图连同 $X^2\Sigma^+$,2²П,1⁴ Σ^+ ,3² Σ^+ 和3²П态对应 的振动能级.从图2可以看到有三个重要的交叉区 域.第一区域位于能量-124.17—-124.16 Hartree 范围内,如图2(a)所示,在这个区域,X² Σ^+ 态的 PEC与1²П态的PEC交叉.第二区域位于核间距 0.12—0.30 nm和能量-124.08—-123.99 Hartree 范围内,如图2(b)和图2(c)所示,主要的曲线交 叉组成是:2²П态与2² Σ^+ ,1⁴ Σ^+ ,1⁴ Δ ,1⁴ Σ^- ,1² Δ , 1² Σ^- ,3² Σ^+ 和1⁴П态PECs交叉;1⁴ Σ^+ 和2² Σ^+ 态 PECs交叉;3² Σ^+ 和1⁴П态PECs交叉.第三区域



图 2 BF⁺ 离子 PECs 交叉区域的放大图以及 (a) $X^2\Sigma^+$, (b) $2^2\Pi \pi 1^4\Sigma^+$, (c) $3^2\Sigma^+ \pi 1^4\Pi$, (d) $3^2\Pi$ 态所对应的振动能级 Fig. 2. An enlarged view of crossing regions for PECs of BF⁺ cation and corresponding vibrational levels of the (a) $X^2\Sigma^+$, (b) $2^2\Pi$ and $1^4\Sigma^+$, (c) $3^2\Sigma^+$ and $1^4\Pi$, and (d) $3^2\Pi$ states.

063301-6



图 3 在曲线交叉区域,与 (a) $X^2\Sigma^+$, $2^2\Pi \pi 3^2\Sigma^+$ 态以及 (b) $2^2\Pi$, $1^4\Sigma^+ \pi 3^2\Pi$ 态相关的旋轨耦合矩阵元的绝对值 Fig. 3. Evolution of the absolute values of spin-orbit matrix elements related to the (a) $X^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$, and $3^2\Sigma^+$ states and (b) $2^2\Pi$, $1^4\Sigma^+$, and $3^2\Pi$ states in the curve crossing regions.

位于核间距0.10—0.20 nm和能量—123.96— —123.78 Hartree范围内, $3^{2}\Pi$ 态分别与 $2^{4}\Pi$ 和 $2^{4}\Sigma^{+}$ 态PECs交叉, 如图2(d)所示.为了决定这 些不同自旋多重性和对称性PECs的耦合强度,本 文计算了两个相互作用电子态在曲线交叉区域的 旋轨耦合矩阵元, 这些旋轨耦合矩阵元的绝对值随 核间距的变化如图3所示.

在第一个曲线交叉区域, $X^2\Sigma^+$ 态 PEC 和 $1^2\Pi$ 态 PEC 的排斥部分相交于 R = 0.21016 nm, 位于 $X^2\Sigma^+$ 态的 v'' = 30 和 v'' = 31 振动能级之间. 在交叉点, 它们之间旋轨耦合矩阵元的绝对值为 122.44 cm⁻¹, 这为 $X^2\Sigma^+$ 态提供了一个强的预解 离通道.

在第二个交叉区域, $2^2 \Pi$ 态与 $2^2 \Sigma^+$, $1^4 \Sigma^+$, $1^{4}\Delta, 1^{4}\Sigma^{-}, 1^{2}\Delta, 1^{2}\Sigma^{-}, 3^{2}\Sigma^{+}$ 和 $1^{4}\Pi$ 态 PECs 分别 在核间距R = 0.16209, 0.17877, 0.18421, 0.18795,0.19291, 0.19510, 0.24760 和 0.25891 nm 处交叉, 相应交叉点旋轨耦合矩阵元的绝对值分别为 12.63, 66.93, 68.59, 68.88, 29.02, 29.14, 22.58 和 26.02 cm⁻¹; 然而,除了 $2^2 \Pi$ 态与 $2^2 \Sigma^+$ 态的交 叉点位于 $2^2\Sigma^+$ 态的排斥支外,其他的交叉点 位于这些电子态的吸引支,因此预解离通道: $2^2\Pi(v' \ge 9) \rightarrow 1^4\Sigma^+, \ 2^2\Pi(v' \ge 10) \rightarrow 1^4\Delta,$ $2^{2}\Pi(v' \ge 11) \rightarrow 1^{4}\Sigma^{-} \operatorname{fl} 2^{2}\Pi(v' \ge 22) \rightarrow 1^{4}\Pi$ 不能打开; $(12^2 \Pi \& v') \ge 4$ 的振动能级将要被微扰, 当v' ≥ 9时, 2²П态与这些态之间的微扰进一步增 强. $1^{4}\Sigma^{+}$ PEC 和 $2^{2}\Sigma^{+}$ PEC 在 R = 0.14165 nm 处交叉, 位于1⁴ Σ ⁺态的v' = 3和v' = 4振动能级 之间, 但在交叉点处 $(1^{4}\Sigma^{+}-2^{2}\Sigma^{+})$ 的旋轨耦合矩 阵元的绝对值为0.00 cm⁻¹,因此这个通道是禁阻

的; $1^{4}\Delta$, $1^{4}\Sigma^{-}$, $1^{2}\Delta$ 和 $1^{2}\Sigma^{-}$ 态的势阱位于 $1^{4}\Sigma^{+}$ 态的内部,其中1⁴ Σ ⁺态与1⁴ Δ 和1² Δ 态之间不存 在相互作用, $1^{4}\Sigma^{-}$ 和 $1^{2}\Sigma^{-}$ 态势阱的底部分别比 $1^{4}\Sigma^{+}$ 态v' = 4和v' = 6的能级略高,因此, $1^{4}\Sigma^{+}$ 态 $v' \ge 4$ 的振动能级将要被这两个态微扰. 另外 从图3可以看出,在整个束缚区域, $(1^{4}\Sigma^{+}-1^{4}\Sigma^{-})$ 和 $(1^{4}\Sigma^{+}-1^{2}\Sigma^{-})$ 的旋轨耦合矩阵元的绝对值分别 大于115.00 和136.00 cm⁻¹, 这将增强它们之间的 微扰并且增大了检测 $1^4\Sigma^+$ 态v' ≥ 4振动能级的 困难. $3^2\Sigma^+$ 和 $1^4\Pi$ 态的势阱有重叠部分, 交叉点 位于 $3^2\Sigma^+$ 态的 $v' = 4 \pi v' = 5$ 振动能级之间,虽 然交叉点(R = 0.28482 nm)处旋轨耦合矩阵元的 绝对值高达95.53 cm⁻¹, 但是这个交叉点接近1⁴Π 态的势阱,所以预解离通道 $3^2\Sigma^+(v' \ge 4) \rightarrow 1^4\Pi$ 不能打开, $Q_{32}\Sigma^{+} \stackrel{*}{\sim} v' \ge 4$ 的振动能级与1⁴II态 $v' \ge 0$ 的振动能级存在着强的微扰.

在第三个曲线交叉区域, $3^{2}\Pi$ 态与排斥态 $2^{4}\Pi$ 和 $2^{4}\Sigma^{+}$ 态 PECs 分别在核间距R = 0.15573和 0.17013 nm 处交叉. 在相应的交叉点处, $(3^{2}\Pi-2^{4}\Pi)$ 和 $(3^{2}\Pi-2^{4}\Sigma^{+})$ 旋轨耦合矩阵元的绝对值分别为 42.76和 94.12 cm⁻¹. 所以这两个通道 $3^{2}\Pi(v' \ge 0)$ $\rightarrow 2^{4}\Pi$ 和 $3^{2}\Pi(v' \ge 2) \rightarrow 2^{4}\Sigma^{+}$ 都能导致预解离 的产生. 因此,旋轨耦合诱导 $3^{2}\Pi$ 的预解离始于 v' = 0的振动能级.

3.4 Ω 态的 PECs 和光谱常数

考虑旋轨耦合效应后, BF⁺离子14个A-S态 将产生30个Ω态, 包含2 个Ω = -1/2态、13 个 Ω = 1/2态、10 个Ω = 3/2态、4 个Ω = 5/2态 和1 个Ω = 7/2态. 旋轨耦合效应使离解极限 B⁺(¹S_g)+F(²P_u)和B⁺(³P_u)+F(²P_u)分别分裂成 2条和6条渐近线,其中B⁺(¹S₀)+F(²P_{3/2})的能 量最低.我们把30个Ω态离解极限处的相对能量 列入表3.由表3可知,本文计算得到的B⁺离子 ³P₀-¹S₀,³P₁-¹S₀,³P₂-¹S₀和F原子²P_{3/2}-²P_{1/2}的 能量间隔分别为37434.03,37441.34,37455.95和 402.00 cm⁻¹,它们分别与实验值^[31,32]37335.54, 37341.65, 37357.80 和 404.10 cm⁻¹符合得很好. 30 个 Ω 态的 PECs 见图 4.为了使 Ω = 1/2 和 Ω = 3/2的态能清晰地显示, 图 4 (a) 和图 4 (b) 仅给出了核 间距 0.0808—0.5000 nm 范围内的 PECs. 相应的束 缚和准束缚 Ω 态的光谱常数以及各自 R_e 处主要的 Λ-S 态权重列于表 4.

表 3 icMRCI +Q/CV+DK+56+SO 理论水平上获得的 Ω 态离解极限处的相对能量 Table 3. Relative energies of the Ω states obtained by the icMRCI +Q/CV+DK+56+SO calculations in the dissociation limits.



图 4 BF⁺ 离子 30 个 Ω 态的 PECs (a) $\Omega = 1/2$; (b) $\Omega = 3/2$; (c) $\Omega = 5/2$; (d) $\Omega = 7/2 \ \pi \ \Omega = -1/2$ Fig. 4. PECs of 30 Ω states of the BF⁺ cation: (a) $\Omega = 1/2$; (b) $\Omega = 3/2$; (c) $\Omega = 5/2$; (d) $\Omega = 7/2$ and $\Omega = -1/2$.

063301 - 8

表 4 icMRCI+Q/CV+DK+56+SO理论水平上计算的 28 个束缚和准束缚的 Ω态的光谱常数

Table 4. Spectroscopic parameters of the 28 bound and quasibound Ω states of BF⁺cation at level of icM-RCI+Q/CV+DK+56+SO.

数据来源	$T_{\rm e}/{\rm cm}^{-1}$	$R_{\mathrm{e}}/\mathrm{nm}$	$\omega_{\rm e}/{\rm cm}^{-1}$	$\omega_{\rm e} x_{\rm e}/{\rm cm}^{-1}$	$D_{\rm e}/{\rm eV}$	在 R _e 附近主要的 Λ-S 态/%
(1)1/2 ^{势阱一}	0	0.12094	1705.77	13.77	5.0723^{a}	$X^{2}\Sigma^{+}(100.00)$
$(1)1/2^{ https://dots.org//dots.org/dots.org/dots.org/2011/2011/2011/2011/2011/2011/2011/201$	39785.70	0.25925	206.071	14.62	0.1402^{a}	$1^2\Pi(98.84), X^2\Sigma^+(1.16)$
$(1)^2\Pi_{3/2}$	39474.49	0.24194	159.475	6.668	$0.1594^{\rm b}$	$1^2\Pi(100.00)$
(2)1/2	40519.63	0.20530	_		0.1100^{bc}	$1^2\Pi(79.51), \mathrm{X}^2\Sigma^+(20.49)$
$(3)1/2^{2}$	56026.39	0.13903	1744.28	53.17	2.7595^{a}	$2^{2}\Pi(99.98), 1^{2}\Pi(0.02)$
(3)1/2 ^{势阱二}	60919.35	0.18170	761.400	6.297	$2.1527^{\rm a}$	$2^{2}\Sigma^{+}(99.99), 2^{2}\Pi(0.01)$
(2)3/2	56040.43	0.13918	1795.14	68.02	2.7580	$2^{2}\Pi(99.98), 1^{2}\Pi(0.02)$
(4)1/2	63337.53	0.16196	2534.67	465.6	1.8557	$2^{2}\Sigma^{+}(86.95), 2^{2}\Pi(13.04)$
(3)3/2	67967.34	0.16064	633.522	15.95	1.2877	$1^{4}\Sigma^{+}(99.73), 2^{2}\Pi(0.02), 1^{4}\Sigma^{-}(0.24)$
(5)1/2	67969.76	0.16069	630.536	15.93	1.3079	$1^{4}\Sigma^{+}(99.88), 1^{2}\Sigma^{-}(0.08), 1^{4}\Sigma^{-}(0.03)$
$(1)^4 \Delta_{7/2}$	69505.20	0.16530	567.535	10.66	1.0974	$1^{4}\Delta(100.00)$
$(1)^4 \Delta_{5/2}$	69577.63	0.16530	567.545	10.78	1.0927	$1^4 \Delta(99.51), 1^2 \Delta(0.49)$
(4)3/2	69647.86	0.16530	570.933	12.59	1.0968	$1^4 \Delta(99.37), 1^2 \Delta(0.61), 2^2 \Pi(0.02)$
(6)1/2	69742.89	0.16510	572.736	14.27	1.0649	$1^4 \Delta(99.94), 2^2 \Pi(0.06)$
(7)1/2	70655.91	0.16901	532.492	10.22	0.9527	$1^{4}\Sigma^{-}(99.92), 1^{4}\Sigma^{+}(0.04), 2^{2}\Pi(0.02), 3^{2}\Sigma^{+}(0.02)$
(5)3/2	70667.10	0.16892	531.194	6.381	0.9740	$1^{4}\Sigma^{-}(99.62), 1^{4}\Sigma^{+}(0.34), 2^{2}\Pi(0.04)$
$(6)3/2^{势阱-}$	71338.91	0.16800	534.453	16.12	$0.8928^{\rm a}$	$1^2 \Delta(99.31), 1^4 \Delta(0.66), 2^2 \Pi(0.02)$
(6)3/2 ^{势阱二}	77935.44	0.28494		—	$0.0761^{\rm ad}$	$1^{4}\Pi(99.00), 1^{4}\Sigma^{+}(0.35), 1^{2}\Sigma^{-}(0.24), 1^{4}\Delta(0.25), 3^{2}\Pi(0.16)$
$(2)^2 \Delta_{5/2}$	71407.83	0.16821	530.517	10.13	0.8577	$1^2 \Delta(99.47), 1^4 \Delta(0.51), 1^4 \Pi(0.02)$
(8)1/2	71760.08	0.16879	518.709	13.68	0.8001^{a}	$1^2\Sigma^-(99.88), 1^4\Sigma^+(0.11)$
$(9)1/2^{势阱-}$	76478.35	0.21225	381.885	39.25	0.2284	$3^{2}\Sigma^{+}(99.61), 2^{2}\Pi(0.14), 1^{4}\Pi(0.16), 1^{4}\Sigma^{-}(0.09)$
(9)1/2 ^{势阱二}	77936.32	0.27863	—		$0.0476^{\rm ad}$	$1^{4}\Pi(99.00), 3^{2}\Pi(0.16), 2^{4}\Sigma^{+}(0.06), 1^{4}\Sigma^{+}(0.52), 1^{2}\Sigma^{-}(0.06)$
$(3)^4\Pi_{5/2}$	77937.20	0.28407	99.2335	3.146	0.0858	$1^{4}\Pi(99.30), 3^{2}\Sigma^{+}(0.23), 1^{2}\Delta(0.20), 1^{4}\Delta(0.11), 2^{4}\Pi(0.16)$
$(1)^4 \Pi_{-1/2}$	77939.17	0.28404	105.471	5.044	0.0875	$1^{4}\Pi(99.25), 1^{2}\Sigma^{-}(0.23), 2^{2}\Sigma^{+}(0.20), 1^{4}\Sigma^{-}(0.22), 2^{2}\Pi(0.10)$
(7)3/2	78177.74	0.25346	228.136	43.87	0.0568	$1^{4}\Pi(98.60), 3^{2}\Pi(1.98), 2^{4}\Sigma^{+}(0.13), 1^{4}\Delta(0.15), 1^{4}\Sigma^{+}(0.04)$
(10)1/2	78183.89	0.25308	102.291	28.64	0.0433	$1^{4}\Pi(98.72), 3^{2}\Pi(0.74), 2^{4}\Sigma^{+}(0.16), 1^{4}\Sigma^{+}(0.20), 1^{2}\Sigma^{-}(0.08)$
(11)1/2	102465.24	0.15038	—	—	0.0203^{e}	$3^2\Pi(100.00)$
(8)3/2	102504.97	0.15038	—		0.0206^{e}	$3^2\Pi(100.00)$
(12)1/2	102799.72	0.15702	—	—	0.2589^{bd}	$3^2\Pi(100.00)$
(9)3/2	102847.35	0.15691	—	—	$0.2628^{\rm bd}$	$3^2\Pi(100.00)$
(13)1/2	105363.19	0.17090	3425.22	983.6	2.8023	$3^{2}\Pi(99.91), 2^{4}\Pi(0.08), 2^{4}\Sigma^{+}(0.01)$
(10)3/2	105443.95	0.17086	3373.57	946.2	2.8021	$3^{2}\Pi(99.90), 2^{4}\Pi(0.06), 2^{4}\Sigma^{+}(0.04)$

a,势 全低于无穷远处,离解能为势阱相对于无穷远处的能量差值;b,势 全高于无穷远处,离解能为势阱相对于势 全的能量差值;c,仅有2个振动态;d,仅有1个振动态;e,不包含任何振动态.

由 3.3 节的讨论知, $X^2\Sigma^+$ 态和 $1^2\Pi$ 态的 PECs 在核间距R = 0.21016 nm处相交,由于具有相 同对称性的Ω态之间存在避免交叉规则,因此, $X^2\Sigma^+$ 分裂出的1个 $\Omega = 1/2$ 分量与1²П态所分 裂出的 $1 \land \Omega = 1/2$ 分量之间的避免交叉导致: (1)1/2 Ω态具有1个势垒和两个势阱(以下用上标 势阱一和势阱二分别表示第一个势阱和第二个势 阱); (2)1/2态在 $R_e = 0.20530$ nm 附近出现一局 域势阱. 对于 (1)1/2 Ω态, (1)1/2^{势阱-} 主要来自于 $X^{2}\Sigma^{+}$ 态,由表1和表4知,它的 R_{e}, ω_{e} 和 $\omega_{e}x_{e}$ 与 相应 $X^1\Sigma^+$ 态的差别很小, 仅 D_a 降低了 0.0591 eV, 更接近于实验值5.09 eV^[5]. (1)1/2^{势阱二}主要来自 于1²Ⅱ态,势阱深度为866.05 cm⁻¹,包含8个振动 能级 (99.26, 272.86, 408.31, 526.29, 629.75, 719.24, 796.05 和 860.15 cm⁻¹). 对于 (2)1/2 态, 势阱的深 度为887.12 cm⁻¹,包含2个振动能级(257.99 和 718.12 cm⁻¹). 1² П Λ -S 态分裂出的(1)² П_{3/2} Ω 成分,由于与其他的Ω态之间不存在避免交叉 现象,因此 $(1)^{2}\Pi_{3/2}$ Ω态的PEC与 $1^{2}\Pi$ Λ-S态的 PEC的形状相同. 由表1和表4 知, 其 T_{e} , R_{e} , $ω_{e}, ω_{e}x_{e}$ 和 D_{e} 比相应的 1² Π Λ-S 态分别降低了 130.80 cm^{-1} , 0.00030 nm, 0.324 cm⁻¹, 0.498 cm⁻¹ 和 0.0024 eV.

由 3.3 节 的 讨 论 知, $2^2 \Pi$ 态 与 $2^2 \Sigma^+$, $1^4 \Sigma^+$, $1^{4}\Delta$, $1^{4}\Sigma^{-}$, $1^{2}\Delta$, $1^{2}\Sigma^{-}$, $3^{2}\Sigma^{+}$ π $1^{4}\Pi$ 态 的 PECs 在核间距0.16-0.26 nm的范围内交叉,因此, 2^2 Π分裂出的2 个 Ω 分量 (1/2 和3/2) 与8 个 Λ-S 态 $(2^{2}\Sigma^{+}, 1^{4}\Sigma^{+}, 1^{4}\Delta, 1^{4}\Sigma^{-}, 1^{2}\Delta, 1^{2}\Sigma^{-}, 3^{2}\Sigma^{+}\pi)$ $1^{4}\Pi$)分裂出的17个 Ω 分量(1个-1/2,7个1/2, 5个3/2,3个5/2和1个7/2)之间存在12个避免 交叉点; 同理, 3²Π态分裂出的2个Ω分量(1/2和 3/2) 与 $2^4\Pi$ 和 $2^4\Sigma^+$ 态所分裂出的 6 个 Ω 分量 (1 个 -1/2, 2个1/2, 2个3/2和1个5/2)之间存在4个 避免交叉点; 另外, $2^2\Sigma^+$ 分裂出的1个 $\Omega = 1/2$ 的态与 $1^{4}\Sigma^{+}$ 态分裂出的 $\Omega = 1/2$ 的态之间存在 1个避免交叉点; $3^2\Sigma^+$ 分裂出的1个 $\Omega = 1/2$ 的 态与1⁴II态分裂出的 $\Omega = 1/2$ 的态之间存在1个 避免交叉点.并且在避免交叉点附近,Ω态的Λ-S成分有显著的变化并且将形成一些局域势阱, 所以,这些 Ω 态的PECs的形状与相应的A-S态的 PECs的形状明显的不同. 其中, (2)3/2, (4)1/2, (3)3/2, (5)1/2, (4)3/2, (6)1/2, (7)1/2, (5)3/2,(8)1/2, (7)3/2, (10)1/2, (11)1/2, (8)3/2, (12)1/2,(9)3/2, (12)1/2, (13)1/2和(10)3/2这18个Ω态具 有单势阱; (3)1/2, (6)3/2和(9)1/2这3个Ω态具有 双势阱.

首先讨论18个单势阱Ω态,对于(2)3/2Ω 态,其主要的A-S成分从R = 0.13918 nm处的 $2^{2}\Pi$ (99.98%) 变化到 $R = 0.17880 \text{ nm} 处的 1^{4}\Sigma^{+}$ (97.98%), 其势阱深度为22245.73 cm⁻¹, 包含36 个振动能级. 对于(4)1/2 Ω 态,其主要的A-S 成分从R = 0.14080 nm 处的1⁴ Σ^+ (99.94%)变 化到R = 0.16196 nm 处的 $2^{2}\Sigma^{+}(86.95\%)$ 又变化 到R = 0.16480 nm 处的 $2^{2}\Pi$ (99.91%) 再变化到 R = 0.17880 nm 处的 1⁴ Σ^+ (99.17%), 其势阱深 度为14967.29 cm⁻¹, 包含33个振动能级. 对于 (3)3/2 Ω态, 其主要的 Λ-S 成分从 R = 0.15080 nm 处的 $1^{4}\Sigma^{+}$ (99.84%)变化到R = 0.17880 nm 处 的 $2^{2}\Pi$ (96.50%)再变化到R = 0.18480 nm 处的 1⁴Δ (97.35%), 其势阱深度为10386.42 cm⁻¹, 包 含33个振动能级. 对于(5)1/2 Ω态,其主要的 Λ -S成分从R = 0.14080 nm 处的 2²Σ⁺ (99.97%) 变化到R = 0.16069 nm 处的 $1^{4}\Sigma^{+}$ (99.88%) 再 变化到R = 0.17880 nm 处的 $2^{2}\Pi$ (96.18%)以 及变化到R = 0.18480 nm 处的1⁴ Δ (89.78%), 其势阱深度为10549.05 cm⁻¹,包含33个振动 能 级. 对于(4)3/2 Ω态,其主要的A-S成分 R = 0.18480 nm 处的 $2^{2}\Pi$ (77.51%) 再变化到 R = 0.18880 nm 处的 1⁴ Σ^{-} (95.95%),其势阱深 度为8823.76 cm⁻¹,包含33个振动能级.对于 (6)1/2 Ω态, 其主要的 A-S 成分从 R = 0.16510 nm 处的1⁴ Δ (99.94%)变化到R = 0.18480 nm 处的 $2^{2}\Pi$ (74.34%) 再变化到 R = 0.18880 nm 处的 $1^{4}\Sigma^{-}$ (98.82%), 其势阱深度为8589.36 cm⁻¹, 包含30 个振动能级. 对于(7)1/2 Ω态, 其主要的A-S成 分从R = 0.16901 nm 处的 $1^{4}\Sigma^{-}$ (99.92%) 变化 到R = 0.18880 nm 处的 $2^{2}\Pi$ (78.76%) 再变化到 R = 0.19680 nm 处的 $1^{2}\Sigma^{-}$ (98.02%), 其势阱深 度为7684.03 cm⁻¹,包含32个振动能级. 对于 (5)3/2 Ω态,其主要的 A-S 成分从 R = 0.16892 nm 处的 $1^{4}\Sigma^{-}$ (99.62%)变化到R = 0.18880 nm处 的 $2^{2}\Pi$ (96.49%)再变化到R = 0.19480 nm处的 $1^{2}\Delta$ (98.04%), 其势阱深度为 7856.31 cm⁻¹, 包含 30个振动能级. 对于(8)1/2 Ω态,其主要的 Λ-S成分从R = 0.16879 nm 处的 $1^{2}\Sigma^{-}$ (99.88%) 变 化到R = 0.19680 nm 处的 $2^2\Pi$ (98.66%) 又变化 到 R = 0.24080 nm 处的 $3^2\Sigma^+$ (98.30%) 再变化到

R = 0.30080 nm 处的 1⁴ II (98.17%), 其势阱深度 为6453.65 cm⁻¹,包含16个振动能级.对于(7)3/2 Ω态, 其主要的A-S成分从R = 0.25346 nm 处的 $1^{4}\Pi$ (98.60%) 变化到R = 0.26080 nm 处的 $2^{2}\Pi$ (98.60%), 其势阱深度为457.82 cm⁻¹, 包含6个 振动能级(121.33, 340.96, 381.79, 404.49, 426.95 和445.12 cm⁻¹). 对于(10)1/2 Ω态,其主要的 Λ -S成分从R = 0.25308 nm处的1⁴Π (98.72%) 变化到R = 0.26080 nm 处的 $2^{2}\Pi$ (97.29%),其 势阱深度为349.18 cm⁻¹,包含7个振动能级 (56.48, 168.66, 206.88, 254.17, 306.70, 315.87 和 348.86 cm⁻¹). 对于(11)1/2 Ω 态, 其主要的 Λ-S 成分从R = 0.15038 nm 处的 $3^2\Pi(100.00\%)$ 变化 到R = 0.15680 nm 处的 $2^4\Pi(100.00\%)$, 其势阱 深度为163.95 cm⁻¹, 不包含任何振动态. 对于 (8)3/2 Ω态, 其主要的 Λ-S 成分从 R = 0.15038 nm 处的 $3^2\Pi$ (100.00%) 变化到R = 0.15680 nm 处 的2⁴Π (99.99%), 其势阱深度为165.92 cm⁻¹, 不 包含任何振动态. 对于(12)1/2 Ω态,其主要的 Λ -S成分从R = 0.15480 nm 处的 2⁴Π (100.00%) 变化到R = 0.15702 nm 处的 $3^2\Pi$ (100.00%) 再 变化到R = 0.17280 nm 处的 $2^{4}\Sigma^{+}$ (99.98%), 其 势阱深度为2087.86 cm⁻¹,包含1个振动能级 (1132.28 cm⁻¹). 对于(9)3/2 Ω态, 其主要的 Λ-S成分从R = 0.15480 nm 处的 $2^4\Pi$ (100.00%) 变 化到R = 0.15691 nm 处的 $3^2\Pi$ (100.00%) 再变 化到R = 0.17280 nm 处的 $2^{4}\Sigma^{+}$ (99.96%),其 势阱深度为2119.25 cm^{-1} ,包含1个振动能级 (1109.07 cm⁻¹). 对于(13)1/2 Ω态,其主要的 Λ -S成分从R = 0.16880 nm 处的 2⁴Σ⁺ (99.98%) 变化到R = 0.17090 nm 处的 $3^2\Pi$ (99.91%),其 势阱深度为22602.16 cm⁻¹,包含12个振动能 级(1489.77, 3547.47, 5298.77, 6832.28, 8424.69, 10157.36, 11939.24, 13798.02, 15690.30, 17618.59, 19562.35 和 21524.35 cm⁻¹). 对于 (10)3/2 Ω态, 其主要的 Λ -S成分从R = 0.16880 nm处的 $2^{4}\Sigma^{+}$ (99.97%) 变化到 $R = 0.17086 \text{ nm} 处的 3^{2}\Pi$ (99.90%), 其势阱深度为22600.40 cm⁻¹, 包含12 个振动能级(1472.28, 3526.49, 5275.00, 6808.52, 8397.05, 10124.78, 11905.47, 13760.53, 15651.24, 17577.31, 19519.75 和 21480.13 cm^{-1}).

下面讨论3个具有双势阱的 Ω 态,对于 (3)1/2 Ω 态,其主要的 Λ -S成分从R = 0.13903 nm 处的 $2^{2}\Pi$ (99.98%)变化到R = 0.18170 nm处的 $2^{2}\Sigma^{+}$ (99.99%), 其中(3)1/2^{势阱一}态的势阱深度为 6985.44 cm⁻¹, 包含5个振动能级(858.59, 2489.92, 3996.58, 5403.82 和 6703.55 cm^{-1}); (3)1/2^{势阱二} 的 势阱深度为2092.47 cm⁻¹,包含3个振动能级 $(378.92, 1122.43 和 1838.69 \text{ cm}^{-1})$. 对于 $(6)3/2 \Omega$ 态, 其主要的A-S成分从R = 0.16800 nm处 的 $1^{2}\Delta$ (99.31%) 变化到R = 0.19480 nm 处的 $2^{2}\Pi$ (99.20%) 再变化到R = 0.28494 nm 处的 $1^{4}Π$ (99.00),其中(6) $3/2^{势阱-}$ 态的势阱深度为 6680.59 cm⁻¹, 包含14个振动能级 (263.69, 778.77, 1297.25, 1849.45, 2442.28, 3040.35,3597.82, 4130.97, 4631.09, 5090.01, 5508.23, 5887.96, 6224.92 和 6529.51 cm⁻¹); (6)3/2^{势阱二} 的势阱深度 为84.06 cm⁻¹, 包含1个振动能级(51.80 cm⁻¹). 对于(9)1/2 Ω 态,其主要的A-S成分从R = 0.21225 nm 处 的 $3^{2}\Sigma^{+}$ (99.61%) 变 化 到 R = $0.27863 \text{ nm 处 的 } 1^4\Pi$ (99.00%) 再变化到 R = 0.28080 nm 处的 3²Σ⁺ (53.49), 其中 (9)1/2^{势阱-}态 的势阱深度为1545.54 cm⁻¹,包含5个振动能级 (182.01, 508.38, 819.87, 1129.99和 1433.73 cm⁻¹); (9)1/2^{势阱二}的势阱深度为87.57 cm⁻¹,包含1个振 动能级 (76.12 cm⁻¹).

1⁴Δ Λ-S 态分裂出的(1)⁴Δ_{7/2} 和(1)⁴Δ_{5/2} Ω 成分, $1^2 \Delta \Lambda$ -S态分裂出的 $(2)^2 \Delta_{5/2} \Omega$ 成分, $1^4 \Pi$ Λ -S态分裂出的(3)⁴Π_{5/2}和(1)⁴Π_{-1/2}Ω成分以 及 $2^{4}\Pi$ A-S 态 分 裂 出 的 $(4)^{4}\Pi_{5/2}$ 和 $(2)^{4}\Pi_{-1/2}$ Ω 成分. 由于与其他的Ω态之间不存在避免 交叉现象,因此这7个 Ω 态的PECs与相应的 Λ -S态的PECs的形状相同. 由表1和表4知, $(1)^{4}\Delta_{7/2}$ 态和 $(1)^{4}\Delta_{5/2}$ 的 T_{e} 分别比相应的 $1^{4}\Delta$ Λ -S态降低了117.42 cm⁻¹和44.99 cm⁻¹,然而 它们的 $R_{\rm e}, \omega_{\rm e}$ 和 $\omega_{\rm e} x_{\rm e}$ 比相应的1⁴ Δ A-S态分 别增大了0.00001 nm, 1.802 cm⁻¹和1.35 cm⁻¹ 及 0.00001 nm, 1.812 cm⁻¹ 和 1.47 cm⁻¹; 另外, $(1)^4 \Delta_{7/2}$ 态的 D_e比相应的 1⁴ Δ A-S 态增大了 $0.0001 \text{ eV}, (1)^4 \Delta_{5/2}$ 态的 D_e 比相应的 $1^4 \Delta$ A-S 态减小了 0.0046 eV. $(2)^2 \Delta_{5/2}$ 态的 $T_{\rm e}$, $R_{\rm e}$ 和 $\omega_{\rm e}$ 分别比相应的 $1^{2}\Delta$ A-S态增大了44.34 cm⁻¹, $0.00020 \text{ nm} 和 0.524 \text{ cm}^{-1}; \omega_e x_e 和 D_e 分别比相$ 应的 $1^{2}\Delta$ A-S态减小了0.20 cm⁻¹和0.0218 eV. $(3)^{4}\Pi_{5/2}$ 和 $(1)^{4}\Pi_{-1/2}$ 的 T_{e} 和 D_{e} 分别比相应的 1⁴Π Λ-S态增大了16.02 cm⁻¹和0.0134 eV及 17.99 cm⁻¹和 0.0151 eV; 然而它们的 R_e 分别比相 应的1⁴Π Λ-S 态减小了 0.00080 nm 和 0.00083 nm, 另外, $(3)^{4}\Pi_{5/2}$ 态的 ω_{e} 和 $\omega_{e}x_{e}$ 比相应的 $1^{4}\Pi$ Λ-S态减少了 0.7027 cm⁻¹和 1.556 cm⁻¹; $(1)^{4}\Pi_{-1/2}$ 态 的 ω_{e} 和 $\omega_{e}x_{e}$ 比相应的 $1^{4}\Pi$ Λ-S态增大了 5.5348 cm⁻¹和 0.342 cm⁻¹. $(4)^{4}\Pi_{5/2}$ 和 $(2)^{4}\Pi_{-1/2}$ 这 2 个 Ω态仍然是排斥态.

3.5 跃迁特性

为了研究 $2^{2}\Pi$ — $X^{2}\Sigma^{+} 和 2^{2}\Sigma^{+}$ — $X^{2}\Sigma^{+}$ 的跃迁 特性,我们在 icMRCI/AV6Z 理论水平上计算了这 两对跃迁的跃迁偶极距 (TDMs),并把 TDMs 曲线 (TDMCs) 绘于图 5 中.由图 5 可以看出,当核间距 R > 0.30 nm,这两对跃迁的 TDMs 趋近于零渐近 线;另外, $2^{2}\Pi$ — $X^{2}\Sigma^{+} 和 2^{2}\Sigma^{+}$ — $X^{2}\Sigma^{+}$ 的 TDMs 分 别在核间距 R = 0.1408 nm 和 R = 0.1888 nm 附近 出现极大值,这有利于它们之间的跃迁,然而,由 3.3节的讨论知, $2^{2}\Pi \stackrel{~}{\sim} v' \ge 9$ 的振动能级 (对应核 间距为 $R \le 0.12004$ nm 和 $R \ge 0.17768$ nm)将受 到其他态强的微扰,这将不利于实验上观察 $2^{2}\Pi$ 态 $v' \ge 9$ 的振动能级.

基于icMRCI+Q/CV+DK+56计算获得的 2²П, 2²Σ⁺和X²Σ⁺态的PECs以及icMRCI/ AV6Z计算获得的2²П—X²Σ⁺和2²Σ⁺—X²Σ⁺的 TDMs,利用LEVEL 8.0程序^[28]获得了这两对跃 迁的Franck-Condon因子($q_{v',v''}$)和爱因斯坦自发 辐射系数($A_{v',v''}$),由于篇幅的限制,我们将其列 入附录A表A1和A2.由表A1和A2可知,随着 v'或v''的变化,这两对跃迁的 $q_{v',v''}$ 和 $A_{v',v''}$ 数 量级的变化趋势无规律性,另外,对于一个确定 的v',随着v''的变化,一些相对大的 $q_{v',v''}$ 对应着 相对大的 $A_{v',v''}$ (数量级在 10^5 — 10^6 s⁻¹范围内), 这将有利于 $2^2\Pi$ 和 $2^2\Sigma^+$ 态的实验观察;然而,对 于 $2^2\Sigma^+$ — $X^2\Sigma^+$ 跃迁,相对大的 $q_{v',v''}$ 和 $A_{v',v''}$ 对 应于 $X^2\Sigma^+$ 态高振动能级,这增加了实验上观察 $2^2\Sigma^+$ 态的困难.



图 5 BF⁺ 离子 $2^2\Pi$ — $X^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Sigma^+$ — $X^2\Sigma^+$ 的 TDMCs Fig. 5. TDMCs of the $2^2\Pi$ - $X^2\Sigma^+$ and $2^2\Sigma^+$ - $X^2\Sigma^+$ transitions of BF⁺ cation.

上态一个 v' 能级的辐射寿命 $(\tau_{v'})$ 等于 v' 能级 到下态所有 v'' 能级的 $A_{v',v''}$ 和的倒数 ^[33].因此, 对于给定激发态 v' 能级的 $\tau_{v'}$ 可以通过下面的公式 获得:

$$\tau_{v'} = \frac{1}{\sum_{v''} A_{v',v''}}.$$
(3)

根 据 (3) 式,本 文 得 到 了 $2^2 \Pi (v' = 0 - 9)$ 和 $2^2 \Sigma^+ (v' = 0 - 2)$ 到 $X^2 \Sigma^+$ 态跃迁的 $\tau_{v'}$,并把它们 列入表 5.

表 5 BF⁺ 离子 $2^2\Pi$ (v' = 0—9) 和 $2^2\Sigma^+$ (v' = 0—2) 到 $X^2\Sigma^+$ 态跃迁的 $\tau_{v'}$ (ns) Table 5. $\tau_{v'}$ (ns) values of the transitions from the $2^2\Pi$ (v' = 0–9) and $2^2\Sigma^+$ (v' = 0–2) excited states to the $X^2\Sigma^+$ state for BF⁺ cation.

跃迁					$ au_{i}$	u'				
	$\upsilon' = 0$	$\upsilon' = 1$	$\upsilon' = 2$	v' = 3	v' = 4	v' = 5	v' = 6	v' = 7	v' = 8	v' = 9
$2^2\Pi$ — $X^2\Sigma^+$	30.9	33.9	36.6	39.2	41.8	44.6	47.6	50.8	54.0	57.3
$2^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$	217.6	224.3	232.8							

如表5所示,本文计算的2²П (v' = 0—9)— X²Σ⁺和2²Σ⁺ (v' = 0—2)—X²Σ⁺ 跃迁的 $\tau_{v'}$ 依赖 于振动能级.随着v'的增大,2²Π (v' = 0—9)— X²Σ⁺和2²Σ⁺ (v' = 0—2)—X²Σ⁺ 跃迁的 $\tau_{v'}$ 逐渐 增大.

考虑旋轨耦合效应后,由3.4节的讨论知, (1)1/2^{势阱一}, (3)1/2^{势阱一}, (3)1/2^{势阱二}和(2)3/2 (v' = 0 - 9) Ω态主要的Λ-S成分分别为X²Σ⁺, 2²Π, 2²Σ⁺和2²Π态. 基于icMRCI+Q/CV + DK + 56 + SO计算的(3)1/2^{势阱-}, (2)3/2, (3)1/2^{势阱-}和(1)1/2^{势阱-}Ω态的PECs以及icM-RCI/AV6Z计算获得的(3)1/2^{势阱-}—(1)1/2^{势阱-}, (2)3/2—(1)1/2^{势阱-}和(3)1/2^{势阱-}—(1)1/2^{势阱-}, 的TDMs,利用LEVEL 8.0程序^[28]获得了这

三对跃迁的q_{v',v''}和A_{v',v''},并把它们列入附 录A中的表A2—A4. 同样根据(3)式,计算得 到 $(3)1/2^{势阱-}(v' = 0-4)-(1)1/2^{势阱-}, (2)3/2$ $(v' = 0 - 9) - (1)1/2^{势阱} \pi (3)1/2^{势阱} (v' = 0 - 6)$ 2)—(1) $1/2^{势阱-}$ 跃迁的 $\tau_{v'}$,并把它们列入附录A 表A5. 通过对表A1-A4的比较可知,旋轨耦 合效应总体上对本文所涉及跃迁相应的q_{v',v''} 的影响不大;然而,对跃迁概率相对大(数量级 在 10^5 — 10^7 s⁻¹) 的 波 带, 除 了 (3) $1/2^{势阱-}(v' =$ 0—4)—(1)1/2^{势阱—}的跃迁概率略高于 $2^{2}\Pi$ (v' =0-4)— $X^2\Sigma^+$ 跃迁概率的两倍,其他两对 Ω 态跃 迁的跃迁概率或稍低、或等于、或稍高于相应Λ-S 态跃迁的跃迁概率, 另外, 通过对表5和表A5的 比较可知, $(3)1/2^{势阱-}$ (v' = 0-4)-(1)1/2^{势阱-} 的 $\tau_{\nu'}$ 约为 $2^2\Pi$ ($\nu' = 0$ —4)—X² Σ^+ 的 $\tau_{\nu'}$ 的1/2, (2)3/2 (v' = 0—9)—(1) $1/2^{势阱}$ 和 (3) $1/2^{势阱}$ $(v' = 0-2)-(1)1/2^{势阱-}$ 跃迁的 $\tau_{v'}$ 比相应 Λ -S 态跃迁的 $\tau_{n'}$ 略大.

4 结 论

本文利用 icMRCI+Q 方法在核间距为 0.0808— 1.0608 nm 内计算了 BF 分子 $X^1\Sigma^+$ 态和 BF⁺ 离子 14 个 A-S 态的 PECs,并在计算中纳入旋轨耦合效 应获得 BF⁺ 离子 14 个 A-S 态所产生的 30 个 Ω 态 的 PECs.使用态相互作用方法、非收缩全电子

 $CVTZ 基组和完全 \hat{H}_{SO}$ 处理旋轨耦合效应,并对 所有的PECs进行了核价相关、标量相对论修正 以及外推至完全基组极限. 基于得到的PECs, 分 别获得了BF分子 $X^{1}\Sigma^{+}$ 态的VIPs和AIPs,BF⁺ 离子束缚和准束缚的12个Λ-S态和28个Ω态的光 谱常数, 并且BF⁺(X²Σ⁺) ← BF(X¹Σ⁺)的VIP 和 AIP 以及 BF⁺ 离子 $X^2\Sigma^+$ 态的光谱常数与已有的 实验结果符合. 这表明了本文报道的BF的 $X^{1}\Sigma^{+}$ 态到BF⁺离子 $1^{2}\Pi$ 和 $2^{2}\Sigma^{+}$ 态的电离势、BF⁺离 子其他11个Λ-S态以及28个Ω态的光谱常数也 应是可靠的. 计算结果表明 $X^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$, $1^4\Sigma^+$, $3^{2}\Sigma^{+}$ 和 $3^{2}\Pi$ 态与其他的激发电子态的PECs进 行交叉,借助于计算的旋轨耦合矩阵元,分析了 $X^{2}\Sigma^{+}$ 和 $3^{2}\Pi$ 态的预解离机理:旋轨耦合效应诱 导 $X^2\Sigma^+$ 和 3^2 ∏态预解离的产生,其预解离分别 开始于v'' = 30和v' = 0的振动能级;研究了 $2^{2}\Pi$, $1^{4}\Sigma^{+}$, $3^{2}\Sigma^{+}$ 与其他激发电子态的相互作用, $2^2\Pi(\upsilon' \ge 9), \ 1^4\Sigma^+(\upsilon' \ge 4)$ 和 $3^2\Sigma^+(\upsilon' \ge 4)$ 的 振动能级将要受到强的微扰. 计算了30个Ω态 的离解极限处的相对能量,并且与实验结果十 分符合. 最后, 计算了 $2^2 \Pi(v' = 0 - 9) - X^2 \Sigma^+$, $2^{2}\Sigma^{+}(v' = 0-2)-X^{2}\Sigma^{+}, (3)1/2-(1)1/2^{-3}$ $\pi(2)3/2(v' = 0-9)-(1)1/2^{势阱-}$ 跃迁的 $q_{v',v''}$, $A_{v',v''}$ 和 $\tau_{v'}$. 我们期待本文的研究结果能激起实 验和理论物理学家对BF+离子旋轨耦合效应、预解 离机理和跃迁特性进一步研究的兴趣.

附录A 2²Π—X²Σ⁺, 2²Σ⁺—X²Σ⁺, (3)1/2—(1)1/2^{势阱-}和(2)3/2—(1)1/2^{势阱-}的跃迁特性

表 A1 $2^2\Pi(v'=0-9)$ —X² Σ^+ 跃迁的 $q_{v',v''}$ (第一行) 和 $A_{v',v''}$ (s⁻¹, 第二行) Table A1. $q_{v',v''}$ (1st line) and $A_{v',v''}$ (s⁻¹, 2nd line) values for the $2^2\Pi$ (v'=0-9)–X² Σ^+ transitions.

	v' = 0	v' = 1	$\upsilon' = 2$	v' = 3	v' = 4	v' = 5	v' = 6	v' = 7	v' = 8	v' = 9
v'' = 0	0.0038	0.0146	0.0330	0.0559	0.0778	0.0939	0.1018	0.1014	0.0945	0.0837
	1.30×10^{5}	4.91×10^{5}	1.10×10^{6}	1.84×10^{6}	2.55×10^{6}	3.08×10^{6}	3.37×10^{6}	3.40×10^{6}	3.22×10^{6}	2.91×10^{6}
v'' = 1	0.0309	0.0762	0 1099	0 1133	0.0886	0.0521	0.0206	0.0032	4.74×10^{-4}	0.0076
0 1	1.06×10^{6}	2.59×10^{6}	3.65×10^{6}	3.67×10^{6}	2.80×10^{6}	1.60×10^{6}	6.14×10^5	8.67×10^4	2.31×10^4	2.79×10^{5}
v'' = 2	0 1090	0 1456	0 1000	0.0338	0.0012	0.0087	0.0326	0.0489	0.0490	0.0369
0 - 2	3.77×10^{6}	5.02×10^{6}	3.34×10^{6}	1.05×10^{6}	2.28×10^4	3.35×10^5	1.12×10^{6}	1.61×10^{6}	1.58×10^{6}	1.17×10^{6}
v'' - 3	0.2188	0.1052	0.0069	0.0145	0.0522	0.0568	0.0314	0.0066	3.13×10^{-4}	0.0098
0 = 0	7.52×10^{6}	3.74×10^{6}	2.38×10^5	5.30×10^5	1.82×10^{6}	1.88×10^{6}	9.66×10^5	1.72×10^5	2.13×10^{4}	3.63×10^5
v' - 4	0.2732	0.0067	0.0449	0.0750	0.0315	5.70×10^{-4}	0.0120	0.0342	0.0387	0.0254
0 = 4	9.16×10^{6}	2.06×10^5	1.51×10^{6}	2.63×10^{6}	1.07×10^{6}	1.16×10^4	4.56×10^5	1.10×10^{6}	1.97×10^{6}	7.82×10^5
n'' = 5	9.10×10 0.2175	0.0555	0.1011	0.0111	0.0131	0.0471	0.0387	0.0103	1.21×10 1.61×10^{-4}	1.02×10
v = 0	6.88×10^{6}	1.61×10^{6}	3.50×10^{6}	4.34×10^{5}	4.42×10^5	1.65×10^{6}	1.32×10^{6}	3.17×10^{5}	1.01×10 1.42×10^4	4.26×10^{5}
v'' - 6	0.1084	0.2074	0.0155	0.0419	0.0637	0.0132	0.0031	0.11×10 0.0274	0.0352	0.0198
0 = 0	3.05×10^{6}	6.12×10^{6}	6.38×10^5	1.20×10^{6}	2.0001 2.23×10^{6}	4.89×10^5	1.10×10^5	9.77×10^5	1.22×10^{6}	6.43×10^5
n'' = 7	0.0323	0.12×10	0.0490	0.0000	0.0012	0.0322	0.0467	0.01/8	1.22×10 1.15×10^{-4}	0.43×10 0.0137
v = r	7.34×10^5	6.2200	1.93×10^{6}	3.00×10^{6}	7.72×10^4	1.04×10^{6}	1.64×10^{6}	5.33×10^5	6.23×10^3	5.02×10^5
a. ^{//} _ 8	0.0055	0.25×10	0.2004	0.0024	0.0607	0.0442	1.04×10 4.71×10^{-7}	0.0245	0.23×10	0.0166
v = 0	8.63×10^4	2.72×10^{6}	5.30×10^{6}	1.78×10^5	2.05×10^{6}	1.57×10^{6}	3.88×10^3	0.0240 8.08 $\times 10^5$	1.20×10^{6}	5.80×10^{5}
w'' = 0	5.03×10^{-4}	2.77 × 10	0.39×10	0.0005	2.05 × 10	1.57 × 10	0.0594	0.00 × 10	1.29×10 7.84×10^{-5}	0.0178
v = s	5.07×10^{3}	5.75×10^{5}	4.75×10^{6}	0.0300	2.04×10^{6}	1.82×10^{5}	1.85×10^{6}	0.0247 0.13×10^5	54 868	5.05×10^{5}
	5.86×10^{-5}	0.0052	4.75×10	2.11 × 10	2.04 × 10*	1.62 × 10	1.65×10	9.13 × 10	0.0451	0.0165
v = 10	3.24×10 7.27×10^2	6.17×10^4	1.64×10^{6}	0.2308	0.0003	0.0962 2.75×10^{6}	0.0095 2.05×10^5	0.0213 5.68×10 ⁵	1.0451	6.0105
<i>₀</i> ″ _ 11	7.27×10 5.21 × 10 - 6	6.10×10^{-4}	1.04×10	0.1602	0.1654	2.75×10	0.0507	0.0500	1.49×10 6 27 × 10 ⁻⁵	0.21 × 10
v = 11	5.51×10	6.28×10^{3}	0.0219 2.67×105	0.1095	0.1054 2 20 $\times 106$	0.0171 5.50×105	1.0397 1.47×106	1.61×10^{6}	1.76×10^4	0.0250 7.25×105
// 10	(1.509)	0.38×10^{-5}	2.07 × 10°	2.94×10°	5.59×10°	$0.00 \times 10^{\circ}$	1.47×10°	1.01 × 10°	1.70×10 ⁻	7.23×10°
$v^{-} = 12$	0.07×10 °	0.30×10^{-5}	0.0033	0.0008	0.2224	0.0082	0.0752	0.0094	0.0038	0.0211
// 19	4.9201 8.15×10^{-9}	7.32×10	3.10×10 3.81×10^{-4}	7.01 × 10 ⁻	5.74×10°	1.20×10 ⁻	1.95×10 ⁻	1.59×10 ⁻	1.79×10 ⁻	7.32×10^{-1}
v = 15	0.10×10 °	2.04×10 °	3.61×10^{-5}	0.0111 1.00×105	0.1067 1.21×106	0.2231	0.0004	0.1050 2.44×106	0.0047	0.0545
	0.2901	0.0330	3.54×10^{-5}	1.00×10°	1.31×10°	$3.57 \times 10^{\circ}$	7.89×10 ⁻	$2.44 \times 10^{\circ}$	$2.00 \times 10^{\circ}$	8.29×10°
$v^{-} = 14$	1.63×10 °	1.74×10 °	2.48×10 °	0.0016	0.0280	0.1651	0.1700	0.0094	0.0810	0.0401
// 15	2.3149	2.4094	38.144	1.19×10^{-4}	2.39×10°	1.91×10°	2.54×10°	2.41 × 10°	1.07×10°	1.12×10°
$v^{} = 15$	0.30×10 ···	5.21×10 °	4.40×10	1.32×10^{-2}	0.0048	0.0009	0.2009	0.0906	0.0559	0.0305
// 10	0.2953	0.1310 = 10	0.9075	3.03×10^{-6}	3.12×10^{-4}	$4.53 \times 10^{\circ}$	2.26×10°	1.24×10°	1.10×10°	$5.23 \times 10^{\circ}$
$v^{-} = 16$	3.18×10 °	6.88×10 ···	1.63×10	4.88×10 °	5.10×10^{-1}	0.0120	0.0969	0.2165	0.0242	0.0995
// 17	0.1546	0.6578	8.1198	8.5631	$1.29 \times 10^{\circ}$	6.92×10^{-1}	7.18×10°	$2.19 \times 10^{\circ}$	$2.86 \times 10^{\circ}$	1.71×10°
v'' = 17	1.12×10 °	8.74×10 °	3.20×10 °	5.86×10 '	2.77×10^{-9}	0.0016	0.0257	0.1426	0.1873	1.60×10 °
// 10	0.2455	0.4629	0.6058	1.5540	8.49×10^{-6}	4.13×10^{-4}	1.31×10^{6}	9.68×10^{6}	1.75×10°	6.83×10 ²
v'' = 18	9.18×10 ¹²	3.50×10	1.51×10 °	1.17×10^{-6}	2.16×10 °	1.11×10 *	0.0040	0.0478	0.1832	0.1285
// 10	0.0276	0.8814	0.3495	4.22×10^{-8}	3.3934	23.545	1.00×10^{-4}	2.20×10^{5}	$1.16 \times 10^{\circ}$	$1.13 \times 10^{\circ}$
v'' = 19	3.53×10 10	9.16×10 10	7.11×10 °	2.13×10 °	4.16×10 °	7.43×10 °	3.53×10^{-4}	0.0091	0.0790	0.2068
// 00	0.0087	0.1063	1.5590	0.6995	0.2270	45.010	2.23×10^{-5}	2.41×10^{-4}	$3.49 \times 10^{\circ}$	$1.22 \times 10^{\circ}$
$v^{\prime\prime} = 20$	2.08×10 10	8.58×10 ¹⁰	1.41×10 ¹⁰	1.23×10 °	2.48×10 °	1.38×10	2.28×10^{-9}	9.45×10^{-1}	0.0182	0.1174
// 01	0.0254	0.0361	0.6476	0.7032	2.7893	0.2573	2.25×10^{-7}	1.67×10^{-5}	5.07×10^{4}	$4.77 \times 10^{\circ}$
$v^{} = 21$	1.22×10 **	7.54×10 10	1.05×10 °	8.13×10 ¹⁰	1.79×10 °	2.70×10 °	3.95×10 ·	6.08×10^{-9}	0.0022	0.0327
// 00	0.0115	0.0761	0.0163	0.7243	3.9081	1.1357	29.300	5.29×10^{-7}	3.62×10^{-4}	8.15×10 ⁻
$v^{*} = 22$	1.77×10^{-11}	1.27×10 ¹⁰	1.50×10 °	9.03×10 10	2.75×10 °	2.25×10 °	3.24×10 °	8.75×10	1.39×10^{-1}	0.0045
// 09	6.42×10^{-4}	0.0269	0.3460	0.4330	0.0059	5.1638	4.2706	5.3551	3.62×10^{-6}	6.56×10^{-6}
v'' = 23	3.96×10 ¹¹	1.05×10 ¹¹	5.46×10 ¹⁰	2.18×10 °	3.18×10 10	6.45×10 °	2.25×10 °	5.94×10 °	1.31×10 °	2.70×10 ⁻
// 04	0.0012	0.0047	0.1369	0.0388	0.2108	12.263	9.3862	58.738	0.2741	5.64×10^{-6}
$v^{\prime\prime} = 24$	2.18×10 ¹¹	9.52×10^{-11}	1.95×10^{-11}	1.25×10	2.30×10	5.10×10 ¹²	1.17×10 °	1.68×10 °	1.64×10 '	1.05×10
// 07	0.0027	4.33×10^{-3}	4.62×10^{-0}	0.8522	0.2931	9.43×10^{-4}	0.6135	8.7810	5.8296	60.789
v'' = 25	3.76×10^{-12}	8.88×10 ⁻¹¹	6.70×10 ⁻¹¹	2.38×10^{-10}	2.13×10^{-3}	1.68×10^{-3}	9.72×10 ⁻¹⁰	1.51×10^{-3}	1.59×10^{-3}	3.57×10-1
// 22	0.0015	0.0023	0.0122	0.5643	0.4463	5.4545	18.005	5.1188	12.255	12.954
$v^{\prime\prime} = 26$	7.45×10^{-14}	3.51×10^{-11}	1.60×10^{-10}	1.14×10^{-12}	8.83×10 ⁻¹⁰	2.59×10^{-9}	6.03×10 ⁻¹⁰	5.15×10^{-9}	8.57×10^{-3}	5.52×10^{-6}
// 2=	2.80×10^{-4}	0.0066	8.66×10^{-4}	0.0029	0.1321	1.3189	4.9564	2.3391	2.9642	27.102
$\upsilon^{\prime\prime} = 27$	2.13×10^{-12}	4.94×10^{-12}	1.32×10^{-10}	1.01×10^{-10}	1.44×10^{-10}	1.77×10^{-9}	2.08×10^{-9}	3.89×10^{-11}	9.02×10^{-9}	7.19×10 ⁻⁸
// 2-	2.78×10^{-11}	0.0060	0.0015	0.1796	1.3486	0.6325	1.8527	1.6169	0.1403	4.0356
$v^{\prime\prime} = 28$	3.14×10^{-12}	9.52×10^{-14}	6.32×10^{-11}	1.58×10^{-10}	3.17×10^{-13}	7.47×10^{-10}	2.07×10^{-9}	9.73×10^{-10}	3.91×10^{-9}	1.56×10^{-3}
// 25	5.72×10^{-5}	0.0024	6.63×10^{-4}	0.2028	1.1369	1.8466	7.7365	5.3646	0.0055	0.2496
$v^{\prime\prime} = 29$	2.44×10^{-12}	2.19×10^{-12}	1.97×10^{-11}	1.24×10^{-10}	4.51×10^{-11}	2.00×10^{-10}	1.35×10^{-9}	1.54×10^{-9}	2.72×10^{-10}	2.80×10^{-8}
	7.68×10^{-5}	3.21×10^{-4}	3.96×10^{-4}	0.0625	0.2532	0.6494	4.5753	2.5955	0.0298	0.9923

表 A2 $2^{2}\Sigma^{+}(v'=0-2)-X^{2}\Sigma^{+}$ 和 (3)1/2^{势阱二}—(1)1/2^{势阱—} 跃迁的 $q_{v',v''}$ (第一行) 和 $A_{v',v''}$ (s⁻¹, 第二行) Table A2. $q_{v',v''}$ (1st line) and $A_{v',v''}$ (s⁻¹, 2nd line) values for the $2^{2}\Sigma^{+}(v'=0-2)-X^{2}\Sigma^{+}$ and (3)1/2^{2nd well}-(1)1/2^{1st well} transitions.

		$2^2\Sigma^+$ — $X^2\Sigma^+$		$(3)1/2^{势阱二}$ — $(1)1/2^{势阱一}$					
	v' = 0	v' = 1	v' = 2	v' = 0	v' = 1	v' = 2			
v'' = 0	2.31×10^{-16}	1.01×10^{-14}	1.99×10^{-13}	1.14×10^{-16}	4.43×10^{-15}	7.73×10^{-14}			
	5.88×10^{-10}	2.41×10^{-8}	4.50×10^{-7}	1.36×10^{-6}	7.21×10^{-5}	0.0017			
v'' = 1	1.20×10^{-14}	4.81×10^{-13}	8.79×10^{-12}	6.79×10^{-15}	2.46×10^{-13}	4.02×10^{-12}			
0 - 1	3.44×10^{-8}	1.30×10^{-6}	2.24×10^{-5}	3.85×10^{-5}	0.0019	0.0411			
v'' - 2	3.11×10^{-13}	1.30×10^{-11}	1.91×10^{-10}	1.97×10^{-13}	6.65×10^{-12}	1.01×10^{-10}			
v = 2	0.02×10^{-7}	3.14×10^{-5}	5.48×10^{-4}	5.10×10^{-4}	0.03×10 0.0235	0.4783			
·// _ 2	5.32×10^{-12}	1.78×10^{-10}	3.43×10^{-9}	2.70×10^{-12}	1.16×10^{-10}	1.64×10^{-9}			
v = 5	1.80×10^{-5}	1.78×10^{-4}	2.74×10 8 76 × 10 ⁻³	0.0042	0.1815	2 4747			
a'' = 4	6.80×10^{-11}	0.00×10^{-9}	3.70×10 2.01×10^{-8}	5.17×10^{-11}	1.40×10^{-9}	1.02×10^{-8}			
v = 4	0.80×10 2.66 × 10 - 4	2.08×10 7 72 × 10 - 3	2.91 × 10	0.0241	1.49×10	1.95×10			
	2.00×10 6.07 × 10 ⁻¹⁰	1.73×10^{-8}	2.45×10^{-7}	5.67×10^{-10}	1.40×10^{-8}	17.047 1.78×10^{-7}			
v = 0	0.97×10^{-3}	0.0787	2.45×10	0.1009	3 8900	65 906			
w'' = 6	5.96×10^{-9}	1.48×10^{-7}	1.60×10^{-6}	5.12×10^{-9}	1.23×10^{-7}	1.33×10^{-6}			
v = 0	3.30×10^{-2}	0.6591	7 2200	0.2058	11.23×10	1.55×10^{2}			
n'' = 7	2.73×10^{-8}	0.0001 0.66×10^{-7}	0.85×10^{-6}	3.80×10^{-8}	8.40×10^{-7}	1.02×10 8 22 × 10 ⁻⁶			
v = r	4.55×10	<i>4</i> 6032	45 364	0.6108	0.40×10	3.50×10^2			
a) ^{//} _ 8	0.2155 2.72×10^{-7}	4.0052 5 38 × 10 - 6	45.504 4.87×10^{-5}	2.53×10^{-7}	4.88×10^{-6}	3.33×10 4.27×10^{-5}			
v = 0	2.72×10	0.58×10 07.984	4.07×10^{2}	2.55×10	4.00×10 25.564	4.27×10^{2}			
$a_{1}'' = 0$	1.4107 1.50×10^{-6}	21.204 2.61×10^{-5}	2.40×10 2.07 × 10 ⁻⁴	1.43×10^{-6}	25.504 2.45×10^{-5}	4.33×10^{-4}			
U = S	8 1540	2.01×10^{-1}	2.07×10^{3}	1.43×10 2.34×10^{-2}	2.45×10	1.03×10^{-1} 1.72×10^{2}			
w'' = 10	7.20×10^{-6}	1.33×10^{-4}	1.03×10 7 70 × 10 ⁻⁴	2.34×10 7 17 × 10 ⁻⁶	1.07×10^{-4}	1.72×10 7.24×10^{-4}			
v = 10	11 388	1.12×10^{-10}	1.10×10^{3}	0.3563	74 046	1.24×10^{2}			
u'' = 11	2.28×10^{-5}	0.13×10^{-4}	4.10×10	2.000 2.00×10^{-5}	4.340	0.0024			
0 = 11	3.23×10^{-1}	4.27×10^{3}	1.40×10^{4}	00 777	4.10×10 1.05×10^3	4.68×10^{3}			
w'' = 12	1.37×10^{-4}	2.42×10 0.0014	1.40×10 0.0071	1.30×10^{-4}	0.0014	4.03×10			
U = 12	7.56×10^2	0.0014 8 20 $\times 10^3$	4.05×10^4	1.30×10 5.81 × 10 ²	5.86×10^3	2.59×10^4			
u'' = 13	1.30×10^{-4}	0.0043	4.03×10	5.31×10^{-4}	0.0043	2.03×10 0.0171			
v = 15	4.72×10^{3}	0.0043 2.48×10^4	0.0175 0.02×10^4	4.70×10^{3}	0.0043 2 20 × 10 ⁴	0.0171 8 40 × 10 ⁴			
w'' = 14	2.73×10^{-3}	2.48×10	9.92×10 0.0356	2.48×10	2.20×10	0.0354			
0 = 14	1.05×10^{-8}	6.47×10^4	2.04×10^5	8.59×10^3	6.32×10^4	1.09×10^5			
v'' - 15	0.0044	0.47×10 0.0256	0.0607	0.0044	0.02×10 0.0255	0.0606			
0 = 10	2.51×10^4	1.46×10^5	3.45×10^5	2.52×10^4	1.47×10^5	3.52×10^5			
v'' - 16	0.0114	0.0495	0.0822	0.0114	0.0494	0.0822			
0 = 10	6.30×10^4	2.79×10^{5}	4.62×10^5	6.42×10^4	2.82×10^{5}	4.73×10^{5}			
v'' = 17	0.0260	2.79×10	4.02×10	0.42×10	0.0800	4.13×10			
0 = 11	1.43×10^5	4.44×10^5	4.55×10^5	1.44×10^5	4.45×10^5	4.58×10^5			
v'' - 18	0.0524	0.1040	0.0506	0.0524	0 1039	0.0507			
0 = 10	2.80×10^5	5.66×10^5	2.76×10^5	2.82×10^5	5.63×10^5	2.72×10^5			
v'' - 19	0.0922	0.1010	0.0094	0.0922	0.1010	0.0095			
0 = 15	4.82×10^5	5.37×10^5	4.98×10^{4}	4.81×10^{5}	5.34×10^5	4.89×10^4			
v'' = 20	0.1397	0.0615	0.0052	0 1397	0.0615	0.0052			
	7.02×10^5	3.18×10^5	2.77×10^4	7.02×10^5	3.18×10^{5}	2.68×10^4			
v'' = 21	0.1791	0.0113	0.0503	0.1792	0.0113	0.0503			
·	8.57×10^5	5.77×10^4	2.54×10^{5}	8.57×10^5	5.80×10^4	2.51×10^5			
v'' = 22	0.1892	0.0077	0.0787	0.1893	0.0077	0.0787			
·	8.50×10^5	3.36×10^4	3.81×10^5	8.50×10^5	3.38×10^4	3.83×10^5			
v'' = 23	0.1581	0.0807	0.0333	0.1581	0.0809	0.0333			
° 1 0	6.57×10^5	3.44×10^5	1.58×10^{5}	6.56×10^5	3.45×10^{5}	1.60×10^5			
v'' = 24	0.0977	0.1722	0.0034	0.0976	0.1727	0.0034			
0 - 21	3.69×10^5	6.79×10^5	1.06×10^4	3.68×10^5	6.78×10^5	1.08×10^4			
v'' = 25	0.0395	0.1795	0.1098	0.0394	0.1798	0.1109			
c – 1 0	1.31×10^{5}	6.35×10^{5}	3.99×10^{5}	1.29×10^{5}	6.32×10^5	3.96×10^{5}			
v'' = 26	0.0079	0.0930	0.2210	0.0078	0.0928	0.2230			
0 - 20	2.09×10^4	2.82×10^{5}	7.21×10^5	2.00×10^4	2.75×10^5	6.97×10^5			
v'' = 27	2.50×10^{-4}	0.0161	0 1348	2.00×10^{-4}	0.0155	0 1336			
0 - 21	2.55×10^2	3.58×10^4	3.64×10^5	1.24×10^2	2.86×10^4	3.10×10^5			
v'' = 28	5.47×10^{-5}	1.91×10^{-7}	0.0118	6.24×10^{-5}	8.32×10^{-6}	0.0107			
0 - 20	2.25×10^2	4.54×10^2	1.76×10^4	4.45×10^2	2.59×10^3	2.02×10^{3}			
v'' = 29	1.99×10^{-6}	3.51×10^{-4}	0.0026	2.43×10^{-6}	3.64×10^{-4}	0.0024			
0 - 20	0.1676	7.75×10^2	9.49×10^3	26.249	2.59×10^3	2.85×10^4			
	5.20.0		0.10/110			2.00/.10			

10010 110. $q_{v'}$,		v',v'' (5 , 2nd n	ne) values for the ((1)1/2	2
	$\upsilon' = 0$	v' = 1	$\upsilon' = 2$	$\upsilon' = 3$	$\upsilon' = 4$
$v^{\prime\prime} = 0$	0.0040	0.0151	0.0340	0.0566	0.0721
	2.76×10^{5}	1.03×10^{6}	2.29×10^{6}	3.77×10^{6}	4.78×10^{6}
v'' = 1	0.0320	0.0782	0.1113	0.1125	0.0816
	2.22×10^{6}	5.38×10^{6}	7.49×10^{6}	$7.38{ imes}10^6$	5.22×10^{6}
$\upsilon'' = 2$	0.1115	0.1470	0.0983	0.0317	0.0010
	7.78×10^{6}	1.03×10^{7}	6.67×10^{6}	2.00×10^{6}	3.88×10^{4}
v'' = 3	0.2210	0.1034	0.0057	0.0160	0.0487
	1.53×10^{7}	7.45×10^{6}	4.07×10^{5}	1.17×10^{6}	3.43×10^{6}
v'' = 4	0.2727	0.0056	0.0477	0.0749	0.0291
	1.84×10^{7}	5.22×10^{5}	3.22×10^{6}	5.31×10^{6}	2.02×10^{6}
v'' = 5	0.2147	0.0584	0.1009	0.0098	0.0123
	1.36×10^{7}	3.41×10^{6}	7.04×10^{6}	7.87×10^{5}	8.26×10^{5}
v'' = 6	0.1063	0.2092	0.0139	0.0439	0.0598
	5.96×10^{6}	1.24×10^{7}	1.16×10^{6}	2.73×10^{6}	4.21×10^{6}
v'' = 7	0.0317	0.2264	0.0520	0.0895	0.0013
	1.43×10^{6}	1.23×10^{7}	2.65×10^{6}	5.95×10^{6}	1.60×10^5
v'' = 8	0.0055	0.1179	0.2108	0.0027	0.0644
0 = 0	1.74×10^5	5.39×10^{6}	1.09×10^{7}	2.97×10^5	3.78×10^{6}
v'' = 9	5.77×10^{-4}	0.0328	0.2083	0.0926	0.0632
0 = 5	1.30×10^4	1.12×10^{6}	9.34×10^{6}	4.34×10^{6}	3.96×10^{6}
w'' = 10	5.10×10^{-5}	0.0052	0.0920	4.54×10	0.0042
v = 10	1.41×10^3	1.22×10^5	0.0920 2.20 × 106	0.2235	1.05×10^{5}
w'' = 11	1.41×10 4.50×10^{-6}	5.04×10^{-4}	0.0215	9.91×10 0.1676	0.1488
v = 11	4.09×10	1.94×10^{4}	0.0210 5.25×105	5.77×106	0.1400 6.00×106
u'' = 19	02.032	1.24×10	0.20×10^{-1}	0.0577	0.00×10*
v = 12	9.59×10	0.02×10^{-1}	0.0525	0.0377 1.41×106	0.2101 7.20×106
u'' = 12	9.004 $4.10 \times 10 - 13$	1.20×10^{-6}	0.10×10^{-4}	1.41 × 10°	7.20×10°
$v^{,*} = 13$	4.10×10 ⁻¹⁰	2.99×10 °	4.01×10^{-4}	0.0123	0.1240
// 14	1.331	0.0035	$6.71 \times 10^{\circ}$	$2.21 \times 10^{\circ}$	$2.98 \times 10^{\circ}$
v'' = 14	6.80×10 °	6.46×10 °	3.92×10^{-6}	0.0023	0.0452
	3.261	0.9031	1.34×10 ²	3.36×10^{4}	8.04×10 ⁵
v'' = 15	3.42×10^{-11}	1.48×10 ⁻⁷	5.42×10^{-6}	4.63×10^{-4}	0.0156
	3.6264	10.011	11.539	4.09×10^{3}	2.45×10^{3}
$v^{\prime\prime} = 16$	5.92×10^{-11}	4.15×10^{-8}	3.44×10^{-6}	1.42×10^{-4}	0.0061
	0.0140	4.3902	1.03×10^{2}	1.79×10 ³	9.48×10^{4}
v'' = 17	1.09×10^{-9}	2.38×10^{-9}	1.05×10^{-6}	6.05×10^{-5}	0.0026
	1.6177	0.2662	23.503	2.04×10^{3}	5.16×10^{4}
v'' = 18	6.48×10^{-10}	2.34×10^{-9}	4.28×10^{-8}	1.18×10^{-5}	9.48×10^{-4}
	0.8014	2.5177	12.199	4.79×10^{2}	2.42×10^4
v'' = 19	2.97×10^{-12}	2.16×10^{-9}	6.60×10^{-9}	1.30×10^{-7}	2.04×10^{-4}
	0.0018	0.8639	0.2802	0.0551	3.10×10^{3}
$\upsilon'' = 20$	1.57×10^{-10}	4.41×10^{-10}	1.62×10^{-8}	1.38×10^{-8}	3.28×10^{-5}
	0.3509	0.1464	14.767	45.347	7.7329
$\upsilon'' = 21$	2.81×10^{-10}	1.02×10^{-9}	8.14×10^{-9}	1.58×10^{-7}	1.74×10^{-5}
	0.3307	0.1321	0.3820	0.6282	1.29×10^{2}
v'' = 22	1.39×10^{-10}	3.25×10^{-12}	1.12×10^{-8}	1.77×10^{-7}	9.00×10^{-6}
	0.0328	8.56×10^{-4}	5.1506	55.917	4.56×10^{2}
$\upsilon'' = 23$	5.84×10^{-14}	1.70×10^{-11}	8.94×10^{-9}	3.28×10^{-8}	3.73×10^{-7}
	0.0526	0.0245	1.1852	0.6174	10.232
v'' = 24	9.16×10^{-11}	6.99×10^{-11}	3.99×10^{-10}	3.35×10^{-8}	6.24×10^{-9}
	0.1489	0.0851	0.5064	25.446	93.136
v'' = 25	1.40×10^{-10}	1.00×10^{-10}	4.11×10^{-9}	6.72×10^{-8}	4.98×10^{-7}
	0.0792	0.0107	0.5189	13.593	39.425
$\upsilon'' = 26$	6.03×10^{-11}	3.49×10^{-12}	6.18×10^{-10}	3.20×10^{-9}	1.72×10^{-8}
	0.0062	0.0343	0.0409	0.4107	17.190
v'' = 27	4.24×10^{-12}	1.70×10^{-10}	4.95×10^{-10}	1.43×10^{-8}	9.86×10^{-8}
	0.0062	0.0927	0.4635	8.1053	52.951
$v^{\prime\prime} = 28$	4.14×10^{-12}	2.47×10^{-10}	1.33×10^{-9}	2.52×10^{-8}	1.43×10^{-7}
-	0.0218	0.0590	0.2478	5.7712	27.319
$v^{\prime\prime} = 29$	1.50×10^{-11}	1.38×10^{-10}	5.97×10^{-10}	1.12×10^{-8}	2.77×10^{-8}
-	0.0225	0.0127	0.0048	0.8581	1.6643

表 A3 (3)1/2^{势阱—}—(1)1/2^{势阱—} 跃迁的 $q_{v',v''}$ (第一行) 和 $A_{v',v''}$ (s⁻¹, 第二行) Table A3. $q_{v',v''}$ (1st line) and $A_{v',v''}$ (s⁻¹, 2nd line) values for the (3)1/2^{1st well}—(1)1/2^{1st well} transition.

063301-16

物理学报 Acta Phys. Sin. Vol. 67, No. 6 (2018) 063301

表 A4 (2) $3/2(v' = 0-9)-(1)1/2^{势阱-}$ 跃迁的 $q_{v',v''}$ (第一行) 和 $A_{v',v''}$ (s⁻¹, 第二行)

Table A4. $q_{v',v''}$ (1st line) and $A_{v',v''}$ (s ⁻¹ , 2nd line) values for the	(2)3/2 (v' = 0-9)-($1)1/2^{1st well}$ transition.
--	---------------------	--------------------------------

	1 -	1 .	,	1 -		1 -	1 -		1 -	1
	v' = 0	v' = 1	v' = 2	v' = 3	v' = 4	v' = 5	v' = 6	v' = 7	v' = 8	v' = 9
$v^{\prime\prime} = 0$	0.0036	0.0140	0.0320	0.0545	0.0764	0.0927	0.1009	0.1008	0.0945	0.0837
	1.22×10^{5}	4.67×10^{5}	1.05×10^{6}	1.78×10^{6}	2.49×10^{6}	3.03×10^{6}	3.32×10^{6}	3.36×10^{6}	3.22×10^{6}	2.91×10^{6}
$v^{\prime\prime} = 1$	0.0298	0.0743	0.1084	0.1131	0.0898	0.0538	0.0220	0.0039	4.74×10^{-4}	0.0076
	1.01×10^{6}	2.50×10^{6}	3.56×10^{6}	3.63×10^{6}	2.82×10^{6}	1.66×10^{6}	6.61×10^{5}	1.08×10^{5}	2.31×10^{4}	2.79×10^{5}
$\upsilon'' = 2$	0.1065	0.1443	0.1015	0.0359	0.0017	0.0076	0.0309	0.0479	0.0490	0.0369
	3.64×10^{6}	4.91×10^{6}	3.35×10^{6}	1.11×10^{6}	3.61×10^{4}	2.89×10^{5}	1.05×10^{6}	1.56×10^{6}	1.58×10^{6}	1.17×10^{6}
v'' = 3	0.2165	0.1070	0.0082	0.0128	0.0505	0.0570	0.0329	0.0077	3.13×10^{-4}	0.0098
	7.38×10^{6}	3.75×10^{6}	2.74×10^{5}	4.70×10^{5}	1.74×10^{6}	1.87×10^{6}	1.01×10^{6}	2.04×10^{5}	2.27×10^{4}	3.63×10^{5}
$\upsilon'' = 4$	0.2736	0.0078	0.0420	0.0745	0.0333	0.0010	0.0105	0.0327	0.0387	0.0254
	9.13×10^{6}	3.35×10^{5}	1.41×10^{6}	2.58×10^{6}	1.12×10^{6}	2.27×10^{4}	3.99×10^{5}	1.13×10^{6}	1.27×10^{6}	7.82×10^{5}
v'' = 5	0.2201	0.0524	0.1011	0.0126	0.0113	0.0456	0.0396	0.0116	1.61×10^{-4}	0.0112
	6.97×10^{6}	1.51×10^{6}	3.47×10^{6}	4.80×10^{5}	3.86×10^{5}	1.60×10^{6}	1.34×10^{6}	3.55×10^{5}	1.42×10^{4}	4.26×10^{5}
v'' = 6	0.1106	0.2054	0.0173	0.0390	0.0638	0.0148	0.0023	0.0256	0.0352	0.0198
	3.14×10^{6}	6.04×10^{6}	7.00×10^{5}	1.20×10^{6}	2.22×10^{6}	5.39×10^{5}	8.01×10^{4}	9.08×10^{5}	1.22×10^{6}	6.43×10^{5}
v'' = 7	0.0330	0.2310	0.0457	0.0919	0.0019	0.0299	0.0467	0.0164	1.15×10^{-4}	0.0137
	7.57×10^{5}	6.30×10^{6}	1.13×10^{6}	3.01×10^{6}	1.04×10^{5}	9.56×10^{5}	1.63×10^{6}	5.81×10^{5}	6.23×10^{3}	5.02×10^{5}
v'' = 8	0.0056	0.1230	0.2076	0.0044	0.0669	0.0460	9.41×10^{-5}	0.0224	0.0366	0.0166
	8.65×10^{4}	2.84×10^{6}	5.34×10^{6}	2.21×10^{5}	1.95×10^{6}	1.61×10^{6}	1.26×10^{4}	7.33×10^{5}	1.29×10^{6}	5.89×10^{5}
$v^{\prime\prime} = 9$	5.60×10^{-4}	0.0345	0.2135	0.0863	0.0675	0.0071	0.0570	0.0265	7.84×10^{-5}	0.0178
	5.34×10^{3}	5.92×10^{5}	4.84×10^{6}	1.99×10^{6}	2.11×10^{6}	1.40×10^{5}	1.80×10^{6}	9.68×10^{5}	54.868	5.95×10^{5}
$\upsilon^{\prime\prime}=10$	5.37×10^{-5}	0.0055	0.0962	0.2305	0.0048	0.0976	0.0114	0.0188	0.0451	0.0165
	$7.31{ imes}10^2$	6.28×10^{4}	1.69×10^{6}	5.01×10^{6}	$5.90{ imes}10^4$	2.71×10^{6}	4.54×10^{5}	4.92×10^{5}	$1.49{ imes}10^6$	6.21×10^{5}
$\upsilon^{\prime\prime}=11$	5.15×10^{-6}	6.32×10^{-4}	0.0226	0.1725	0.1615	0.0197	0.0561	0.0528	$6.37{\times}10^{-5}$	0.0250
	$1.25{ imes}10^2$	$6.57{ imes}10^3$	$2.74{ imes}10^5$	$3.01{ imes}10^6$	$3.30{ imes}10^6$	$6.24{ imes}10^5$	$1.37{ imes}10^6$	$1.66{ imes}10^6$	$1.76{\times}10^4$	$7.25{ imes}10^5$
$\upsilon^{\prime\prime}=12$	4.98×10^{-8}	6.79×10^{-5}	0.0034	0.0586	0.2242	0.0635	0.0784	0.0072	0.0638	0.0211
	3.9458	$8.34{ imes}10^2$	$3.21{ imes}10^4$	$7.23{ imes}10^5$	$3.80{ imes}10^6$	$1.16{ imes}10^6$	$2.02{\times}10^6$	$1.14{ imes}10^5$	$1.79{\times}10^{6}$	$7.52{\times}10^5$
$\upsilon^{\prime\prime}=13$	2.88×10^{-8}	2.77×10^{-6}	4.08×10^{-4}	0.0116	0.1115	0.2219	0.0047	0.1054	0.0047	0.0345
	4.0821	0.0020	3.93×10^{3}	$1.04{ imes}10^5$	$1.35{ imes}10^6$	$3.57{\times}10^6$	$5.05{\times}10^4$	$2.43{ imes}10^6$	$2.00{\times}10^5$	$8.29{ imes}10^5$
$\upsilon^{\prime\prime}=14$	2.70×10^{-8}	$4.29{ imes}10^{-11}$	2.68×10^{-5}	0.0017	0.0292	0.1682	0.1655	0.0119	0.0810	0.0401
	2.6945	5.4618	45.530	$1.30{ imes}10^4$	$2.47{\times}10^5$	1.96×10^{6}	2.48×10^{6}	$2.99{ imes}10^5$	$1.67{ imes}10^6$	1.12×10^{6}
$\upsilon^{\prime\prime}=15$	$1.77{ imes}10^{-9}$	$7.26 imes 10^{-8}$	3.88×10^{-7}	1.43×10^{-4}	0.0051	0.0590	0.2089	0.0843	0.0559	0.0305
	0.1569	6.5491	12.126	$3.27{ imes}10^2$	$3.39{ imes}10^4$	$4.68{\times}10^5$	$2.29{ imes}10^6$	$1.15{ imes}10^6$	$1.10{ imes}10^6$	$5.23{ imes}10^5$
$\upsilon^{\prime\prime}=16$	8.64×10^{-9}	1.64×10^{-9}	1.97×10^{-7}	4.99×10^{-6}	5.50×10^{-4}	0.0127	0.1002	0.2154	0.0242	0.0995
	0.7479	0.1025	8.2931	11.051	$1.40{ imes}10^3$	$7.43{ imes}10^4$	$7.39{\times}10^5$	$2.19{ imes}10^6$	$2.86{\times}10^5$	$1.71{\times}10^6$
$v^{\prime\prime} = 17$	9.33×10^{-10}	1.67×10^{-8}	6.26×10^{-9}	6.96×10^{-7}	2.98×10^{-5}	0.0017	0.0271	0.1465	0.1873	1.60×10^{-6}
	0.0137	1.2665	0.0159	17.018	0.9749	$4.55{ imes}10^3$	$1.38{ imes}10^5$	$9.78{ imes}10^5$	$1.75{ imes}10^6$	$6.83{ imes}10^2$
$\upsilon^{\prime\prime}=18$	7.54×10^{-10}	5.53×10^{-9}	2.39×10^{-8}	2.18×10^{-8}	2.56×10^{-6}	$1.22{ imes}10^{-4}$	0.0044	0.0507	0.1832	0.1285
	0.1387	0.8221	1.0006	1.73×10^{-7}	43.549	5.1757	$1.01{\times}10^4$	$2.17{ imes}10^5$	$1.16{ imes}10^6$	1.13×10^{6}
$v^{\prime\prime} = 19$	1.11×10^{-9}	1.69×10^{-10}	1.06×10^{-8}	3.29×10^{-8}	6.51×10^{-8}	8.97×10^{-6}	$4.01{\times}10^{-4}$	0.0101	0.0790	0.2068
	0.0454	0.0017	0.9752	0.7114	1.8832	28.079	11.746	$1.67{ imes}10^4$	3.49×10^{5}	1.22×10^{6}
$\upsilon^{\prime\prime}=20$	$9.58{ imes}10^{-11}$	2.57×10^{-9}	5.44×10^{-11}	1.61×10^{-8}	3.68×10^{-8}	2.34×10^{-7}	$2.95{\times}10^{-5}$	0.0012	0.0182	0.1174
	0.0103	0.2799	0.0415	0.1367	6.2000	13.842	0.1422	$1.69{ imes}10^2$	$5.07{ imes}10^4$	$4.77{\times}10^5$
$\upsilon^{\prime\prime}=21$	9.40×10^{-11}	1.27×10^{-9}	2.68×10^{-9}	5.50×10^{-10}	2.68×10^{-8}	2.66×10^{-8}	1.01×10^{-6}	1.02×10^{-4}	0.0022	0.0327
	0.0337	0.1359	0.3742	0.3658	1.5659	13.806	$1.82{ imes}10^2$	$1.60{ imes}10^3$	$3.62{ imes}10^3$	$8.15{ imes}10^4$
$\upsilon^{\prime\prime}=22$	1.78×10^{-10}	1.70×10^{-11}	3.13×10^{-9}	1.90×10^{-9}	2.30×10^{-9}	4.70×10^{-8}	5.79×10^{-9}	$8.54{\times}10^{-6}$	$5.33{\times}10^{-4}$	0.0152
	0.0352	0.0016	0.4013	0.2125	0.3923	0.0339	$2.53{ imes}10^2$	$2.50{ imes}10^3$	$1.38{ imes}10^4$	4.44×10^{4}
$\upsilon^{\prime\prime}=23$	4.70×10^{-11}	2.44×10^{-10}	$7.28{ imes}10^{-10}$	3.74×10^{-9}	8.09×10^{-10}	2.05×10^{-9}	$2.24{\times}10^{-7}$	$2.31{\times}10^{-6}$	$1.29{\times}10^{-4}$	0.0050
	0.0065	0.0177	0.0035	0.0024	0.1032	13.770	8.9219	$2.38{ imes}10^2$	1.70×10^3	9.62×10^{3}
$v^{\prime\prime} = 24$	5.44×10^{-13}	3.17×10^{-10}	2.03×10^{-11}	1.88×10^{-9}	4.69×10^{-9}	4.26×10^{-10}	$6.59{\times}10^{-9}$	$2.01{\times}10^{-6}$	$4.67{\times}10^{-5}$	0.0018
	0.0156	0.0245	0.1811	0.2663	0.1130	4.7900	46.659	8.24×10^{2}	2.76×10^{3}	4.20×10^{3}
$v^{\prime\prime} = 25$	2.21×10^{-11}	1.04×10^{-10}	4.55×10^{-10}	2.44×10^{-10}	3.26×10^{-9}	3.36×10^{-9}	2.17×10^{-9}	1.72×10^{-8}	7.13×10^{-6}	3.94×10^{-4}
-	0.0063	0.0163	0.2109	0.1432	1.0882	8.3044	64.017	$2.39{ imes}10^2$	2.08×10^{3}	$7.30{ imes}10^3$
$v^{\prime\prime} = 26$	2.38×10^{-11}	2.86×10^{-12}	4.96×10^{-10}	5.04×10^{-11}	9.41×10^{-10}	6.66×10^{-9}	2.78×10^{-9}	1.07×10^{-7}	1.48×10^{-6}	4.75×10^{-6}
=0	1.02×10^{-5}	0.0080	0.0414	0.0433	0.0289	5.3520	55.225	2.75×10^{2}	1.24×10^{3}	1.31×10^{3}
v'' = 27	9.79×10^{-12}	1.21×10^{-11}	2.15×10^{-10}	3.64×10^{-10}	9.56×10^{-11}	2.46×10^{-9}	5.86×10^{-9}	1.37×10^{-8}	3.26×10^{-7}	5.92×10^{-6}
	0.0031	0.0021	9.34×10^{-4}	0.3435	0.9204	1.2418	6.9998	52.366	3.75×10^{2}	2.45×10^{3}
$v^{\prime\prime} = 28$	1.34×10^{-12}	2.68×10^{-11}	3.65×10^{-11}	4.55×10^{-10}	1.91×10^{-11}	4.26×10^{-10}	1.39×10^{-8}	4.89×10^{-8}	6.67×10^{-7}	3.10×10^{-6}
=0	0.0065	2.36×10^{-5}	0.0147	0.2689	1.2756	5.8616	46.535	2.29×10^{2}	9.75×10^{2}	2.59×10^{3}
v'' = 29	7.82×10^{-14}	2.30×10^{-11}	5.78×10^{-14}	3.13×10^{-10}	1.62×10^{-10}	7.07×10^{-11}	5.22×10^{-9}	1.89×10^{-9}	4.54×10^{-8}	6.24×10^{-9}
	0.0061	6.51×10^{-4}	0.0124	0.0470	0.3311	2.0981	19.456	55.558	1.24×10^{2}	81.739

表 A5 BF⁺ 离子 (3)1/2 和 (2)3/2(v' = 0—9) 到 (1)1/2^{势阱—} 态跃迁的 $\tau_{v'}$ (ns)

Table A5. $\tau_{\upsilon'}$ (ns) values of the transitions from the (3)1/2 and (2)3/2 ($\upsilon' = 0$ -9) Ω states to the (1)1/2^{1st well} Ω state for BF⁺ cation.

赶注					$ au_{i}$	υ′					
	$\upsilon' = 0$	v' = 1	$\upsilon' = 2$	v' = 3	$\upsilon' = 4$	v' = 5	$\upsilon' = 6$	$\upsilon' = 7$	$\upsilon' = 8$	v' = 9	
(3)1/2 ^{势阱—} —(1) 1/2 ^{势阱—}	15.1	16.8	18.2	19.6	21.8						
$(3)1/2^{}(1)1/2^{$	217.9	225.4	239.0	_	_	_	—	—	_		
$(2)3/2$ — $(1)1/2^{3}$ ^{††}	31.0	34.1	36.9	39.5	42.1	44.9	48.0	51.4	55.8	64.7	

参考文献

- Chakrabarti K, Tennyson J 2009 J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 42 105204
- [2] Hildenbrand D L 1971 Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 7 255
- [3] Robinson D W 1963 J. Mol. Spectrosc. 11 275
- [4] Caton R B, Douglas A E 1970 Can. J. Phys. 48 432
- [5] Dyke J M, Kirby C, Morris A 1983 J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 79 483
- [6] Winifred M H 1965 J. Chem. Phys. 43 624
- [7] Nesbet R K 1965 J. Chem. Phys. 43 4403
- [8] Cade P E, Huo W M 1975 At. Data Nucl. Data Tables 15 1
- [9] Rosmus P, Werner H J, Grimm M 1982 Chem. Phys. Lett. 92 250
- [10] Bauschlicher C W, Ricca A 1999 J. Phys. Chem. A 103 4313
- [11] Bruna P J, Grein F 2001 J. Phys. Chem. A 105 3328
- [12] Magoulas I, Kalemos A, Mavridis A 2013 J. Chem. Phys. 138 104312
- [13] Niu X H, Shu H B, Zhu Z L, Chen Q 2016 Spectrochim. Acta A 159 60
- [14] Li R, Wei C L, Sun Q X, Sun E P, Jin M X, Xu H F, Yan B 2013 Chin. Phys. B 22 123103
- [15] Li R, Zhang X M, Jin M X, Xu H F, Yan B 2014 Chin. Phys. B 23 053101
- [16] Xing W, Liu H, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L, Lü S X 2015
 Acta Phys. Sin. 64 153101 (in Chinese) [邢伟, 刘慧, 施
 德恒, 孙金峰, 朱遵略, 吕淑霞 2015 物理学报 64 153101]
- [17] Liu X J, Miao F J, Li R, Zhang C H, Li Q N, Yan B 2015 Acta Phys. Sin. 64 123101 (in Chinese) [刘晓军, 苗凤娟, 李瑞, 张存华, 李奇楠, 闫冰 2015 物理学报 64 123101]
- [18] Zhao S T, Liang G Y, Li R, Li Q N, Zhang Z G, Yan B 2017 Acta Phys. Sin. 66 063103 (in Chinese) [赵书 涛, 梁桂颖, 李瑞, 李奇楠, 张志国, 闫冰 2017 物理学报 66 063103]

- [19] 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 2010 MOLPRO: a package of ab initio programs, http://www.molpro.net
- [20] Langhoff S R, Davidson E R 1974 Int. J. Quantum Chem. 8 61
- [21] Richartz A, Buenker R J 1978 Chem. Phys. 28 305
- [22] Wilson A K, van Mourik T, Dunning T H 1996 J. Mol. Struct. (Theochem) 388 339
- [23] Dunning T H 1989 J. Chem. Phys. 90 1007
- [24] Woon D E, Dunning T H 1995 J. Chem. Phys. 103 4572
- [25] Reiher M, Wolf A 2004 J. Chem. Phys. 121 2037
- [26] Wolf A, Reiher M, Hess B A 2002 J. Chem. Phys. 117 9215
- [27] Oyeyemi V B, Krisiloff D B, Keith J A, Libisch F, Pavone M, Carter E A 2014 J. Chem. Phys. 140 044317
- [28] Le Roy R J 2007 LEVEL 8.0: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels (Waterloo: University of Waterloo Chemical Physics Research Report) CP-663
- [29] Kramida A E, Ryabtsev A N 2007 Phys. Scr. 76 544
- [30] Lidén K 1949 Ark. Fys. 1 229
- [31] Ryabtsev A N, Kink I, Awaya Y, Ekberg J O, Mannervik
 S, Ölme A, Martinson I 2005 *Phys. Scr.* 71 489
- [32] Moore C E 1971 Atomic Energy Levels (Vol. 1) (Washington, DC: National Bureau of Standard) p60
- [33] Okabe H (translated by Tang G Q, Bai Y B, Lu Z G) 1982 Photochemistry of Small Molecules (Changchun: Jilin People's Press) p40 (in Chinese) [冈田秀雄 著 (汤国 庆, 白玉白, 陆志刚 译) 1982 小分子光化学 (长春: 吉林人 民出版社) 第 40 页]

icMRCI+Q study on spectroscopic properties and predissociation mechanisms of electronic states of BF⁺ cation^{*}

Xing Wei¹⁾²⁾ Sun Jin-Feng^{1)3)†} Shi De-Heng³⁾ Zhu Zun-Lüe³⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

2) (College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

3) (College of Physics and Materials Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(Received 25 September 2017; revised manuscript received 3 January 2018)

Abstract

In this paper, we study the spectroscopic properties and predissociation mechanisms of 14 states, which come from the first two dissociation channels of the BF⁺ cation. The potential energy curves of 14 A-S ($X^{2}\Sigma^{+}$, $1^{2}\Pi$, $2^{2}\Pi$, $2^{2}\Sigma^{+}$, $1^{4}\Sigma^{+}, 1^{4}\Delta, 1^{4}\Sigma^{-}, 1^{2}\Delta, 1^{2}\Sigma^{-}, 3^{2}\Sigma^{+}, 1^{4}\Pi, 2^{4}\Pi, 2^{4}\Sigma^{+}, \text{and } 3^{2}\Pi$) and corresponding 30 Ω states are calculated using the complete active space self-consistent field method, which is followed by the valence internally contracted multireference configuration interaction approach with the Davidson modification. To improve the reliability and accuracy of the potential energy curves, the core-valence correlation and scalar relativistic corrections, as well as the extrapolation of potential energy to the complete basis set limit are taken into account. The spin-orbit coupling is computed using the state interaction approach with the Breit-Pauli Hamiltonian. Based on these potential energy curves, the spectroscopic parameters and vibrational levels are determined for all the bound and quasi-bound A-S and Ω states. The present ground-state spectroscopic constants match well with the available experimental data. In addition, the vertical and adiabatic ionization potentials from the $X^1\Sigma^+$ state of BF molecule to the $X^2\Sigma^+$, $1^2\Pi$, and $2^2\Sigma^+$ states of BF⁺ cation are calculated. The results of $BF^+(X^2\Sigma^+) \leftarrow BF(X^1\Sigma^+)$ ionization are in good agreement with the measurements. Various curve crossings of Λ -S states are revealed. We calculate the spin-orbit matrix elements between two interacting electronic states in the curve crossing region. With the help of present spin-orbit coupling matrix elements, we analyze the predissociation mechanisms of $X^2\Sigma^+$ and $3^2\Pi$ states along with the perturbations of the nearby states to $2^2\Pi$, $1^4\Sigma^+$ and $3^{2}\Sigma^{+}$ states for the first time. The predissociation of $X^{2}\Sigma^{+}$ and $3^{2}\Pi$ states have a chance to occur around the vibrational levels v'' = 30 and v' = 0 due to spin-orbit coupling, respectively. The present results also indicate that the $v' \ge 9$ vibrational levels of $2^2\Pi$ state are perturbed by the crossing states $2^2\Sigma^+$, $1^4\Sigma^+$, $1^4\Delta$, $1^4\Sigma^-$, $1^2\Delta$, $1^2\Sigma^-$, $3^2\Sigma^+$, and $1^{4}\Pi$, that the $v' \ge 4$ vibrational levels of $1^{4}\Sigma^{+}$ state are perturbed via the interacting states $1^{4}\Sigma^{-}$ and $1^{2}\Sigma^{-}$, and the great perturbations between $v' \ge 4$ vibrational levels of $3^2 \Sigma^+$ state and $v' \ge 0$ vibrational levels of $1^4 \Pi$ state. For the 30 Ω state, we also calculate the relative energies of dissociation limits compared with the lowest one matching well with the experimental ones. Finally, the Franck-Condon factors, Einstein coefficients, and radiative lifetimes are evaluated for the $2^{2}\Pi$ (v' = 0-9)-X² Σ^{+} , $2^{2}\Sigma^{+}$ (v' = 0-2)-X² Σ^{+} , (3)1/2-(1)1/2^{1st well}, and (2)3/2 (v' = 0-9)-(1)1/2^{1st well} transitions.

Keywords: ionization potentials, spectroscopic parameters, predissociation, Franck-Condon factors and radiative lifetimes

PACS: 33.15.Ry, 31.15.ae, 33.80.Gj, 33.70.Ca

DOI: 10.7498/aps.67.20172114

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61275132, 11274097).

[†] Corresponding author. E-mail: jfsun@haust.edu.cn