

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>

N_2H_4 在 $\text{NiFe}(111)$ 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 $\text{NiFe}(111)$ 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⁾

1) (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⁺离子前两个解离极限B⁺(¹S_g) + F(²P_u)和B⁺(³P_u) + F(²P_u)对应的14个Λ-S态(X²Σ⁺, 1²Π, 2²Π, 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Λ-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Λ-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态解离极限处的相对能量, 并且与实验结果十分符合. 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 + *hν* → 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与*v*'' = 1的能级间距(Δ*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

等^[5]利用高温光电子能谱观察到 $\text{BF}^+(\text{X}^2\Sigma^+) \leftarrow \text{BF}(\text{X}^1\Sigma^+)$ 电离对应的0-0波带, 获得了AIP为 (11.12 ± 0.01) eV以及 $\text{BF}^+(\text{X}^2\Sigma^+)$ 的离解能(D_e), R_e 和振动频率(ω_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Hartree-Fock自洽场(HF SCF)^[5-8]级别获得 BF^+ 离子 $\text{X}^2\Sigma^+$, $1^2\Pi$ 和 $2^2\Sigma^+$ 态的光谱常数和VIPs, 而且VIPs^[5,6,8]都是从BF分子 $\text{X}^1\Sigma^+$ 态 R_e 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($\text{X}^1\Sigma^+$)和 $\text{BF}^+(\text{X}^2\Sigma^+)$ 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 ($n = 1-3$)和 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^+ ($M = \text{Be}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Al}; X = \text{N}, \text{O}, \text{F}, \text{P}, \text{S}, \text{Cl}$)分子离子 $\text{X}^2\Sigma^+$ 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 $\text{B}^+(^1\text{S}_g) + \text{F}(^2\text{P}_u)$ 和 $\text{B}^+(^3\text{P}_u) + \text{F}(^2\text{P}_u)$ 的能量间隔、8个束缚 Λ -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 $\text{X}^2\Sigma^+$ 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($\text{X}^1\Sigma^+$)的VIPs和AIPs, 仅Bauschlicher和Ricca^[10]采用CCSD(T)方法计算 $\text{BF}^+(\text{X}^2\Sigma^+) \leftarrow \text{BF}(\text{X}^1\Sigma^+)$ 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 $\text{B}^+(^1\text{S}_g) + \text{F}(^2\text{P}_u)$ 和 $\text{B}^+(^3\text{P}_u) + \text{F}(^2\text{P}_u)$ 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 $\text{X}^2\Sigma^+$ 态的光谱常数; 对于其他的13个激发电子态($1^2\Pi$, $1^2\Delta$, $2^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$, $1^2\Sigma^-$, $2^2\Pi$, $3^2\Pi$, $1^4\Pi$, $2^4\Pi$, $1^4\Sigma^+$, $2^4\Sigma^+$, $1^4\Delta$ 和 $1^4\Sigma^-$), 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 $\text{X}^1\Sigma^+$ 态的VIPs和AIPs, BF^+ 离子14个 Λ -S态($\text{X}^2\Sigma^+$, $1^2\Pi$, $2^2\Pi$, $2^2\Sigma^+$, $1^4\Sigma^+$, $1^4\Delta$, $1^4\Sigma^-$, $1^2\Delta$, $1^2\Sigma^-$, $3^2\Sigma^+$, $1^4\Pi$, $2^4\Pi$, $2^4\Sigma^+$ 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) $^4\Pi_{5/2}$ 和(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_e , D_e , R_e , 谐振频率 ω_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 $\text{X}^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$, $3^2\Sigma^+$ 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 $2^2\Pi - \text{X}^2\Sigma^+$, $2^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+$, (3)1/2—(1)1/2^{势阱一}和(2)3/2—(1)1/2^{势阱一}的跃迁特性(上标势阱一代表(1)1/2 Ω 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: A_1 , B_1 , B_2 和 A_2 . $C_{\infty v} \rightarrow C_{2v}$ 的对应关系为: $\Sigma^+ \rightarrow A_1$, $\Pi \rightarrow B_1 + B_2$, $\Delta \rightarrow A_1 + A_2$ 和 $\Sigma^- \rightarrow A_2$. 在 C_{2v} 群下, 本文第一步计算BF分子 $\text{X}^1\Sigma^+$ 态和 BF^+ 离子14个 Λ -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 $\text{X}^1\Sigma^+$ 态和 BF^+ 离子 $\text{X}^2\Sigma^+$ 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 Λ -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 A_1 态、3个 B_1 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 B_1 态、2个 B_2 态和2个 A_2 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 $B^+(^1S_g) + F(^2P_u)$ 和 $B^+(^3P_u) + F(^2P_u)$ 所包含的全部14个 Λ -S态. 为保证 Λ -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 a_1 , 3个 b_1 和3个 b_2 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—7 σ 和1—2 π MO上. 其余的4个内核电子则放入2个闭壳层轨道(2 a_1)中, 对应于BF分子和BF⁺离子的1—2 σ 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(6 a_1 , 3 b_1 和3 b_2)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:

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

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

其中, ΔE_X^{ref} 和 ΔE_X^{corr} 分别是由AVXZ基组计算的参考能和相关能的能量, X 是aug-cc-pVXZ(AVXZ)基组的基数. E_{∞}^{ref} 和 E_{∞}^{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 $X^1\Sigma^+$ 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.

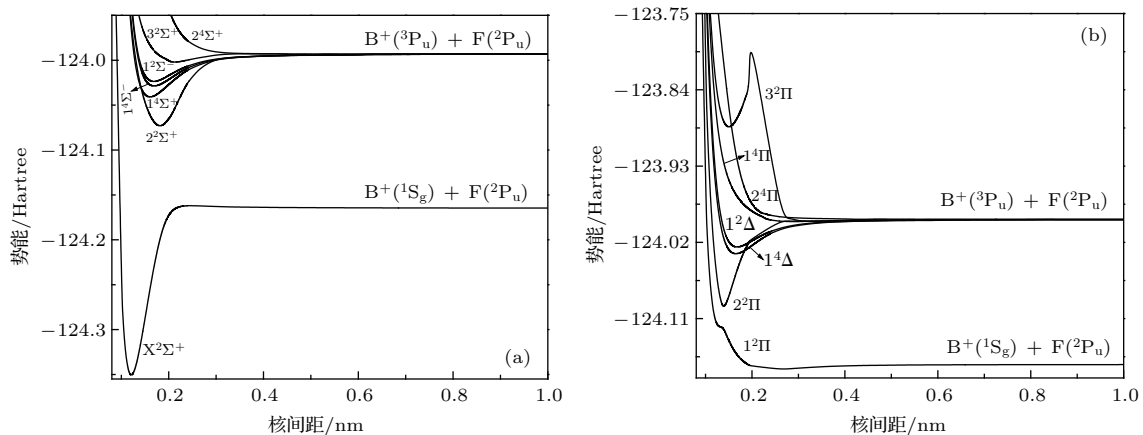


图1 BF⁺离子14个 Λ -S态的PECs (a) 7个 Σ 对称性的 Λ -S态; (b) 7个 Π 和 Δ 对称性的 Λ -S态

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X¹ Σ^+ 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

X¹ Σ^+ 的VIPs, 在BF分子X¹ Σ^+ 态和BF⁺离子X² Σ^+ , 1² Π 和2² Σ^+ 态各自几何构型下, 获得了BF分子X¹ Σ^+ 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X¹ Σ^+ 态的电子组态为1 σ^2 2 σ^2 3 σ^2 4 σ^2 1 π^4 5 σ^2 2 π^0 6 σ^0 7 σ^0 , 5 σ 轨道失去一个电子(5 $\sigma \rightarrow \infty$)产生BF⁺(X² Σ^+), 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⁺(X² Σ^+ , $v'' < 0$) + e⁻ \leftarrow BF (X¹ Σ^+ , $v = 0$) + $h\nu$ 和BF⁺(X² Σ^+ , $v'' = 0$) + e⁻ \leftarrow BF (X¹ Σ^+ ,

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 Λ -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 Λ -S states of BF⁺ cation at level of icMRCI+Q/CV+DK+56.

| Λ -S态 | T_e/cm^{-1} | R_e/nm | ω_e/cm^{-1} | $\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$ | D_e/eV | 电离 | VIPs/eV | AIP/eV |
|------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------|--|---------------------|---------------------|
| X ² Σ^+ 本文 | 0 | 0.12095 | 1705.21 | 13.61 | 5.1314 | BF ⁺ (X ² Σ^+) \leftarrow BF(X ¹ Σ^+) | 11.0183 | 11.1185 |
| 实验 ^[2] | | | | | | | 11.06 \pm 0.10 | |
| 实验 ^[4] | 0 | 0.121 | 1680 ^a | — | | | | 11.115 \pm 0.004 |
| 实验 ^[5] | 0 | 0.1208 \pm 0.0005 | 1765 \pm 20 | — | 5.09 \pm 0.14 | | | 11.12 \pm 0.01 |
| 理论 ^[5] | | | | | | | 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 ^[10] | 0 | 0.1212 | 1670 | — | 4.9812 | | 11.165 ^e | 11.070 ^f |
| 理论 ^[11] | 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 Π_i 本文 | 39605.29 | 0.24224 | 159.151 | 6.170 | 0.1618 | BF ⁺ (1 ² Π) \leftarrow BF(X ¹ Σ^+) | 17.2846 | 15.9334 |
| 理论 ^[5] | | | | | | | 19.09 ^b | |
| 理论 ^[6] | | | | | | | 20.464 ^c | |
| 理论 ^[8] | | | | | | | | 16.028 |
| 2 ² Π_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 Σ^+ 本文 | 60919.57 | 0.18170 | 759.311 | 4.955 | 2.1738 | BF ⁺ (2 ² Σ^+) \leftarrow BF(X ¹ Σ^+) | 20.2238 | 18.6133 |
| 理论 ^[5] | | | | | | | 22.43 ^b | |
| 理论 ^[6] | | | | | | | 23.452 ^c | |
| 理论 ^{[12] h} | 59604 | 0.1852 | 841.7 | 11.83 | 2.4110 | | | |
| 1 ⁴ Σ^+ 本文 | 67973.71 | 0.16063 | 625.475 | 10.15 | 1.3017 | | | |
| 1 ⁴ Δ 本文 | 69622.62 | 0.16529 | 565.733 | 9.310 | 1.0973 | | | |
| 1 ⁴ Σ^- 本文 | 70655.25 | 0.16907 | 527.812 | 8.651 | 0.9698 | | | |
| 1 ² Δ 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 Σ^- 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 Σ^+ 本文 | 76480.54 | 0.21220 | 377.343 | 2.756 | 0.2329 | | | |
| 1 ⁴ Π 本文 | 77921.18 | 0.28487 | 99.9362 | 4.702 | 0.0724 | | | |
| 3 ² Π 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 Σ^+)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(X¹ Σ^+) $R_e = 0.12457$ nm计算得到的; d, 利用HF-Roothaan波函和BF(X¹ Σ^+)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]. $X^1\Sigma^+$ 态 1π 轨道失去一个电子 ($1\pi \rightarrow \infty$) 产生 $BF^+(1^2\Pi)$, 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 $BF^+(1^2\Pi, v' > 19) + e^- \leftarrow BF(X^1\Sigma^+, v = 0) + h\nu$ 和 $BF^+(1^2\Pi, v' = 0) + e^- \leftarrow BF(X^1\Sigma^+, v = 0) + h\nu$ 的跃迁. BF 分子 $X^1\Sigma^+$ 态 4σ 轨道失去一个电子 ($4\sigma \rightarrow \infty$) 产生 $BF^+(2^2\Sigma^+)$, 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 $BF^+(2^2\Sigma^+, 20 < v' < 21) + e^- \leftarrow BF(X^1\Sigma^+, v = 0) + h\nu$ 和 $BF^+(2^2\Sigma^+, v' = 0) + e^- \leftarrow BF(X^1\Sigma^+, v = 0) + h\nu$ 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 $B^+(1^1S_g) + F(2^2P_u)$. B^+ 离子第一激发态 3^3P_u 相对于基态 1^1S_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 $B^+(3^3P_u) + F(2^2P_u)$. 利用分子群论理论, 确定这前两个离解极限所产生的 14 个 Λ -S 态为 $X^2\Sigma^+$, $1^2\Pi$, $1^2\Delta$, $2^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$, $1^2\Sigma^-$, $2^2\Pi$, $3^2\Pi$, $1^4\Pi$, $2^4\Pi$, $1^4\Sigma^+$, $2^4\Sigma^+$, $1^4\Delta$ 和 $1^4\Sigma^-$. 在

icMRCI+Q/CV+DK+56 理论水平下, 本文分别计算了 $B^+(1^1S_g)$, $B^+(3^3P_u)$ 和 $F(2^2P_u)$ 的能量, 并把本文计算的 BF^+ 离子前两个离解极限 $B^+(3^3P_u) + F(2^2P_u)$ 与 $B^+(1^1S_g) + F(2^2P_u)$ 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 $X^2\Sigma^+$ 态主要电子组态是 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1 2\pi^0 6\sigma^0 7\sigma^0$ (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-cc-pCV5Z-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.

| 离解通道 | Λ -S 态 | 相对能量 | | |
|---------------------------|--|----------|--------------------|-----------------------|
| | | 本文计算 | 理论 ^[12] | 实验 ^[31] |
| $B^+(1^1S_g) + F(2^2P_u)$ | $X^2\Sigma^+, 1^2\Pi$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $B^+(3^3P_u) + F(2^2P_u)$ | $1^2\Delta, 2^2\Sigma^+, 3^2\Sigma^+, 1^2\Sigma^-, 2^2\Pi, 3^2\Pi, 1^4\Pi, 2^4\Pi, 1^4\Sigma^+, 2^4\Sigma^+, 1^4\Delta, 1^4\Sigma^-$ | 37441.34 | 37504.77 | 37345.00 ^a |

a, 通过平均 3^3P_0 , 3^3P_1 和 3^3P_2 态的原子能级获得.

$X^2\Sigma^+$ 态电子组态中一个电子从 $1\pi \rightarrow 5\sigma$ 的激发产生 $1^2\Pi$ 电子态, 在核间距 0.13910 nm 附近, 由于 $1^2\Pi$ 态与 $2^2\Pi$ 态的避免交叉, 导致 $1^2\Pi$ 态的 PEC 出现不光滑的点. 另外, 不同于文献^[12] 中 $1^2\Pi$ 态为排斥态, 本文计算的 $1^2\Pi$ 态与 BBr^+ 的 $1^2\Pi$ 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 $5\sigma \rightarrow 2\pi$ 的激发产生 $2^2\Pi$ 态, $2^2\Pi$ 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 $4\sigma \rightarrow 5\sigma$ 的激发产生 $2^2\Sigma^+$ 态, $2^2\Sigma^+$ 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 $1\pi \rightarrow 2\pi$ 的激发产生 $1^4\Sigma^+$, $1^4\Delta$, $1^4\Sigma^-$, $1^2\Delta$, $1^2\Sigma^-$ 和 $3^2\Sigma^+$ 6 个态. 其中, $3^2\Sigma^+$ 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 $0.1600\text{--}0.1691 \text{ nm}$ 和 $-124.041\text{--}124.024 \text{ Hartree}$ 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 $4\sigma \rightarrow 2\pi$ 的激发产生 $1^4\Pi$ 和 $3^2\Pi$ 态. $1^4\Pi$ 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, $1^4\Pi$ 是不稳定的态. 由于 $3^2\Pi$ 与 $4^2\Pi$ 态的避免交叉, 从而导致 $3^2\Pi$ 态在核间距 $R = 0.19680 \text{ nm}$ 处出现势垒,

$3^2\Pi$ 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 $1\pi \rightarrow 6\sigma$ 和 $4\sigma \rightarrow 6\sigma$ 的激发分别产生排斥态 $2^4\Pi$ 和 $2^4\Sigma^+$ 态.

3.3 BF^+ 离子 Λ -S 态的相互作用

为了讨论 BF^+ 离子 Λ -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 $X^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$, $1^4\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$ 和 $3^2\Pi$ 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 $-124.17\text{--}124.16 \text{ Hartree}$ 范围内, 如图 2(a) 所示, 在这个区域, $X^2\Sigma^+$ 态的 PEC 与 $1^2\Pi$ 态的 PEC 交叉. 第二区域位于核间距 $0.12\text{--}0.30 \text{ nm}$ 和能量 $-124.08\text{--}123.99 \text{ Hartree}$ 范围内, 如图 2(b) 和图 2(c) 所示, 主要的曲线交叉组成是: $2^2\Pi$ 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 交叉; $1^4\Sigma^+$ 和 $2^2\Sigma^+$ 态 PECs 交叉; $3^2\Sigma^+$ 和 $1^4\Pi$ 态 PECs 交叉. 第三区域

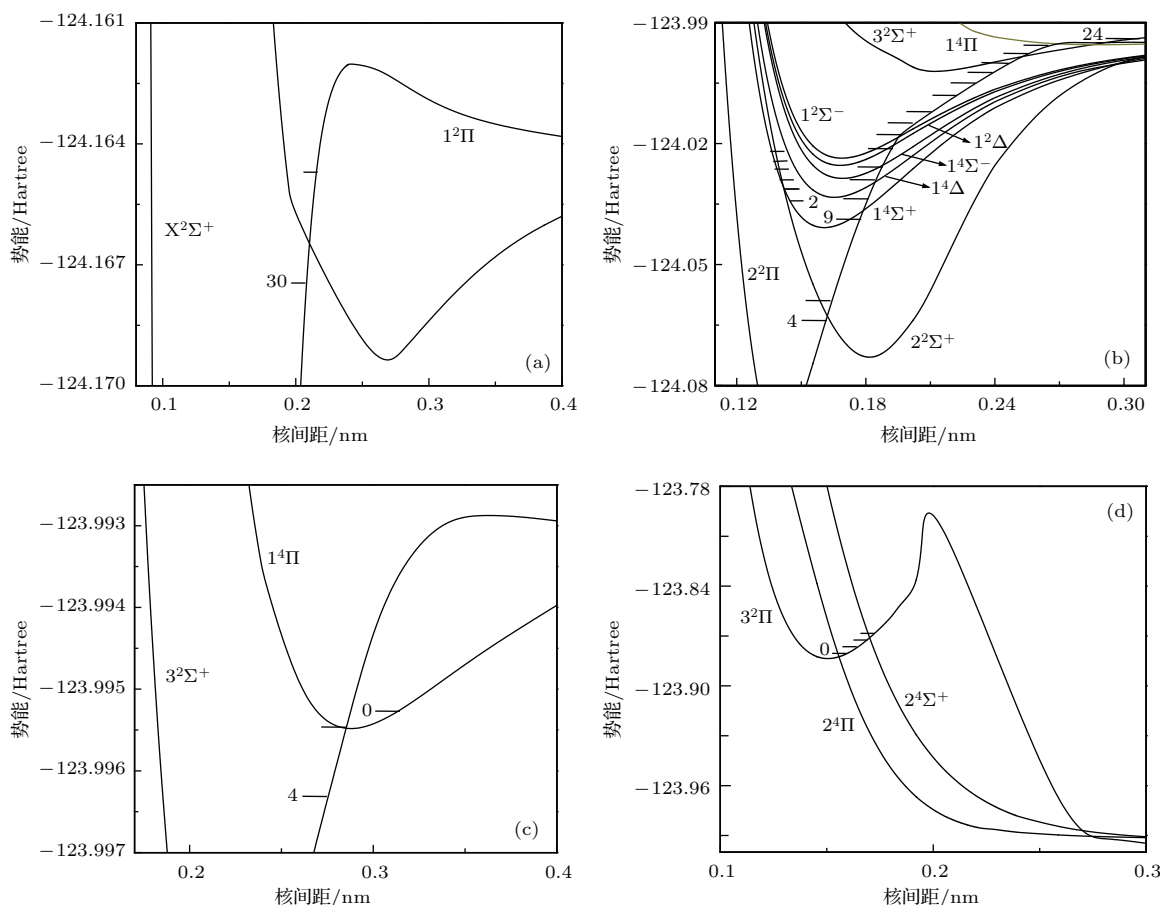


图 2 BF^+ 离子 PECs 交叉区域的放大图以及 (a) $X^2\Sigma^+$, (b) $2^2\Pi$ 和 $1^4\Sigma^+$, (c) $3^2\Sigma^+$ 和 $1^4\Pi$, (d) $3^2\Pi$ 态所对应的振动能级
Fig. 2. An enlarged view of crossing regions for PECs of BF^+ cation and corresponding vibrational levels of the (a) $X^2\Sigma^+$, (b) $2^2\Pi$ and $1^4\Sigma^+$, (c) $3^2\Sigma^+$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

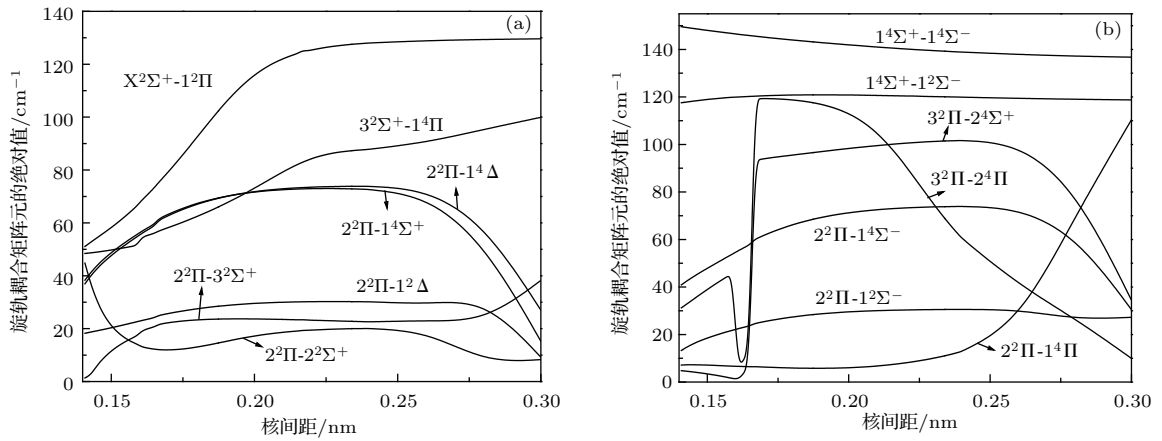


图3 在曲线交叉区域, 与 (a) $X^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$ 和 $3^2\Sigma^+$ 态以及 (b) $2^2\Pi$, $1^4\Sigma^+$ 和 $3^2\Pi$ 态相关的旋轨耦合矩阵元的绝对值
Fig. 3. Evolution of the absolute values of spin-orbit matrix elements related to the (a) $X^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$, and $3^2\Sigma^+$ states and (b) $2^2\Pi$, $1^4\Sigma^+$, and $3^2\Pi$ 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: $2^2\Pi(v' \geq 9) \rightarrow 1^4\Sigma^+$, $2^2\Pi(v' \geq 10) \rightarrow 1^4\Delta$, $2^2\Pi(v' \geq 11) \rightarrow 1^4\Sigma^-$ 和 $2^2\Pi(v' \geq 22) \rightarrow 1^4\Pi$ 不能打开; 但 $2^2\Pi$ 态 $v' \geq 4$ 的振动能级将要被微扰, 当 $v' \geq 9$ 时, $2^2\Pi$ 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 $1^4\Sigma^+$ 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 $1^4\Sigma^+$ 态与 $1^4\Delta$ 和 $1^2\Delta$ 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 $v' \geq 4$ 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 $v' \geq 4$ 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 $v' = 4$ 和 $v' = 5$ 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 $1^4\Pi$ 态的势阱, 所以预解离通道 $3^2\Sigma^+(v' \geq 4) \rightarrow 1^4\Pi$ 不能打开, 仅 $3^2\Sigma^+$ 态 $v' \geq 4$ 的振动能级与 $1^4\Pi$ 态 $v' \geq 0$ 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 $3^2\Pi(v' \geq 0) \rightarrow 2^4\Pi$ 和 $3^2\Pi(v' \geq 2) \rightarrow 2^4\Sigma^+$ 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 Λ -S 态将产生 30 个 Ω 态, 包含 2 个 $\Omega = -1/2$ 态、13 个 $\Omega = 1/2$ 态、10 个 $\Omega = 3/2$ 态、4 个 $\Omega = 5/2$ 态和 1 个 $\Omega = 7/2$ 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 $B^+(^1S_0)+F(^2P_{3/2})$ 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 $^3P_0-^1S_0$, $^3P_1-^1S_0$, $^3P_2-^1S_0$ 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 $\Omega = 1/2$ 和 $\Omega = 3/2$ 的态能清晰地显示, 图 4(a) 和图 4(b) 仅给出了核间距 $0.0808\text{--}0.5000\text{ nm}$ 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.

| 原子态 (B^++F) | Ω 态 | 能级 | |
|---------------------------|-----------------------------|----------|-----------------------|
| | | 本文计算 | 实验 ^[31,32] |
| $B^+(^1S_0)+F(^2P_{3/2})$ | 1/2, 3/2 | 0.00 | 0.00 |
| $B^+(^1S_0)+F(^2P_{1/2})$ | 1/2 | 402.00 | 404.10 |
| $B^+(^3P_0)+F(^2P_{3/2})$ | 1/2, 3/2 | 37434.03 | 37335.54 |
| $B^+(^3P_1)+F(^2P_{3/2})$ | 1/2(3), 3/2(2), 5/2 | 37441.34 | 37341.65 |
| $B^+(^3P_2)+F(^2P_{3/2})$ | 1/2(4), 3/2(3), 5/2(2), 7/2 | 37455.95 | 37357.80 |
| $B^+(^3P_0)+F(^2P_{1/2})$ | 1/2 | 37836.03 | 37739.64 |
| $B^+(^3P_1)+F(^2P_{1/2})$ | -1/2, 1/2, 3/2 | 37843.34 | 37745.75 |
| $B^+(^3P_2)+F(^2P_{1/2})$ | -1/2, 1/2, 3/2(2), 5/2 | 37857.95 | 37761.90 |

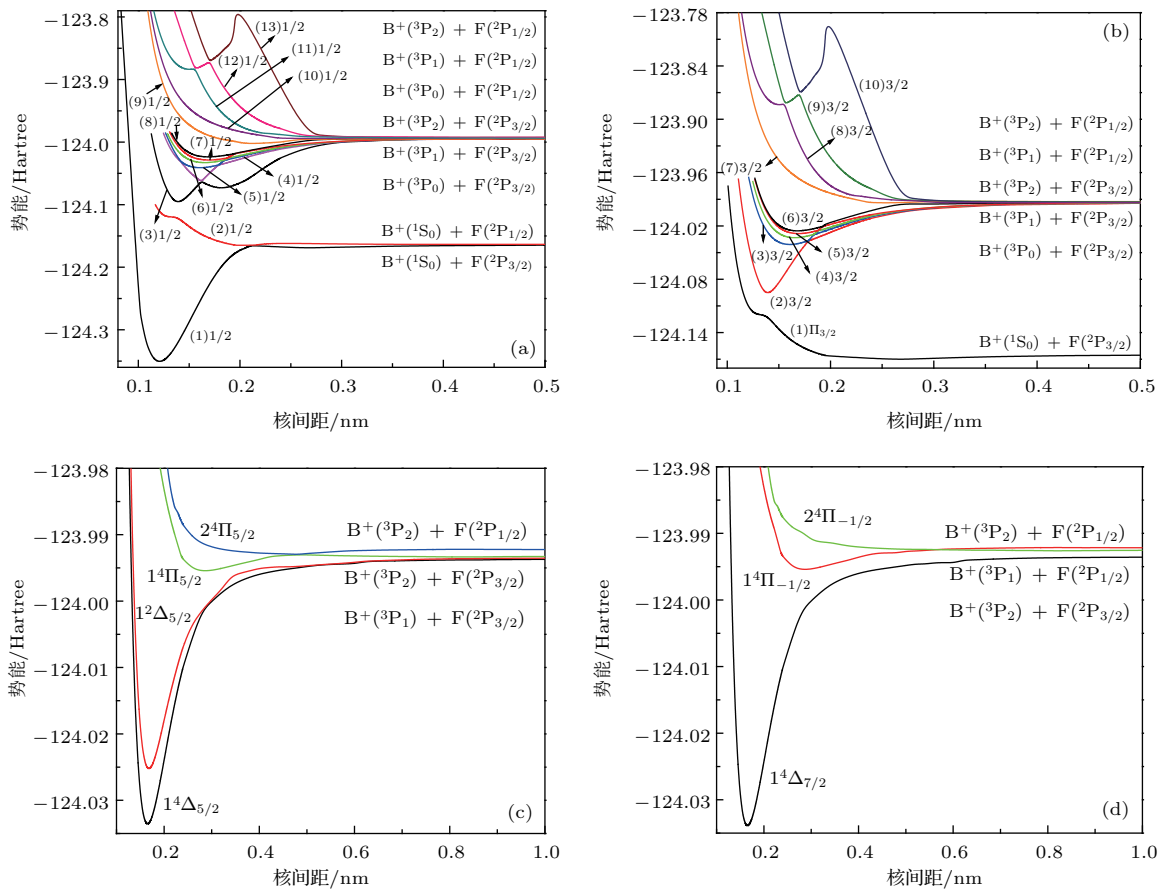


图 4 BF^+ 离子 30 个 Ω 态的 PECs (a) $\Omega = 1/2$; (b) $\Omega = 3/2$; (c) $\Omega = 5/2$; (d) $\Omega = 7/2$ 和 $\Omega = -1/2$
Fig. 4. PECs of 30 Ω states of the BF^+ cation: (a) $\Omega = 1/2$; (b) $\Omega = 3/2$; (c) $\Omega = 5/2$; (d) $\Omega = 7/2$ and $\Omega = -1/2$.

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 icMRCI+Q/CV+DK+56+SO.

| 数据来源 | T_e/cm^{-1} | R_e/nm | ω_e/cm^{-1} | $\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$ | D_e/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 ^{势阱二} | 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 ^b | $1^2\Pi(100.00)$ |
| (2)1/2 | 40519.63 | 0.20530 | — | — | 0.1100 ^{bc} | $1^2\Pi(79.51), X^2\Sigma^+(20.49)$ |
| (3)1/2 ^{势阱一} | 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 ^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 ^{势阱一} | 71338.91 | 0.16800 | 534.453 | 16.12 | 0.8928 ^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 ^{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 ^{势阱一} | 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 ^{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 ^{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, 势垒低于无穷远处, 离解能为势阱相对于无穷远处的能量差值; b, 势垒高于无穷远处, 离解能为势阱相对于势垒的能量差值; 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 $1^2\Pi$ 态所分裂出的1个 $\Omega = 1/2$ 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附近出现一局部势阱. 对于(1)1/2 Ω 态, (1)1/2^{势阱一}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_e 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 $1^2\Pi$ 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}). $1^2\Pi$ Λ -S态分裂出的 $(1)^2\Pi_{3/2}$ 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 , $\omega_e x_e$ 和 D_e 比相应的 $1^2\Pi$ 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 $2^2\Sigma^+$, $1^4\Sigma^+$, $1^4\Delta$, $1^4\Sigma^-$, $1^2\Delta$, $1^2\Sigma^-$, $3^2\Sigma^+$ 和 $1^4\Pi$ 态的PECs在核间距0.16—0.26 nm的范围内交叉, 因此, $2^2\Pi$ 分裂出的2个 Ω 分量(1/2和3/2)与8个 Λ -S态($2^2\Sigma^+$, $1^4\Sigma^+$, $1^4\Delta$, $1^4\Sigma^-$, $1^2\Delta$, $1^2\Sigma^-$, $3^2\Sigma^+$ 和 $1^4\Pi$)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, $3^2\Pi$ 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 $1^4\Pi$ 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部势阱, 所以, 这些 Ω 态的PECs的形状与相应的 Λ -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)3/2 Ω 态, 其主要的 Λ -S成分从 $R = 0.13918$ nm处的 $2^2\Pi$ (99.98%)变化到 $R = 0.17880$ 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 Λ -S成分从 $R = 0.14080$ nm处的 $1^4\Sigma^+$ (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 $1^4\Sigma^+$ (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 $1^4\Delta$ (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 $2^2\Sigma^+$ (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 $1^4\Delta$ (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 Λ -S成分从 $R = 0.16530$ nm处的 $1^4\Delta$ (99.37%)变化到 $R = 0.18480$ nm处的 $2^2\Pi$ (77.51%)再变化到 $R = 0.18880$ nm处的 $1^4\Sigma^-$ (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 Λ -S成分从 $R = 0.16510$ nm处的 $1^4\Delta$ (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 Λ -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 Λ -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 $1^4\Pi$ (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 Λ -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 $1^4\Pi$ (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 $2^4\Pi$ (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 $2^4\Pi$ (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 $2^4\Sigma^+$ (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 $R = 0.17086$ 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 cm^{-1}). 对于 (6)3/2 Ω 态, 其主要的 Λ -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 $1^4\Pi$ (99.00%), 其中 (6)3/2^{势阱一} 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 Λ -S 成分从 $R = 0.21225$ nm 处的 $3^2\Sigma^+$ (99.61%) 变化到 $R = 0.27863$ nm 处的 $1^4\Pi$ (99.00%) 再变化到 $R = 0.28080$ nm 处的 $3^2\Sigma^+$ (53.49), 其中 (9)1/2^{势阱一} 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}).

$1^4\Delta$ Λ -S 态分裂出的 $(1)^4\Delta_{7/2}$ 和 $(1)^4\Delta_{5/2}$ Ω 成分, $1^2\Delta$ Λ -S 态分裂出的 $(2)^2\Delta_{5/2}$ Ω 成分, $1^4\Pi$ Λ -S 态分裂出的 $(3)^4\Pi_{5/2}$ 和 $(1)^4\Pi_{-1/2}$ Ω 成分以及 $2^4\Pi$ Λ -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_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 比相应的 $1^4\Delta$ Λ -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 $1^4\Delta$ Λ -S 态增大了 0.0001 eV, $(1)^4\Delta_{5/2}$ 态的 D_e 比相应的 $1^4\Delta$ Λ -S 态减小了 0.0046 eV. $(2)^2\Delta_{5/2}$ 态的 T_e , R_e 和 ω_e 分别比相应的 $1^2\Delta$ Λ -S 态增大了 44.34 cm^{-1} , 0.00020 nm 和 0.524 cm^{-1} ; $\omega_e x_e$ 和 D_e 分别比相应的 $1^2\Delta$ Λ -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 $1^4\Pi$ 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 $1^4\Pi$ Λ -S 态减小了 0.00080 nm 和 0.00083 nm,

另外, (3)⁴Π_{5/2} 态的 ω_e 和 ω_ex_e 比相应的 1⁴Π Λ-S 态减少了 0.7027 cm⁻¹ 和 1.556 cm⁻¹; (1)⁴Π_{-1/2} 态的 ω_e 和 ω_ex_e 比相应的 1⁴Π Λ-S 态增大了 5.5348 cm⁻¹ 和 0.342 cm⁻¹. (4)⁴Π_{5/2} 和 (2)⁴Π_{-1/2} 这 2 个 Ω 态仍然是排斥态.

3.5 跃迁特性

为了研究 2²Π—X²Σ⁺ 和 2²Σ⁺—X²Σ⁺ 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矩 (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, 2²Π—X²Σ⁺ 和 2²Σ⁺—X²Σ⁺ 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, 2²Π 态 v' ≥ 9 的振动能级 (对应核间距为 R ≤ 0.12004 nm 和 R ≥ 0.17768 nm) 将受到其他态强的微扰, 这不利于实验上观察 2²Π 态 v' ≥ 9 的振动能级.

基于 icMRCI+Q/CV+DK+56 计算获得的 2²Π, 2²Σ⁺ 和 X²Σ⁺ 态的 PECs 以及 icMRCI/AV6Z 计算获得的 2²Π—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 10⁵—10⁶ s⁻¹ 范围内), 这将有利于 2²Π 和 2²Σ⁺ 态的实验观察; 然而, 对于 2²Σ⁺—X²Σ⁺ 跃迁, 相对大的 q_{v',v''} 和 A_{v',v''} 对应于 X²Σ⁺ 态高振动能级, 这增加了实验上观察 2²Σ⁺ 态的困难.

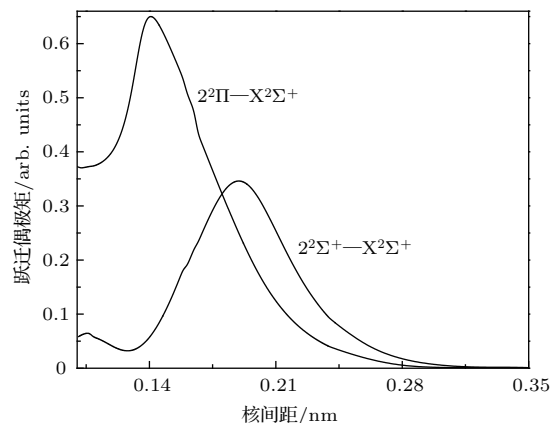


图 5 BF⁺ 离子 2²Π—X²Σ⁺ 和 2²Σ⁺—X²Σ⁺ 的 TDMCs
Fig. 5. TDMCs of the 2²Π—X²Σ⁺ and 2²Σ⁺—X²Σ⁺ transitions of BF⁺ cation.

上态一个 v' 能级的辐射寿命 (τ_{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 τ_{v'} 可以通过下面的公式获得:

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

根据 (3) 式, 本文得到了 2²Π (v' = 0—9) 和 2²Σ⁺ (v' = 0—2) 到 X²Σ⁺ 态跃迁的 τ_{v'}, 并把它们列入表 5.

表 5 BF⁺ 离子 2²Π (v' = 0—9) 和 2²Σ⁺ (v' = 0—2) 到 X²Σ⁺ 态跃迁的 τ_{v'} (ns)

Table 5. τ_{v'} (ns) values of the transitions from the 2²Π (v' = 0—9) and 2²Σ⁺ (v' = 0—2) excited states to the X²Σ⁺ state for BF⁺ cation.

| 跃迁 | τ _{v'} | | | | | | | | | |
|--|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | v' = 0 | v' = 1 | v' = 2 | v' = 3 | v' = 4 | v' = 5 | v' = 6 | v' = 7 | v' = 8 | v' = 9 |
| 2 ² Π—X ² Σ ⁺ | 30.9 | 33.9 | 36.6 | 39.2 | 41.8 | 44.6 | 47.6 | 50.8 | 54.0 | 57.3 |
| 2 ² Σ ⁺ —X ² Σ ⁺ | 217.6 | 224.3 | 232.8 | | | | | | | |

如表 5 所示, 本文计算的 2²Π (v' = 0—9)—X²Σ⁺ 和 2²Σ⁺ (v' = 0—2)—X²Σ⁺ 跃迁的 τ_{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 τ_{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^{势阱一}, (2)3/2, (3)1/2^{势阱二} 和 (1)1/2^{势阱一} Ω 态的 PECs 以及 icMRCI/AV6Z 计算获得的 (3)1/2^{势阱一}—(1)1/2^{势阱一}, (2)3/2—(1)1/2^{势阱一} 和 (3)1/2^{势阱二}—(1)1/2^{势阱一} 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^{势阱一}($v' = 0-4$)—(1)1/2^{势阱一}, (2)3/2($v' = 0-9$)—(1)1/2^{势阱一}和(3)1/2^{势阱二}($v' = 0-2$)—(1)1/2^{势阱一}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^{势阱一}($v' = 0-4$)—(1)1/2^{势阱一}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^{势阱一}($v' = 0-4$)—(1)1/2^{势阱一}的 $\tau_{v'}$ 约为 $2^2\Pi$ ($v' = 0-4$)— $X^2\Sigma^+$ 的 $\tau_{v'}$ 的1/2, (2)3/2($v' = 0-9$)—(1)1/2^{势阱一}和(3)1/2^{势阱二}($v' = 0-2$)—(1)1/2^{势阱一}跃迁的 $\tau_{v'}$ 比相应 Λ -S态跃迁的 $\tau_{v'}$ 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 Λ -S态的PECs, 并在计算中纳入旋轨耦合效应获得 BF^+ 离子14个 Λ -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 $\text{BF}^+(X^2\Sigma^+) \leftarrow \text{BF}(X^1\Sigma^+)$ 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 $3^2\Pi$ 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, $2^2\Pi(v' \geq 9)$, $1^4\Sigma^+(v' \geq 4)$ 和 $3^2\Sigma^+(v' \geq 4)$ 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^{势阱一}和(2)3/2($v' = 0-9$)—(1)1/2^{势阱一}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.

表 A2 $2^2\Sigma^+(v' = 0-2)-X^2\Sigma^+$ 和 $(3)1/2^{\text{势阱二}}-(1)1/2^{\text{势阱一}}$ 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 $(3)1/2^{\text{2nd well}}-(1)1/2^{\text{1st well}}$ transitions.

| | $2^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ | | | $(3)1/2^{\text{势阱二}}-(1)1/2^{\text{势阱一}}$ | | |
|------------|--|---|---|---|---|---|
| | $v' = 0$ | $v' = 1$ | $v' = 2$ | $v' = 0$ | $v' = 1$ | $v' = 2$ |
| $v'' = 0$ | 2.31×10^{-16} 5.88×10^{-10} | 1.01×10^{-14} 2.41×10^{-8} | 1.99×10^{-13} 4.50×10^{-7} | 1.14×10^{-16} 1.36×10^{-6} | 4.43×10^{-15} 7.21×10^{-5} | 7.73×10^{-14} 0.0017 |
| $v'' = 1$ | 1.20×10^{-14} 3.44×10^{-8} | 4.81×10^{-13} 1.30×10^{-6} | 8.79×10^{-12} 2.24×10^{-5} | 6.79×10^{-15} 3.85×10^{-5} | 2.46×10^{-13} 0.0019 | 4.02×10^{-12} 0.0411 |
| $v'' = 2$ | 3.11×10^{-13} 9.92×10^{-7} | 1.14×10^{-11} 3.45×10^{-5} | 1.91×10^{-10} 5.48×10^{-4} | 1.97×10^{-13} 5.10×10^{-4} | 6.65×10^{-12} 0.0235 | 1.01×10^{-10} 0.4783 |
| $v'' = 3$ | 5.32×10^{-12} 1.89×10^{-5} | 1.78×10^{-10} 6.00×10^{-4} | 2.74×10^{-9} 8.76×10^{-3} | 3.72×10^{-12} 0.0042 | 1.16×10^{-10} 0.1815 | 1.64×10^{-9} 3.4747 |
| $v'' = 4$ | 6.80×10^{-11} 2.66×10^{-4} | 2.08×10^{-9} 7.73×10^{-3} | 2.91×10^{-8} 0.1031 | 5.17×10^{-11} 0.0241 | 1.49×10^{-9} 0.9807 | 1.93×10^{-8} 17.647 |
| $v'' = 5$ | 6.97×10^{-10} 2.97×10^{-3} | 1.93×10^{-8} 0.0787 | 2.45×10^{-7} 0.9550 | 5.67×10^{-10} 0.1009 | 1.49×10^{-8} 3.8900 | 1.78×10^{-7} 65.906 |
| $v'' = 6$ | 5.96×10^{-9} 2.75×10^{-2} | 1.48×10^{-7} 0.6581 | 1.69×10^{-6} 7.2200 | 5.12×10^{-9} 0.3058 | 1.23×10^{-7} 11.334 | 1.33×10^{-6} 1.82×10^2 |
| $v'' = 7$ | 4.33×10^{-8} 0.2135 | 9.66×10^{-7} 4.6032 | 9.85×10^{-6} 45.364 | 3.89×10^{-8} 0.6108 | 8.40×10^{-7} 22.823 | 8.22×10^{-6} 3.59×10^2 |
| $v'' = 8$ | 2.72×10^{-7} 1.4167 | 5.38×10^{-6} 27.284 | 4.87×10^{-5} 2.40×10^2 | 2.53×10^{-7} 0.5527 | 4.88×10^{-6} 25.564 | 4.27×10^{-5} 4.35×10^2 |
| $v'' = 9$ | 1.50×10^{-6} 8.1540 | 2.61×10^{-5} 1.39×10^2 | 2.07×10^{-4} 1.08×10^3 | 1.43×10^{-6} 2.34×10^{-2} | 2.45×10^{-5} 3.5625 | 1.89×10^{-4} 1.72×10^2 |
| $v'' = 10$ | 7.39×10^{-6} 41.388 | 1.12×10^{-4} 6.18×10^2 | 7.70×10^{-4} 4.18×10^3 | 7.17×10^{-6} 9.3563 | 1.07×10^{-4} 74.946 | 7.24×10^{-4} 1.74×10^2 |
| $v'' = 11$ | 3.28×10^{-5} 1.87×10^2 | 4.27×10^{-4} 2.42×10^3 | 0.0025 1.40×10^4 | 3.22×10^{-5} 99.777 | 4.16×10^{-4} 1.05×10^3 | 0.0024 4.68×10^3 |
| $v'' = 12$ | 1.31×10^{-4} 7.56×10^2 | 0.0014 8.29×10^3 | 0.0071 4.05×10^4 | 1.30×10^{-4} 5.81×10^2 | 0.0014 5.86×10^3 | 0.0069 2.59×10^4 |
| $v'' = 13$ | 4.72×10^{-4} 2.73×10^3 | 0.0043 2.48×10^4 | 0.0173 9.92×10^4 | 4.70×10^{-4} 2.48×10^3 | 0.0043 2.20×10^4 | 0.0171 8.49×10^4 |
| $v'' = 14$ | 1.53×10^{-3} 8.76×10^3 | 0.0113 6.47×10^4 | 0.0356 2.04×10^5 | 0.0015 8.59×10^3 | 0.0112 6.32×10^4 | 0.0354 1.99×10^5 |
| $v'' = 15$ | 0.0044 2.51×10^4 | 0.0256 1.46×10^5 | 0.0607 3.45×10^5 | 0.0044 2.52×10^4 | 0.0255 1.47×10^5 | 0.0606 3.52×10^5 |
| $v'' = 16$ | 0.0114 6.39×10^4 | 0.0495 2.79×10^5 | 0.0822 4.62×10^5 | 0.0114 6.42×10^4 | 0.0494 2.82×10^5 | 0.0822 4.73×10^5 |
| $v'' = 17$ | 0.0260 1.43×10^5 | 0.0800 4.44×10^5 | 0.0820 4.55×10^5 | 0.0260 1.44×10^5 | 0.0800 4.45×10^5 | 0.0821 4.58×10^5 |
| $v'' = 18$ | 0.0524 2.82×10^5 | 0.1040 5.66×10^5 | 0.0506 2.76×10^5 | 0.0524 2.82×10^5 | 0.1039 5.63×10^5 | 0.0507 2.72×10^5 |
| $v'' = 19$ | 0.0922 4.82×10^5 | 0.1010 5.37×10^5 | 0.0094 4.98×10^4 | 0.0922 4.81×10^5 | 0.1010 5.34×10^5 | 0.0095 4.89×10^4 |
| $v'' = 20$ | 0.1397 7.02×10^5 | 0.0615 3.18×10^5 | 0.0052 2.77×10^4 | 0.1397 7.02×10^5 | 0.0615 3.18×10^5 | 0.0052 2.68×10^4 |
| $v'' = 21$ | 0.1791 8.57×10^5 | 0.0113 5.77×10^4 | 0.0503 2.54×10^5 | 0.1792 8.57×10^5 | 0.0113 5.80×10^4 | 0.0503 2.51×10^5 |
| $v'' = 22$ | 0.1892 8.50×10^5 | 0.0077 3.36×10^4 | 0.0787 3.81×10^5 | 0.1893 8.50×10^5 | 0.0077 3.38×10^4 | 0.0787 3.83×10^5 |
| $v'' = 23$ | 0.1581 6.57×10^5 | 0.0807 3.44×10^5 | 0.0333 1.58×10^5 | 0.1581 6.56×10^5 | 0.0809 3.45×10^5 | 0.0333 1.60×10^5 |
| $v'' = 24$ | 0.0977 3.69×10^5 | 0.1722 6.79×10^5 | 0.0034 1.06×10^4 | 0.0976 3.68×10^5 | 0.1727 6.78×10^5 | 0.0034 1.08×10^4 |
| $v'' = 25$ | 0.0395 1.31×10^5 | 0.1795 6.35×10^5 | 0.1098 3.99×10^5 | 0.0394 1.29×10^5 | 0.1798 6.32×10^5 | 0.1109 3.96×10^5 |
| $v'' = 26$ | 0.0079 2.09×10^4 | 0.0930 2.82×10^5 | 0.2210 7.21×10^5 | 0.0078 2.00×10^4 | 0.0928 2.75×10^5 | 0.2230 6.97×10^5 |
| $v'' = 27$ | 2.59×10^{-4} 2.58×10^2 | 0.0161 3.58×10^4 | 0.1348 3.64×10^5 | 2.29×10^{-4} 1.24×10^2 | 0.0155 2.86×10^4 | 0.1336 3.10×10^5 |
| $v'' = 28$ | 5.47×10^{-5} 2.25×10^2 | 1.91×10^{-7} 4.54×10^2 | 0.0118 1.76×10^4 | 6.24×10^{-5} 4.45×10^2 | 8.32×10^{-6} 2.59×10^3 | 0.0107 2.02×10^3 |
| $v'' = 29$ | 1.99×10^{-6} 0.1676 | 3.51×10^{-4} 7.75×10^2 | 0.0026 9.49×10^3 | 2.43×10^{-6} 26.249 | 3.64×10^{-4} 2.59×10^3 | 0.0024 2.85×10^4 |

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.

| | $v' = 0$ | $v' = 1$ | $v' = 2$ | $v' = 3$ | $v' = 4$ |
|------------|---|---|---|---|---|
| $v'' = 0$ | 0.0040 2.76×10^5 | 0.0151 1.03×10^6 | 0.0340 2.29×10^6 | 0.0566 3.77×10^6 | 0.0721 4.78×10^6 |
| $v'' = 1$ | 0.0320 2.22×10^6 | 0.0782 5.38×10^6 | 0.1113 7.49×10^6 | 0.1125 7.38×10^6 | 0.0816 5.22×10^6 |
| $v'' = 2$ | 0.1115 7.78×10^6 | 0.1470 1.03×10^7 | 0.0983 6.67×10^6 | 0.0317 2.00×10^6 | 0.0010 3.88×10^4 |
| $v'' = 3$ | 0.2210 1.53×10^7 | 0.1034 7.45×10^6 | 0.0057 4.07×10^5 | 0.0160 1.17×10^6 | 0.0487 3.43×10^6 |
| $v'' = 4$ | 0.2727 1.84×10^7 | 0.0056 5.22×10^5 | 0.0477 3.22×10^6 | 0.0749 5.31×10^6 | 0.0291 2.02×10^6 |
| $v'' = 5$ | 0.2147 1.36×10^7 | 0.0584 3.41×10^6 | 0.1009 7.04×10^6 | 0.0098 7.87×10^5 | 0.0123 8.26×10^5 |
| $v'' = 6$ | 0.1063 5.96×10^6 | 0.2092 1.24×10^7 | 0.0139 1.16×10^6 | 0.0439 2.73×10^6 | 0.0598 4.21×10^6 |
| $v'' = 7$ | 0.0317 1.43×10^6 | 0.2264 1.23×10^7 | 0.0520 2.65×10^6 | 0.0895 5.95×10^6 | 0.0013 1.60×10^5 |
| $v'' = 8$ | 0.0055 1.74×10^5 | 0.1179 5.39×10^6 | 0.2108 1.09×10^7 | 0.0027 2.97×10^5 | 0.0644 3.78×10^6 |
| $v'' = 9$ | 5.77×10^{-4} 1.30×10^4 | 0.0328 1.12×10^6 | 0.2083 9.34×10^6 | 0.0926 4.34×10^6 | 0.0632 3.96×10^6 |
| $v'' = 10$ | 5.10×10^{-5} 1.41×10^3 | 0.0052 1.22×10^5 | 0.0920 3.20×10^6 | 0.2293 9.91×10^6 | 0.0042 1.05×10^5 |
| $v'' = 11$ | 4.59×10^{-6} 82.632 | 5.94×10^{-4} 1.24×10^4 | 0.0215 5.25×10^5 | 0.1676 5.77×10^6 | 0.1488 6.00×10^6 |
| $v'' = 12$ | 9.59×10^{-8} 9.554 | 6.02×10^{-5} 1.26×10^3 | 0.0323 6.16×10^4 | 0.0577 1.41×10^6 | 0.2181 7.20×10^6 |
| $v'' = 13$ | 4.10×10^{-13} 1.331 | 2.99×10^{-6} 0.0035 | 4.01×10^{-4} 6.71×10^3 | 0.0123 2.21×10^5 | 0.1246 2.98×10^6 |
| $v'' = 14$ | 6.80×10^{-9} 3.261 | 6.46×10^{-8} 0.9031 | 3.92×10^{-5} 1.34×10^2 | 0.0023 3.36×10^4 | 0.0452 8.04×10^5 |
| $v'' = 15$ | 3.42×10^{-11} 3.6264 | 1.48×10^{-7} 10.011 | 5.42×10^{-6} 11.539 | 4.63×10^{-4} 4.09×10^3 | 0.0156 2.45×10^5 |
| $v'' = 16$ | 5.92×10^{-11} 0.0140 | 4.15×10^{-8} 4.3902 | 3.44×10^{-6} 1.03×10^2 | 1.42×10^{-4} 1.79×10^3 | 0.0061 9.48×10^4 |
| $v'' = 17$ | 1.09×10^{-9} 1.6177 | 2.38×10^{-9} 0.2662 | 1.05×10^{-6} 23.503 | 6.05×10^{-5} 2.04×10^3 | 0.0026 5.16×10^4 |
| $v'' = 18$ | 6.48×10^{-10} 0.8014 | 2.34×10^{-9} 2.5177 | 4.28×10^{-8} 12.199 | 1.18×10^{-5} 4.79×10^2 | 9.48×10^{-4} 2.42×10^4 |
| $v'' = 19$ | 2.97×10^{-12} 0.0018 | 2.16×10^{-9} 0.8639 | 6.60×10^{-9} 0.2802 | 1.30×10^{-7} 0.0551 | 2.04×10^{-4} 3.10×10^3 |
| $v'' = 20$ | 1.57×10^{-10} 0.3509 | 4.41×10^{-10} 0.1464 | 1.62×10^{-8} 14.767 | 1.38×10^{-8} 45.347 | 3.28×10^{-5} 7.7329 |
| $v'' = 21$ | 2.81×10^{-10} 0.3307 | 1.02×10^{-9} 0.1321 | 8.14×10^{-9} 0.3820 | 1.58×10^{-7} 0.6282 | 1.74×10^{-5} 1.29×10^2 |
| $v'' = 22$ | 1.39×10^{-10} 0.0328 | 3.25×10^{-12} 8.56×10^{-4} | 1.12×10^{-8} 5.1506 | 1.77×10^{-7} 55.917 | 9.00×10^{-6} 4.56×10^2 |
| $v'' = 23$ | 5.84×10^{-14} 0.0526 | 1.70×10^{-11} 0.0245 | 8.94×10^{-9} 1.1852 | 3.28×10^{-8} 0.6174 | 3.73×10^{-7} 10.232 |
| $v'' = 24$ | 9.16×10^{-11} 0.1489 | 6.99×10^{-11} 0.0851 | 3.99×10^{-10} 0.5064 | 3.35×10^{-8} 25.446 | 6.24×10^{-9} 93.136 |
| $v'' = 25$ | 1.40×10^{-10} 0.0792 | 1.00×10^{-10} 0.0107 | 4.11×10^{-9} 0.5189 | 6.72×10^{-8} 13.593 | 4.98×10^{-7} 39.425 |
| $v'' = 26$ | 6.03×10^{-11} 0.0062 | 3.49×10^{-12} 0.0343 | 6.18×10^{-10} 0.0409 | 3.20×10^{-9} 0.4107 | 1.72×10^{-8} 17.190 |
| $v'' = 27$ | 4.24×10^{-12} 0.0062 | 1.70×10^{-10} 0.0927 | 4.95×10^{-10} 0.4635 | 1.43×10^{-8} 8.1053 | 9.86×10^{-8} 52.951 |
| $v'' = 28$ | 4.14×10^{-12} 0.0218 | 2.47×10^{-10} 0.0590 | 1.33×10^{-9} 0.2478 | 2.52×10^{-8} 5.7712 | 1.43×10^{-7} 27.319 |
| $v'' = 29$ | 1.50×10^{-11} 0.0225 | 1.38×10^{-10} 0.0127 | 5.97×10^{-10} 0.0048 | 1.12×10^{-8} 0.8581 | 2.77×10^{-8} 1.6643 |

表 A5 BF⁺ 离子 (3)1/2 和 (2)3/2(v' = 0—9) 到 (1)1/2^{势阱一} 态跃迁的 $\tau_{v'}$ (ns)

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

| 跃迁 | $\tau_{v'}$ | | | | | | | | | |
|--|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | v' = 0 | v' = 1 | v' = 2 | v' = 3 | v' = 4 | v' = 5 | v' = 6 | v' = 7 | v' = 8 | v' = 9 |
| (3)1/2 ^{势阱一} —(1)1/2 ^{势阱一} | 15.1 | 16.8 | 18.2 | 19.6 | 21.8 | | | | | |
| (3)1/2 ^{势阱二} —(1)1/2 ^{势阱一} | 217.9 | 225.4 | 239.0 | — | — | — | — | — | — | — |
| (2)3/2—(1)1/2 ^{势阱一} | 31.0 | 34.1 | 36.9 | 39.5 | 42.1 | 44.9 | 48.0 | 51.4 | 55.8 | 64.7 |

参考文献

[1] 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, Kalemou 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, Thorsteinnsson 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 Λ -S ($X^2\Sigma^+$, $1^2\Pi$, $2^2\Pi$, $2^2\Sigma^+$, $1^4\Sigma^+$, $1^4\Delta$, $1^4\Sigma^-$, $1^2\Delta$, $1^2\Sigma^-$, $3^2\Sigma^+$, $1^4\Pi$, $2^4\Pi$, $2^4\Sigma^+$, 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 Λ -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 $\text{BF}^+(X^2\Sigma^+) \leftarrow \text{BF}(X^1\Sigma^+)$ 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 $v' \geq 9$ 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 $v' \geq 4$ 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 $v' \geq 4$ vibrational levels of $3^2\Sigma^+$ state and $v' \geq 0$ 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 $2^2\Pi (v' = 0-9) \rightarrow X^2\Sigma^+$, $2^2\Sigma^+ (v' = 0-2) \rightarrow X^2\Sigma^+$, (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.aa, 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