

XF_3 ($X = N, P, As$) 价层电离势的运动方程耦合团簇理论计算*

唐海燕¹⁾ 陈恒杰^{1)†} 程新路²⁾ 周学平³⁾

1) (重庆科技学院数理学院, 重庆 401331)

2) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

3) (国家知识产权局专利审查协作中心, 北京 100190)

(2010年5月31日收到; 2010年8月3日收到修改稿)

采用运动方程单双取代耦合团簇理论(EOM-CCSD)对 XF_3 ($X = N, P, As$)的价层垂直离势(VIP)进行了系统计算, 同时对称匹配团簇组态相互作用(SAC-CI)、外价层格林函数(OVGF)以及部分三阶近似(P3)方法也被应用到目前计算. 与已有的实验结果比较表明, EOM-CCSD计算的价层垂直电离势整体上与SAC-CI结果相近, 而优于OVGF和P3理论结果, 在整个价层上, EOM-CCSD结果与实验值总体差距约0.2 eV, 在外价层这种差距相对较小, 在内价层则有所增大. 随基组增大EOM-CCSD计算得到的第一电离势与实验值差距迅速减小, 约0.03 eV. 根据SAC-CI, OVGF, P3和EOM-CCSD对 NF_3 和 PF_3 计算结果, 判断 AsF_3 第一电离势约为12.8 eV, 而非12.3 eV, 同时给出 AsF_3 的价层电离势依次为12.64, 15.23, 16.30, 17.37, 18.05, 21.98 eV.

关键词: XF_3 ($X = N, P, As$), 垂直电离势, 运动方程耦合团簇理论

PACS: 33.15.Ry, 33.15.bw, 31.15.A-

1. 引言

电离过程在原子、分子和材料研究方面有着重要的作用^[1-3], 而分子的价层电离势是研究分子电子结构强有力的工具, 实验上主要采用光电子能谱(PES)^[4,5], 电子动量矩谱(EMS)等^[6-10]技术获取. 为合理的解释实验谱, 理论计算是十分必要的. Koopmans定理^[11](KT)简单的把Hartree-Fock分子轨道能的负值视为该轨道的电离势, 完全忽略了分子的弛豫效应和电子关联效应, 计算精度差. 之后, 一系列理论被发展可用于电离势的直接计算, 如基于单参考态的扩展Koopmans理论(EKT)^[12], 对称匹配团簇组态相互作用(SAC-CI)^[13,14], Tamm-Dancoff近似(TDA)^[15]; 基于电子传播理论(EPT)的Algebraic diagrammatic construction(ADC)^[16], OVGF^[17]以及Ortiz等发展的P3近似^[18]等方法. EPT提供了一种直接计算电离势的理论手段, 不仅考虑了电离过程的初态和末

态效应, 同时考虑了各电子体系相关能的差异, 能定量的解释和预测光电离中的单电子电离过程; 多参考组态方面, 有多参考组态相互作用(MRCI)和多参考微扰理论(MRMP_n)等^[19,20]方法, 多参考态方法虽考虑了电子关联效应, 但其需要一个复杂的多电子波函数, 计算量将会急剧的增加, 对计算机的要求高, 通常局限于简单的小分子计算. 另一种直接计算电离势的方法为运动方程耦合团簇理论(EOM-CC)或运动方程线性响应理论(EOM-LRT)^[21], 电离势可从类似于激发能(EE)或电子亲合势(EA)计算的运动方程(EOM)中获得, EOM-CC提供了一个简单的、计算资源相对便宜的电离势计算方法.

XF_n ($X = N, P, As$)系列化合物在电子器件制造过程中有着重要的作用, 是人们比较感兴趣的课题之一. 前人将目光大多集中在 XF_n ($X = N, P, As$)的电子结构^[22-24]和力场分析等方面^[25-28], 对其电离谱的报道却很少. Astrid等人利用meV分辨率的第三代同步辐射质子源记录了 NF_3 的电离谱^[29], 这

* 国家自然科学基金(批准号: 10676025)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: nwwolfchj@gmail.com

也是目前关于 NF_3 价层电离势的唯一实验报道, 同时他们对 PF_3 的电离谱也进了记录. 在此之前, Maier 和 Bassett 分别用 He I 和 He II 记录的光电子能谱获得了 PF_3 的电离势^[30,31], Nitschké 等在用紫外光电子能谱(UPS)和低能电子衍射(LEED)研究 PF_3 在金属表面的热脱附时报道了其电离谱^[32]. 就我们所知, 关于 AsF_3 的电离谱还没有任何实验报道, 仅有几个第一电离势数据可以获得^[33,34]. 理论上, Foresman 用 CIS 计算了 NF_3 和 PF_3 电子激发态及并获得了电离谱^[35], 为了解释实验得到的电离谱, Astrid 用 MS- $X\alpha$ 方法计算了 NF_3 和 PF_3 的电离谱^[29], Ohno 用 ADC(3) 方法计算了 PF_3 的价层电离谱^[36].

本文以 EOM-CC 方法结合 CC-PV xZ 和 aug-CC-PV xZ ($x = \text{D, T, Q}$) (为书写方便, 下文分别以 VxZ 和 $AVxZ$ 表示) 基组计算了 XF_3 ($X = \text{N, P, As}$) 的垂直电离势. 同时 OVGf, P3 和 SAC-CI 理论方法也被应用, 计算结果和已有的实验值进行了比较.

2. 计算方法

如图 1 所示, XF_3 ($X = \text{N, P, As}$) 属于 C_{3v} 群, 3 个 F 原子位于底面, X 处于以三个 F 原子为底面的三角锥顶, 计算时 C_{3v} 被降低到 C_s 群进行. 分子几何结构采用文献[22—24]的实验平衡结构, 其中 $r(\text{FN}) = 1.365 \text{ \AA}$, $\theta(\text{FNF}) = 102.4^\circ$, $r(\text{FP}) = 1.563 \text{ \AA}$, $\theta(\text{FPF}) = 97.7^\circ$, $r(\text{FAs}) = 1.7043 \text{ \AA}$, $\theta(\text{FAsF}) = 95.88^\circ$. VxZ 和 $AVxZ$ 基组被应用到目前计算中. EOM-CC 计算时首先进行自洽场(SCF)计算, 在此基础上获得 XF_3 基态的耦合团簇(CC)能, 接着从该态对应的某一轨道移除一个电子获取相应的电离态能量, 两者之差获得该电离态的垂直电离势. SAC-CI 计算中采用单双激发模式(SD-R), 选

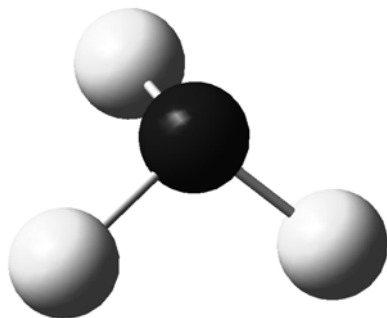


图 1 F_3X ($X = \text{N, P, As}$) 几何结构

择重要的组态进行最终的计算. 目前计算中 EOM-CC 计算由 CFOUR^[37,38] 软件完成, SAC-CI, OVGf 和 P3 计算则由 Gaussian03^[39] 程序包完成.

3. 结果及讨论

在文献[22—24]的实验平衡结构下, 应用 SAC-CI, OVGf, P3 和 EOM-CCSD 得到了 XF_3 ($X = \text{N, P, As}$) 的价层垂直电离势, 为考察基组效应, EOM-CCSD 计算时采用了多个基组 VxZ 和 $AVxZ$ ($x = \text{D, T, Q}$), 其他计算则仅用 AVTZ 基组. 因本文考察的主题为单电子电离的主峰, SAC-CI 方法采用单双激发的 SD-R 模式, 更加精确的 General-R 模式以及 EOM-CCSDT 和 ADC(3) 方法对卫星峰的研究在将来的工作中报道. 目前计算结果和实验值以及可获得的理论结果列于表 1—3. 由分子轨道排布可以看出, 三种分子的外价层具有相似的壳层分布, 第一个谱带均来自于最外层 a_1 分子轨道(MO)的电子电离, 其余电离峰依次来自于 a_2, e, e, a_1, e, a_1 分子轨道电子电离. 第二轨道 a_2 和第三轨道 e 的电离峰十分接近, 实验上该带应为一复合带, 除 UPS 技术外 EMS 和 XPS 等实验手段很难分辨. EOM-CCSD 计算值与 Astrid 的实验结果基本一致. 然而在具体归属轨道时, 目前的归属和 Ohno 等人结果一致而和 Astrid 等人的归属有所不同, 如 PF_3 的第一电离峰, 我们归属为 $8a_1$, Astrid 则归属为 $4a_1$. 原因是 Astrid 在归属时将冻结核轨道排除在外, 只考虑了价电子的排布进行归属.

依据电离态对称性、多重度以及强度我们将 NF_3 电离态依次归属为 $X^2A_1, A^2A_2, B^2E, C^2E, D^2A_1, E^2E$ 和 F^2A_1 态. 其中 F^2A_1 强度较小, 为非电离主峰, 其余电离态强度均大于 0.9, 为电离主峰, 基本上可以用单电子近似来描述. P3 计算的 NF_3 第一电离势为 13.72 eV, 与实验值 13.71 eV 完全一致, OVGf 结果则与实验值相差 0.27 eV, SAC-CI 值仅为 13.35 eV, 严重偏离实验值, 主要原因有: 1) SAC-CI 因考察体系不同出现不同的误差, 譬如作者曾用 General-R 对 S_3 激发态进行计算发现结果与文献 MRCI 差异相当大, 对 HOF, 使用同样基组得到的第一电离势与实验值相当接近; 2) 计算时一般选择实验构型, 严格的计算应该来自于 SAC 基态优化结构之上, 很自然这中结构差异往往会带来轻微的能量差异; 3) 某些电离态对来自里德堡函

数的影响不可忽略,而普通基组往往不具备里德堡函数,这点在内价层或者卫星峰中的作用更加明显. EOM-CCSD 在小基组 VDZ,AVDZ 时,第一电离势严重偏小,随基组增大,EOM-CCSD 计算的第一电离势逐渐增大,至 VQZ 和 AVQZ 时,相应的第一电离势分别为 13.67,13.73 eV,与实验值结果几乎一致. 这点很好理解,因为 CCSD 结合 AxZ 或 AVxZ 基组具有良好的自洽特性,基组越大,计算平衡结构与真实平衡结构越接近(当然不是绝对的,在特别大基组如 AV5Z 时相反结构慢慢会偏离平衡值,但这种偏离比较小,且基组再大时会自洽到 CBS 极限),上述由构型引起的差异基本可以排除,另外,AVQZ 是一个比较大的基组,计算时考虑的电子关联效应十分充分,因此基组不完全效应引起的误差基本可以排除. 结合以上分析和表 1 结果我们可以得出,对 NF₃ 来自 6a₁ 轨道电子电离的第一电离势的单电子效应明显,不具备里德堡特性. 从整个价层来看,EOM-CCSD 结合 VTZ 基组计算值与实验值的平均绝对误差(MAE)最小(为 0.25 eV),并且这种误差主要来自于内价层电离势,在外价层上,EOM-CCSD/VTZ 值与实验值更加接近,主要原因是外价层往往单电子效应明显,在内价层多电子关联效应的作用不可忽略,这时单双取代模式的 CCSD 方法与 SAC-CI 的 SD-R 方法一样未能有效地考虑多电子关联效应,导致电离能的偏高. 相应包含了迭代三激发的 EOM-CCSD(T) 或者 SAC-CI 的 General-R 则能有效地提高计算精度. 文献 CIS 给出的电离势误差多达几个电子伏特,与实验值的平均绝对误差(MAE)高达 5.01 eV,这点甚至不及 HF 结果. 抛开采用较小基组引起的误差之外,CIS 给出的电离势在解释未知的光电子能谱时是难以接受的,很可能给出错误的结论. Ms-X α 结果虽然有了提高,但其 MAE 也有 0.57 eV. 由表 1 可以看出,除 F²A₁ 态外,其余电离态均具有很高的强度,

这说明用单电子电离可以良好地描述这些电离主峰. 但是随着壳层的深入,无论是 EOM-CCSD 还是 SAC-CI 计算结果与实验值偏差逐渐增大,主要原因是在内价层上关联效应将明显增加,为了减少计算量,SAC-CI 在对角化时对矩阵元进行了微扰选择,必然导致计算电离势的偏高,另外,在内价层 2h-1p 以及更加复杂的激发模式将带来不可忽略的影响,SAC-CI 方法的 SD-R 激发模式没有考虑这些关联能,也造成计算电离势的偏高. 理论上,没有经过选择(即包含所有的连接和非连接算符)的 SD-R 激发模式结果与 EOM-CCSD 结果是完全等价的^[40],然而这种 SD-R 将必然带来计算量的陡增. 从表 1 来看,在相同基组 ATZ 下,大多数的 EOM-CCSD 结果与选择后的 SD-R 结果一致,然而从计算过程来看,EOM-CCSD 方法耗费的计算资源和时间相对少的多,理论上 SD-R 的极限精度却是 EOM-CCSD 结果.

对 PF₃,两个实验值给出的第一电离势结果都为 12.27 eV,OVGF 和 P3 结果基本一致,分别为 12.18 eV 和 12.17 eV,和实验值基本一致,同样 EOM-CCSD 结合 VQZ 和 AVQZ 计算的第一电离势最准确与实验值差距不大于 0.03 eV,分别为 12.26 eV 和 12.30 eV. 然从整个价层来看,随基组增大在任何价层上 EOM-CCSD 计算的电离势逐渐增大,而 EOM-CCSD 与 VTZ 基组获得的价层电离势的 MAE 最小为 0.12 eV,更适合与对实验上的整个价带分析归属,同时表明增大基组随耗费了更多的计算资源并不一定带来最佳结果. 从表 1—3 也可看出内价层上计算值与实验值误差相对较大,外价层上则相对减小. SAC-CI 计算的第一电离势严重偏小,但在内价层 SAC-CI 结果与 EOM-CCSD 结果基本一致. 一个 ADC(3)文献结果也可发现,其 MAE 为 0.29 eV,无论在哪个价层还是第一电离势,其结果均劣与 EOM-CCSD 结果,可能与选择小的基组有关.

表 1 NF₃ 分子垂直电离势/eV

态	MO	KT	OVGF	P3	EOM-CC					MS-X α ^[29]	CIS ^[29]	SAC-CI	Exp ^[29]	
		AVTZ	AVTZ	AVTZ	VDZ	VTZ	VQZ	AVDZ	AVTZ	AVQZ		AVTZ		
X ² A ₁	0.94(6a ₁) ⁻¹	15.16	13.44	13.72	13.12	13.48	13.67	13.40	13.63	13.73	13.66	11.43	13.35	13.71
A ² A ₂	0.93(1a ₂) ⁻¹	18.62	16.33	16.15	15.47	15.85	16.05	15.74	15.98	16.11	15.24	21.43	16.00	15.81
B ² E	0.93(5e) ⁻¹	18.69	16.75	16.65	15.84	16.23	16.44	16.15	16.38	16.50	15.53	21.92	16.21	16.32
C ² E	0.92(4e) ⁻¹	20.24	17.97	17.81	17.16	17.53	17.74	17.47	17.68	17.80	16.58	22.67	17.50	17.44
D ² A ₁	0.90(5a ₁) ⁻¹	23.08	20.43	20.35	19.80	20.10	20.28	20.04	20.24	20.35	18.60	25.61	20.17	19.74
E ² E	0.93(3e) ⁻¹	23.27	21.47	21.53	21.17	21.43	21.60	21.46	21.56	21.66	20.90	26.37	21.29	21.09
F ² A ₁	0.004(4a ₁) ⁻¹	30.51	27.57	27.47	26.57	26.95	27.13	27.13	27.09	27.19	26.01	31.56	26.76	26.37
	MAE	2.73	0.57	0.46	0.29	0.25	0.36	0.29	0.32	0.41	0.57	5.01	0.25	

表2 PF₃ 分子垂直电离势/eV

态	MO	KT	OvGF	P3		EOM-CC					MS-X α ^[29]	CIS ^[29]	ADC(3) ^[36]	SAC-CI	Exp ^[29]	Exp ^[32]
		AVTZ	AVTZ	AVTZ	VDZ	VTZ	VQZ	AVDZ	AVTZ	AVQZ				AVTZ		
X ² A ₁	0.96(8a ₁) ⁻¹	12.59	12.18	12.17	11.82	12.10	12.26	12.06	12.22	12.30	10.81	10.47	12.06	11.87	12.27	12.27
A ² A ₂	0.94(1a ₂) ⁻¹	18.24	16.38	16.21	15.38	15.82	16.04	15.72	15.96	16.10	14.88	20.73	16.20	16.02	15.89	15.88
B ² E	0.94(6e) ⁻¹	18.61	16.79	16.62	15.77	16.24	16.47	16.13	16.39	16.52	15.14	21.25	16.61	16.26	16.44	16.30
C ² E	0.94(5e) ⁻¹	19.84	17.97	17.80	16.98	17.45	17.67	17.33	17.59	17.72	16.10	22.04	17.76	17.48	17.47	17.46
D ² A ₁	0.92(7a ₁) ⁻¹	21.01	19.11	18.93	18.34	18.66	18.84	18.60	18.79	18.89	16.67	23.08	18.94	18.67	18.60	18.60
E ² E	0.94(4e) ⁻¹	21.67	19.93	19.77	19.14	19.47	19.66	19.45	19.59	19.71	18.83	24.00	19.80	19.49	19.46	19.50
F ² A ₁	0.91(6a ₁) ⁻¹	25.13	23.24	23.05	22.59	22.74	22.89	22.83	22.86	22.94	21.79	27.00	22.85	22.87	22.44	22.55
G ² E	0.002(3e) ⁻¹				24.02	24.38	24.55	24.26	24.50	24.60				23.34		
	MAE	2.07	0.46	0.31	0.41	0.12	0.18	0.18	0.15	0.23	1.19	4.23	0.29	0.18	0.18	

表3 AsF₃ 分子垂直电离势/eV

态	MO	KT	OvGF	P3		EOM-CC					SAC-CI	Exp ^[33,34]	
		AVTZ	AVTZ	AVTZ	VDZ	VTZ	VQZ	AVDZ	AVTZ	AVQZ	AVTZ		
X ² A ₁	0.97(11a ₁) ⁻¹	13.20	12.87	12.83	12.28	12.64	12.81	12.56	12.75	12.87	12.40	12.3 ± 0.05	12.84 ± 0.05
A ² A ₂	0.95(1a ₂) ⁻¹	17.73	15.90	15.72	14.75	15.23	15.44	15.14	15.37	15.51	15.30		
B ² E	0.95(9e) ⁻¹	17.87	16.11	15.93	14.95	15.44	15.65	15.36	15.59	15.73	15.41		
C ² E	0.95(8e) ⁻¹	18.76	16.94	16.76	15.81	16.30	16.49	16.22	16.44	16.55	16.26		
D ² A ₁	0.93(10a ₁) ⁻¹	19.71	17.91	17.73	17.00	17.37	17.54	17.31	17.50	17.65	17.35		
E ² E	0.94(7e) ⁻¹	20.18	18.57	18.41	17.66	18.05	18.21	18.04	18.17	18.30	17.92		
F ² A ₁	0.93(9a ₁) ⁻¹	24.17	22.50	22.31	21.75	21.98	22.13	22.00	22.08	22.21	22.00		
G ² E	0.003(6e) ⁻¹				24.29	25.05	25.41	24.69	25.21	25.72	25.00		

对 AsF₃, 电子碰撞技术所获得的两个实验值相差约 0.5 eV, 分别为 12.3 eV 与 12.84 eV, OVGF 和 P3 结果均与 12.84 eV 实验结果一致, EOM-CCSD 在两个最大基组时给出了 12.81 eV 和 12.87 eV 的估计, 与 NF₃, PF₃ 结果可以推测 AsF₃ 准确的第一电离势为 12.84 eV, 而非 12.3 eV. 对 EOM-CCSD 而言, MAE 集中在 0.3—0.4 eV 左右, 表明基组差异不是很明显, 我们认为最后的误差主要来自于 EOM-CCSD 方法本身, 包含了完全三激发的 EOM-CCSDT 刚好有 0.2—0.4 eV 左右的提高^[41,42].

4. 结 论

应用 EOM-CCSD, SAC-CI, OVGF 和 P3 理论计

算了 XF₃ (X = N, P, As) 分子的价层垂直电离势, 结果表明: 1) 在相同基组 AVTZ 下, EOM-CCSD 与 SAC-CI 计算值相近, 两者结果均好于 OVGF 与 P3 值. 2) 对特定的分子, 随基组增大任何壳层的电离势计算值将增大, 与实验结果比较显示, 在外价层计算值与实验值的差距较小, 而在内价层这种差距将有所增大. 3) 从整个价层来看, VTZ 和 AVTZ 更适合于电离势的计算, 然而对于第一电离势, VQZ 和 AVQZ 给出的结果更优. 4) 依据上述结论, 我们判断 AsF₃ 的第一电离势约为 12.8 eV, 而非 12.3 eV, 同时给出 AsF₃ 的价层电离势依次为 12.64, 15.23, 16.30, 17.37, 18.05, 21.98 eV.

- [1] Liu Y F, Liu R Q, Ding J X 2010 *Chin. Phys. B* **19** 033301
- [2] Zhang J Y, Yang J M, Jiang S E, Li Y S, Yang G H, Ding Y N, Huang Y X, Hu X 2010 *Chin. Phys. B* **19** 025201
- [3] Cao L, Zhang W H, Chen T X, Han Y Y, Xu F Q, Zhu J F, Yan W S, Xu Y, Wang F 2010 *Acta. Phys. Sin.* **59** 1681 (in Chinese) [曹亮、张文华、陈铁铮、韩玉岩、徐法强、朱俊发、闫文盛、许杨、王峰 2010 物理学报 **59** 1681]
- [4] Qiao Z M, Sun Q, Sun S T, Wang D X 2004 *Acta. Chimica Sinica.* **62** 433 (in Chinese) [乔志敏、孙巧、孙树涛、王殿勋 2004 化学学报 **62** 433]
- [5] Tong S R, Wang W G, Ma C P, Ge M F, Wang D X 2009 *Sci. in. Chin. Series B* **52** 1932
- [6] Zhang S F, Ning C G, Huang Y R, Liu K, Deng J K 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 2382 (in Chinese) [张书峰、宁传刚、黄艳茹、刘昆、邓景康 2009 物理学报 **58** 2382]
- [7] Liu K, Ning C G, Deng J K 2009 *Phys. Rev. A* **80** 022716
- [8] Li G Q, Deng J K, Li B, Ren X G, Ning C G, Zhang S F, Su G L 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 4669 (in Chinese) [李桂琴、邓景康、李彬、任雪光、宁传刚、张书峰、苏国林 2005 物理学报 **54** 4669]
- [9] Ma J, Ding L, Gu X J, Zheng H Y, Fang L, Zhang W J, Huang C Q, Wei L X, Yang B, Qi F 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 0137 (in Chinese) [马靖、丁蕾、顾学军、郑海洋、方黎、张为俊、黄超群、卫立夏、杨斌、齐飞 2006 物理学报 **55** 0137]
- [10] Ma J, Ding L, Gu X J, Fang L, Zhang W J, Wei L X, Wang J, Yang B, Huang C Q, Qi F 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 2708 (in Chinese) [马靖、丁蕾、顾学军、方黎、张为俊、卫立夏、王晶、杨斌、黄超群、齐飞 2006 物理学报 **55** 2708]
- [11] Koopmans T 1933 *Physica (Amsterdam)* **1** 104
- [12] Pernal K, Cioslowski J 2005 *Chem. Phys. Lett.* **412** 71
- [13] Zhang Y F, Wang M S, Yang C L, Ma M Z, Pang W X, Ma R C 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4163
- [14] Zhang Y F, Wang M S, Ma M Z, Ma R C 2008 *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **859** 7
- [15] Walter O, Schirmer J 1981 *J. Phys. B* **14** 3805
- [16] Schirmer J, Cederbaum L S, Walter O 1983 *Phys. Rev. A* **28** 1237
- [17] Cederbaum L S 1975 *J. Phys. B* **8** 290
- [18] Ortiz J V 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 7599
- [19] Moghaddam M S, Dejadins S J, Bawagan A D O, Tan K H, Wang Y, Davidson E R 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 10537
- [20] Wei Z Z, Li B T, Pan Q J, Zhang H X 2008 *Chem. J. of Chin. University* **29** 611 (in Chinese) [魏子章、李步通、潘清江、张红星 2008 高等学校化学学报 **29** 611]
- [21] Gauss J 1998 *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Chichester: Wiley)
- [22] Otake M, Matsumura C, Morino Y 1968 *J. Mol. Spectrosc.* **28** 316
- [23] Kawashima Y, Cox A 1977 *J. Mol. Spectrosc.* **65** 319
- [24] Bürger H, Ruland H, Demaison J, Dréan P 2000 *J. Mol. Struct.* **517** 105
- [25] Mandirola O B De 1968 *J. Mol. Struct.* **1** 203
- [26] Hoy A R, Stone M R, Watson J K G 1972 *J. Mol. Spectro.* **42** 393
- [27] Howard S T, Foreman J P, Edwards P G 1997 *Can. J. Chem.* **75** 60
- [28] Syvin S J, Cyvin B N, Müller A 1969 *J. Mol. Struct.* **4** 341
- [29] Jürgensen A, Cavell R G 2003 *J. Elec. Spectro. Rel. Pheno.* **128** 245
- [30] Maiter J P, Turner D W 1972 *J. Chem. Soc. Faraday. Trans 2.* **68** 711
- [31] Bassett P J, Lloyd D R 1972 *J. Chem. Soc. Dalton. Trans* **248**
- [32] Nitschké F, Ertl G, Küppers J 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 5911
- [33] Pabst R E, Sharpe M C, Margrave J L, Franklin J L 1980 *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys.* **33** 187
- [34] Muller J, Fendler K 1971 *Chem. Ber.* **104** 2207
- [35] Foresman J B, Head-Gordon M, Pople J A, Frisch M J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 135
- [36] Ohno M, Niessen W V, Zakrzewski V 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 6953
- [37] Stanton J F, Gauss J, Harding M E, Szalay P G 2010 CFOUR Version Public
- [38] Stanton J F, Gauss J 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 8938
- [39] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B 2005 Gaussian 03 Revision D1 (Pittsburgh PA: Gaussian Inc.)
- [40] Hirata S, Nooijen M, Bartlett R J 2000 *Chem. Phys. Lett.* **326** 255
- [41] Musia M, Bartlett R J 2004 *Chem. Phys. Letts.* **384** 210
- [42] Musia M 2007 *COMPUTATION IN MODERN SCIENCE AND ENGINEERING; Proceedings of the International Conference on Computational Methods in Science and Engineering USA, Salt Lake City, 2007*

Theoretical calculation of valence shell ionization potentials of XF_3 ($X = N, P, As$) using the equation-of-motion coupled cluster method*

Tang Hai-Yan¹⁾ Chen Heng-Jie^{1)†} Cheng Xin-Lu²⁾ Zhou Xue-Ping³⁾

1) (School of Mathematics and Physics, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China)

2) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

3) (Patent Examination Cooperation Center of SIPO, Beijing 100190, China)

(Received 31 May 2010; revised manuscript received 3 August 2010)

Abstract

The equation-of-motion coupled cluster method with full inclusion of singles and doubles (EOM-CCSD) is applied to evaluate the vertical ionization potential (VIP) of XF_3 ($X = N, P, As$). At the same time, symmetry adapted cluster configuration interaction (SAC-CI), the outer valence shell Green function (OVGF) and partial third order approximation (P3) are also employed. Comparison with results of some experiments show average errors of 0.2 eV in the whole valence shell ionization region and are better than OVGF and P3 values and similar to the SAC-CI values. With the increase of basis set, the difference of the first VIP value between the EOM-CCSD and experimental becomes smaller and the different is about 0.03 eV. According to results from SAC-CI, OVGF, P3 and EOM-CCSD of NF_3 and PF_3 , we can conclude that the first IP of AsF_3 is not 12.3 eV but about 12.8 eV, the valence shell ionization potentials are 12.64, 15.23, 16.30, 17.37, 18.05 and 21.98 eV.

Keywords: XF_3 ($X = N, P, As$), vertical ionization potential, equation-of-motion coupled cluster method

PACS: 33.15.Ry, 33.15.bw, 31.15.A-

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10676025).

† Corresponding author. E-mail: nwwolfhj@gmail.com