

一氟化碳电子态的光谱性质和预解离机理的理论研究*

邢伟^{1)†} 刘慧¹⁾ 施德恒²⁾ 孙金锋²⁾ 朱遵略²⁾ 吕淑霞¹⁾

1) (信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

2) (河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2014年12月23日收到; 2015年3月20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 首次计算了一氟化碳 (CF) 11 个 Λ -S 态 ($X^2\Pi$, $a^4\Sigma^-$, $A^2\Sigma^+$, $B^2\Delta$, $1^4\Pi$, $1^2\Sigma^-$, $2^4\Pi$, $1^4\Delta$, $1^4\Sigma^+$, $2^2\Sigma^-$ 和 $2^4\Sigma^-$) 所产生的 25 个 Ω 态的势能曲线. 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 Λ -S 态和 Ω 态的光谱常数, 与已有的实验结果非常符合. 分析了束缚和准束缚的 Λ -S 态在各自平衡核间距 R_e 处的主要电子组态. 由于 $1^4\Pi$ 和 $2^4\Pi$ 态的避免交叉, 发现准束缚态 $2^4\Pi$. 由 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, 分析了 $a^4\Sigma^-$ 和 $B^2\Delta$ 态的预解离机理. 计算了 25 个 Ω 态的离解关系, 给出了它们的离解极限. 最后研究了 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ 跃迁特性, 本文计算得到的 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ 跃迁的 Frank-Condon 因子和辐射寿命与已有实验值也符合得非常好.

关键词: 旋轨耦合, 光谱常数, 预解离, Frank-Condon 因子和辐射寿命

PACS: 31.15.aj, 31.15.ae, 33.80.Gj, 33.70.Ca

DOI: 10.7498/aps.64.153101

1 引言

一氟化碳 (CF) 自由基在天体物理学^[1,2]、半导体等离子体蚀刻^[3-6]和微电子器件制造^[7]中扮演着非常重要的角色. 例如, CF 自由基可能存在于冷星际分子云中^[1]并且是上层大气的主要污染物^[2]; 在等离子体中 CF 自由基用于蚀刻或修饰硅半导体器件^[3-6]; 在微电子工业中广泛使用基于 CF 自由基气体的等离子体进行选择性的介电蚀刻、清洗化学气相沉积后的腔室和其他等离子体表面^[7].

历史上, 早在 1950 年 Andrews 和 Barrow^[8]报道了 CF 自由基 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ 跃迁的发射谱. 第二年, 他们^[9]再次研究了 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ 和 $B^2\Delta - X^2\Pi$ 跃迁的发射谱, 并对其进行振动分析得到了

$X^2\Pi$, $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Delta$ 态的光谱常数. 随后的几十年里, 通过详细地研究 CF 自由基的从紫外到远红外光谱区域的电子光谱, 一系列价态被描述. 1979 年, Huber 和 Herzberg^[10]把之前报道的一些精确的光谱常数以及 $X^2\Pi$ 和 $B^2\Delta$ 态的旋轨耦合常数收录在他们的专著中. 1979 年之后, 仍有一些的实验^[7,11-20]研究了本文所涉及的 $X^2\Pi$, $a^4\Sigma^-$, $A^2\Sigma^+$ 第一势阱 和 $B^2\Delta$ 态的光谱特性. 总结这些实验数据, 我们发现: 1) 对于 $X^2\Pi$ 态, 获得了精确的光谱常数^[7,9-11,13,17,19]和旋轨耦合常数^[10,13,14,16,17,19]; 2) 对于 $a^4\Sigma^-$ 态, 仅获得 $v' = 0$ 时的激发能、核间距的平均值和惯性转动常数 (T_0 , R_0 和 B_0)^[12]; 3) 对于 $A^2\Sigma^+$ 第一势阱 态, 观察到 $v' = 0-3$ ^[7]所对应的振动能级, 获得了精确的光谱常数^[7,10], $A^2\Sigma^+$ 第一势阱 ($v' = 0-3$)— $X^2\Pi$ 跃

* 国家自然科学基金 (批准号: 61275132)、河南省科技计划 (批准号: 142300410201)、河南省教育厅科学技术研究重点项目 (批准号: 14B140024) 和信阳师范学院青年科研基金 (批准号: 2013-QN-063) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wei19820403@163.com

迁的 Frank-Condon 因子 ($q_{v',v''}$)^[7,18] 和辐射寿命 ($\tau_{v'}$)^[7,15,20]; 4) 对于 $B^2\Delta$ 态, 观察到 $v' = 0-4$ ^[9] 所对应的振动能级, 获得了精确的光谱常数^[7,9,10] 和旋轨耦合常数^[10].

理论方面, 1971 年, O'Hare 和 Wanl^[21] 采用 Roothaan 展开方法在几个核间距内首次计算了 $CF(X^2\Pi)$, $CF^+(X^1\Sigma^+)$, $CF^-(X^3\Sigma^-)$ 的 Hatree-Fock 自洽场 (HF SCF) 波函, 通过 Dunham 方法分析其势能曲线获得了光谱常数. 1972 年, Hall 和 Richards^[22] 采用原子轨道线性组合成分子轨道自洽场 (LCAO-MO SCF) 方法计算了 $X^2\Pi$, $a^4\Sigma^-$, $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Delta$ 态的势能曲线, 并获得它们的部分光谱常数. 1979 年, Dunning 等^[23,24] 利用多组态 HF 方法 (MCHF) 计算了包含 $X^2\Pi$, $a^4\Sigma^-$, $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Delta$ 态在内的几个低激发电子态的势能曲线, 并获得了光谱常数. 1986 年, Hess 和 Buenker^[25] 利用单双激发的多参考组态相互作用 (MRDCI) 方法结合两种不同类型的笛卡尔-高斯原子轨道基组研究了 CF 和 CCl 分子 $X^2\Pi$ 态, 拟合出其光谱常数. 1989 年, Rendell 等^[26] 利用多参考组态相互作用 (MRCI) 方法和大的高斯基计算了 $X^2\Pi$, $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Delta$ 态的势能曲线, 并获得了 $X^2\Pi$, $A^2\Sigma^+$ 第一势阱 和 $B^2\Delta$ 的光谱常数以及 $A^2\Sigma^+$ 第一势阱 ($v' = 0-3$)— $X^2\Pi$ 跃迁的 $\tau_{v'}$. 1991 年, Gutsev 和 Ziegler^[27] 利用基于密度泛函理论的局域密度近似和扩充的非局域交换修正 (LDA/NL) 计算了 CX , $CFCI$ 和 CX_2 ($X = H, F, Cl, Br, I$) 的电子和分子结构, 得到了 CF 自由基 $X^2\Pi$ 和 $a^4\Sigma^-$ 态的部分光谱常数. 1994 年, Nakanaga 等^[16] 除了利用高分辨率的傅里叶变换红外光谱研究了 $X^2\Pi$ 态的旋轨耦合常数之外, 又采用三种理论方法 (HF/6311 G, HF/6311G*, MP2/6311G*) 计算了 $X^2\Pi$ 态的平衡核间距. 1999 年和 2011 年, Petsalakis 等^[28,29] 分别利用 MRDCI 理论结合原子轨道基组计算了 CF 自由基 13 个和 40 个二重电子态的势能曲线, 并得到 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Delta$ 态的激发能、 $A^2\Sigma^+$ 第一势阱 ($v' = 0-3$) 的 $\tau_{v'}$ 以及 $X^2\Pi$, $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Delta$ 态的谐振频率. 总结这些理论计算, 我们发现: 1) 对于 Λ -S 态的研究, 只有文献^[25, 26, 28, 29] 采用了高精度的量化计算方法, 但他们的计算中都没有考虑核价相关修正、标量相对论修正和势能曲线外推至完全基组极限; 2) 虽然文献^[26, 28, 29] 计算的 $A^2\Sigma^+$ 态的势能曲线具有两个势阱, 但都仅研究了第一个势阱的光谱性质; 3)

对于 Ω 态, 仅文献^[25] 获得了 $X^2\Pi$ 态的平衡旋轨耦合常数 A_e ; 没有文献对激发 Λ -S 态所产生的 Ω 态进行深刻的讨论和计算. 然而, 旋轨耦合效应在研究双原子分子和自由基的光谱特性、激发态的耦合等方面扮演着重要的角色^[30,31]; 尤其是, 自旋多重度不同的激发态的耦合所诱导预解离的产生, 是解释实验上观察到的吸收谱带变弥漫或发射谱带在带系中的某一点断裂的一个重要因素^[32].

本文的主要研究目的是采用高精度的、包含旋轨耦合效应以及核价相关、标量相对论修正和势能曲线外推至完全基组极限的量化从头算方法深入地研究 CF 自由基电子态的光谱特性和预解离机理. 我们将报道 11 个 Λ -S 态 ($X^2\Pi$, $a^4\Sigma^-$, $A^2\Sigma^+$, $B^2\Delta$, $1^4\Pi$, $1^2\Sigma^-$, $2^4\Pi$, $1^4\Delta$, $1^4\Sigma^+$, $2^2\Sigma^-$ 和 $2^4\Sigma^-$) 和 25 个 Ω 态的势能曲线, 获得束缚以及准束缚态的光谱常数, 包括激发能 T_e 、离解能 D_e 、平衡核间距 R_e 、谐振频率 ω_e 、非谐振动常数 $\omega_e x_e$ 、平衡转动常数 B_e 和振转耦合常数 α_e . 分析束缚和准束缚的 Λ -S 态在各自 R_e 处的主要电子组态. 并研究各种曲线交叉和避免交叉现象, 分析 $a^4\Sigma^-$ 和 $B^2\Delta$ 态的预解离机理. 计算 25 个 Ω 态的离解关系, 给出它们的离解极限. 最后研究 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ 跃迁特性.

2 计算方法与细节

在核间距 0.087—0.437 nm 的范围内, 首先采用完全活性空间自洽场 (CASSCF) 方法, 接着用考虑 Davidson 修正的内收缩 MRCI 方法 (icMRCI+Q)^[33,34] 计算 CF 自由基的 11 个 Λ -S 态和 25 个 Ω 态的势能曲线. 因此, CASSCF 优化的波函被用做 icMRCI+Q 计算时的参考波函. 为保证 Λ -S 态势能曲线的计算精度, C 原子和 F 原子都采用较大的相关一致基 aug-cc-pV5Z (AV5Z) 和 aug-cc-pV6Z (AV6Z)^[35,36]. 计算步长取 0.02 nm, 在 R_e 附近, 为获得势能曲线的细节信息, 步长取 0.002 nm. 本文势能曲线的计算是在 MOLPRO 2010.1 程序包^[37]中进行的.

由于 MOLPRO 程序包的限制, 在计算中, 我们必须把 CF 自由基具有的 $C_{\infty v}$ 群变换为 C_{2v} 群. 在多参考组态计算中, 活性空间的选择非常重要. 在 CASSCF 及其随后的 icMRCI+Q 计算中我们选择 8 个分子轨道 (MO) 作为活性空间, 分别是 4 个 a_1 , 2 个 b_1 和 2 个 b_2 轨道, C 原子的 $2s^2 2p^2$ 和 F 原子 $2s^2 2p^5$ 电子处于这个活性空间中. 也就是说, CF

Dunning 等^[23]获得的离解极限 $C(^1D)+F(^2P)$; 但和 Rendell 等^[26], Petsalakis^[28] 以及 Petsalakis 和 Theodorakopoulos^[29] 获得的离解极限相同. 在本文的计算中, $B^2\Delta$ 态出现了势垒, 详细地说, 势垒

出现在核间距 $R = 0.18731$ nm 处, 势阱的深度为 8489.28 cm^{-1} . 如图 1 所示, $B^2\Delta$ 态的势阱的位置比离解极限的位置高. 因此, $B^2\Delta$ 态是一个亚稳态.

表 1 CF 自由基 5 个 Λ -S 态在 R_e 附近主要的电子组态
Table 1. Important electronic configurations of five Λ -S states of CF radical near the R_e values.

Λ -S 态	在 R_e 附近主要的电子组态	
$X^2\Pi$	$\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{00\alpha}6\sigma^0(0.9369)$ a); $\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^02\pi^{\alpha\beta\alpha}6\sigma^0(0.0107)$;	
$a^4\Sigma^-$	$\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha\alpha}6\sigma^0(0.9458)$; $\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^02\pi^{\alpha\alpha}6\sigma^{\alpha}(0.0172)$;	
$A^2\Sigma^+$ 第一势阱	$\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha\beta}6\sigma^0(0.4763)$; $\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^{\alpha}2\pi^{00\alpha\beta}6\sigma^0(0.4763)$;	
$A^2\Sigma^+$ 第二势阱	$\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^06\sigma^{\alpha}(0.5308)$; $\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^0\beta6\sigma^{\alpha}(0.0933)$;	
	$\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha}5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{000\beta}6\sigma^{\alpha}(0.0933)$; $\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^{\alpha}2\pi^0\beta6\sigma^{\alpha\beta}(0.0749)$	
$B^2\Delta$	$\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha00\beta}6\sigma^0(0.7012)$; $\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^{\alpha}2\pi^{\beta\alpha}6\sigma^0(0.2337)$	
	$\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^02\pi^{\alpha00\beta}6\sigma^{\alpha}(0.0132)$;	
$2^4\Pi$	$\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha}6\sigma^{\alpha}(0.8990)$; $\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\beta}5\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha\alpha}6\sigma^{\alpha}(0.0471)$;	
	$\dots 3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta}5\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha}(0.0125)$	

a) 括号里的值是组态函数系数的平方.

为了清晰的看到各个束缚和准束缚电子态的电子轨道的排布, 我们把从 icMRCI 波函获得的 R_e 附近主要的电子组态列入表 1. 从表 1 中可以看出, 基态的特征电子组态为(核电子) $3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha\beta}1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{00\alpha}6\sigma^0(0.9369)$, 其他的激发电子组态占得权重都比较少. 因此, 我们认为基态采用多参考组态计算的优点不是特别明显. 第一激发态 $a^4\Sigma^-$ 和具有局域势阱的 $2^4\Pi$ 态与基态相似, 多参考组态效应也不明显. 但 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Delta$ 这两个 Λ -S 态具有明显的多组态的特征. 例如, $A^2\Sigma^+$ 第一势阱的主要电子组态有两种等价的激发方式得到: $5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{00\alpha}6\sigma^0 \rightarrow 5\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha\beta}6\sigma^0$ 和 $5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{00\alpha}6\sigma^0 \rightarrow 5\sigma^{\alpha}2\pi^{00\alpha\beta}6\sigma^0$; $A^2\Sigma^+$ 第二势阱的主要电子组态的激发方式有四种: $5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{00\alpha}6\sigma^0 \rightarrow 5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^06\sigma^{\alpha}$, $1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{00\alpha}6\sigma^0 \rightarrow 1\pi^{\alpha\alpha\beta}5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^0\beta6\sigma^{\alpha}$, $1\pi^{\alpha\beta\alpha\beta}5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{00\alpha}6\sigma^0 \rightarrow 1\pi^{\alpha\beta\alpha}5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{000\beta}6\sigma^{\alpha}$ 和 $5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{00\alpha}6\sigma^0 \rightarrow 5\sigma^{\alpha}2\pi^0\beta6\sigma^{\alpha\beta}$. $B^2\Delta$ 态主要电子组态也是有两种等价的激发方式得到: $5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{00\alpha}6\sigma^0 \rightarrow 5\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha00\beta}6\sigma^0$ 和 $5\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{00\alpha}6\sigma^0 \rightarrow 5\sigma^{\alpha}2\pi^{\beta\alpha}6\sigma^0$. 这说明了我们利用 icMRCI 方法研究 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Delta$ 这两个电子态的必要性.

为了便于本文计算的光谱常数与实验值以及

理论值的比较, 我们把 icMRCI+ Q /CV+DK+56 理论水平上得到的光谱常数连同挑选的实验值^[7,9,10,12,17] 以及理论值^[25-29] 列入表 2. 从表 2 中可以得出, 对于 R_e , 仅 Rendell 等^[26] 计算的 $X^2\Pi$ 和 $A^2\Sigma^+$ 态 R_e 值比本文更接近实验值^[10,20]. 对于 T_e , 仅 Rendell 等^[26] 计算的 $B^2\Delta$ 态的 T_e 比本文更接近实验值^[9,10]. 对于 D_e 和 ω_e , 没有理论结果比本文更接近实验值^[7,10,17].

如表 2 所示, 本文计算的光谱常数 (T_e , R_e , ω_e 和 D_e) 与实验值非常符合. 例如, 对于 $X^2\Pi$ 态, 本文计算的 R_e , ω_e 和 D_e 与实验值^[7,10,17] 的最大偏离分别为 0.00008 nm(0.063%), 0.79 cm^{-1} (0.060%) 和 0.0019 eV(0.033%). 对于 $a^4\Sigma^-$ 态, 本文计算的 R_e 和 T_e 分别偏离文献^[12] 仅仅为 0.00044 nm(0.33%) 和 102.46 cm^{-1} (0.36%). 对于 $A^2\Sigma^+$ 态, 本文计算的是一个双势阱态, 第一个势阱的深度和位置分别为 7287.22 cm^{-1} 和 0.11585 nm; 它含有 4 个振动能级, 这和实验文献^[7] 和理论文献^[28, 29] 一致; 计算的 T_e 和 R_e 与实验值^[10] 的偏离分别为 81.24 cm^{-1} (0.19%) 和 0.0005 nm(0.43%), 计算的 ω_e 与实验值^[7] 的偏离为 5.12 cm^{-1} (0.28%). 第二个势阱的深度和位置分别为 4923.69 cm^{-1} 和 0.17686 nm, 并且在核间距 $R = 0.25174$ nm 处出现势垒; 它含有 7 个振动能级,

分别为377.88, 1091.74, 1758.44, 2388.38, 2991.98, 3579.66和4103.88 cm^{-1} . 对于 $B^2\Delta$ 态, 本文计算的 T_e 值为49878.68 cm^{-1} , 与实验值^[9,10]的最大偏离为479.08 cm^{-1} , 根据考虑了三阶和四阶电子激发后的能量差值1099.57 cm^{-1} , 可知更高阶的电子激发所产生的误差应该在0—549.79 cm^{-1} 之内, 所以我们认为479.08 cm^{-1} 的偏差主要来源于没有考

虑高阶电子激发. 这个态的其他光谱常数与实验值^[7,9,10]符合的相当好.

如图1所示, 在 $1^4\Pi$ 和 $2^4\Pi$ 态的势能曲线避免交叉点(核间距 $R = 0.12511$ nm)处, $2^4\Pi$ 态有一个局域势阱. 它只有一个振动能级1638.93 cm^{-1} , 因此此态也是非常不稳定的.

表2 icMRCI+ Q /CV+DK+56 理论水平上 $^{12}\text{C}^{19}\text{F}$ 自由基的光谱常数及与实验结果和其他理论结果的比较
Table 2. Comparison of spectroscopic parameters of $^{12}\text{C}^{19}\text{F}$ radical at level of icMRCI+ Q /CV+DK+56 with experimental and other theoretical results.

数据来源	T_e/cm^{-1}	D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$10^3\alpha_e/\text{cm}^{-1}$
$X^2\Pi$							
本文计算	0	5.7488	0.12712	1308.72	10.08	1.41552	17.44
实验结果 ^[7]	0	—	—	1307.93	11.08	1.41626	18.44
实验结果 ^[10]	0	5.7507	0.12718	1308.1	11.10	1.4172	18.4
实验结果 ^[17]	0	—	0.12720	1307.99	11.0710	1.416719	
理论计算 ^[25]	0	5.06	0.1280	1300	11.1	1.400	18.2
理论计算 ^[26]	0	5.67	0.12716	1323			
理论计算 ^[27]	0	5.62	0.1291				
理论计算 ^[29]	0	—	—	1296			
$a^4\Sigma^-$							
本文计算	28666.46	2.1893	0.13216	1254.35	10.79	1.31145	15.48
实验结果 ^[12]	28564 (T_0)	—	0.1326(R_0)	—	—	1.3035(B_0)	
理论计算 ^[27]	30165.12	—	0.1338				
$A^2\Sigma^+$							
本文计算 第一势阱	42611.66	0.9035 ^{a)}	0.11585	1830.13	20.46	1.71686	8.75326
实验结果 ^[7]				1825.01	46.1225	1.7228	18.9
实验结果 ^[10]	42692.9		0.11535	1780.45	30.73	1.7228	18.9
理论计算 ^[26]	42523		0.11541	1769			
理论计算 ^[28]	42290						
理论计算 ^[29]	—	—	—	1756			
本文计算 第二势阱	42260.28	0.6104 ^{a)}	0.17686	771.018	31.40	0.741065	4.219
$B^2\Delta$							
本文计算	49878.68	0.9137 ^{a)}	0.13179	1191.85	9.384	1.31657	12.55
实验结果 ^[7]				1189.5	16.825	1.321	23
实验结果 ^[9]	49451.8		0.1318	1191.0	19.4	1.320	26
实验结果 ^[10]	49399.6		0.13174	1153.34 ^{b)}	19.4	1.3206	22.8
理论计算 ^[26]	49822	—	0.13256	1081			
理论计算 ^[28]	50564						
$2^4\Pi$	82824.02	0.2129 ^{a)c)}	0.12511				

a) 为势阱的深度; b) 为 $\Delta G_{1/2} = \omega_e - \omega_e x_e$ 间隔; c) 只有一个振动能级.

3.2 Λ -S 态势能曲线的交叉和预解离

为了讨论 CF 自由基 Λ -S 态的势能曲线交叉和预解离机理, 我们在图 2 中画出了势能曲线交叉区域的放大图连同 $a^4\Sigma^-$, $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Delta$ 态对应的振动能级. 从图 2 中我们可以看到有两个重要的交叉区域, 第一区域为 $a^4\Sigma^-$ 与 $A^2\Sigma^+$ 和 $1^4\Pi$ 态势能曲线分别在核间距 $R = 0.10929, 0.18011$ nm 和 0.22023 nm 处交叉, $A^2\Sigma^+$ 与 $1^4\Pi$ 态势能曲线在核间距 $R = 0.22020$ nm 处相交. 第二个区域的主要的曲线交叉是: $1^4\Pi$, $1^2\Sigma^-$, $2^4\Pi$, $1^4\Delta$, $1^4\Sigma^+$ 和 $2^2\Sigma^-$ 态与 $B^2\Delta$ 态势能曲线分别在核间距 $R = 0.15864, 0.16284, 0.18219, 0.19011, 0.19172$ 和 0.21479 nm 处交叉.

第一个曲线交叉区域为 $a^4\Sigma^-$ 态提供了 3 种可能的预解离通道: $a^4\Sigma^-(v' \geq 15) \rightarrow A^2\Sigma^+ \text{第一势阱}$, $a^4\Sigma^-(v' \geq 13) \rightarrow A^2\Sigma^+ \text{第二势阱}$ 和 $a^4\Sigma^-(v' \geq 18) \rightarrow 1^4\Pi$, 并且预解离通道 $a^4\Sigma^-(v' \geq 15) \rightarrow A^2\Sigma^+ \text{第一势阱}$ 和 $a^4\Sigma^-(v' \geq 13) \rightarrow$

$A^2\Sigma^+ \text{第二势阱}$ 涉及自旋多重度不同的激发态, 为了确认涉及自旋多重度不同的激发态的预解离通道是否是通过旋轨耦合诱导产生的. 本文计算了两个相互作用的电子态在曲线交叉区域的旋轨耦合矩阵元. 并把相应交叉点处的旋轨耦合矩阵元的绝对值列入表 3. 由表 3 可知, 在相应交叉点处, $(a^4\Sigma^- - A^2\Sigma^+ \text{第一势阱})$ 和 $(a^4\Sigma^- - A^2\Sigma^+ \text{第二势阱})$ 旋轨耦合矩阵元的绝对值分别为 50.4 和 0.4 cm^{-1} . 所以预解离通道 $a^4\Sigma^-(v' \geq 13) \rightarrow A^2\Sigma^+ \text{第二势阱}$ 不能打开, 通道 $a^4\Sigma^-(v' \geq 15) \rightarrow A^2\Sigma^+ \text{第一势阱}$ 能导致预解离. 对于 $A^2\Sigma^+$ 态, $1^4\Pi$ 与 $A^2\Sigma^+$ 态的交叉点位于 $A^2\Sigma^+ \text{第二势阱}$ 的最大振动能级 ($v' = 6$) 之上, 并且本文计算的 $(A^2\Sigma^+ - 1^4\Pi)$ 旋轨耦合矩阵元的绝对值仅为 6.6 cm^{-1} . 所以通道 $A^2\Sigma^+ \text{第二势阱}(v'_{\max}) \rightarrow 1^4\Pi$ 不足以诱导预解离. 但是 $A^2\Sigma^+ \text{第二势阱}$ 与 $a^4\Sigma^-$ 态的交叉点在其 R_e 附近, $A^2\Sigma^+ \text{第二势阱}(v' \geq 0)$ 的能级将要受到 $a^4\Sigma^-(v' \geq 13)$ 能级的微扰, 这增加了实验上观察的困难, 这也解释了为什么在过去的几十年里, 仅仅 $A^2\Sigma^+ \text{第一势阱}$ 有实验结果.

表 3 CF 自由基 Λ -S 态势能曲线交叉位置处的旋轨耦合矩阵元的绝对值

Table 3. The absolute values of spin-orbit matrix elements of CF radical at potential energy curves of Λ -S states crossing positions.

旋轨耦合矩阵元	绝对值/ cm^{-1}	核间距/nm
$\langle a^4\Sigma^-, m_s = 0.5 L_z S_z A^2\Sigma^+, m_s = 0.5 \rangle = (a^4\Sigma^- - A^2\Sigma^+)$	50.4	0.10929
$\langle a^4\Sigma^-, m_s = 0.5 L_z S_z A^2\Sigma^+, m_s = 0.5 \rangle = (a^4\Sigma^- - A^2\Sigma^+)$	0.4	0.18011
$\langle A^2\Sigma^+, m_s = 0.5 L_y S_y 1^4\Pi_x, m_s = 1.5 \rangle = (A^2\Sigma^+ - 1^4\Pi)$	6.6	0.22020
$\langle a^4\Sigma^-, m_s = 0.5 L_y S_y 1^4\Pi_y, m_s = 1.5 \rangle = (a^4\Sigma^- - 1^4\Pi)$	71.6	0.22023
$\langle B^2\Delta, m_s = 0.5 L_x S_x 1^4\Pi_x, m_s = 1.5 \rangle = (B^2\Delta - 1^4\Pi)$	96.3	0.15864
$\langle B^2\Delta, m_s = 0.5 L_y S_y 2^4\Pi_x, m_s = 1.5 \rangle = (B^2\Delta - 2^4\Pi)$	1.4	0.18219
$\langle 1^4\Delta, m_s = 1.5 L_z S_z B^2\Delta, m_s = 0.5 \rangle = (1^4\Delta - B^2\Delta)$	127.3	0.19011

在第二个曲线交叉区域, $B^2\Delta \rightarrow 1^2\Sigma^-$, $1^4\Sigma^+ \rightarrow B^2\Delta$ 和 $B^2\Delta \rightarrow 2^2\Sigma^-$ 是禁阻的, 但是 $B^2\Delta$ 态通过 $1^4\Pi$, $2^4\Pi$ 和 $1^4\Delta$ 态发生旋轨耦合预解离是可能的, 由表 3 可知, 在相应的交叉点处, $(B^2\Delta - 1^4\Pi)$, $(B^2\Delta - 2^4\Pi)$ 和 $(1^4\Delta - B^2\Delta)$ 旋轨耦合矩阵元的绝对值分别为 $96.3, 1.4$ 和 127.3 cm^{-1} . 所以通道 $B^2\Delta(v'_{\max}) \rightarrow 2^4\Pi$ 可以忽略, 其他的两个通道能导致预解离. 因此旋轨耦合诱导预解离的产生使得实验上仅观察到 $B^2\Delta$ 态 $v' = 0-4$ [9] 对应的振动能级.

3.3 25 个 Ω 态的结果与分析

CF 自由基 11 个 Λ -S 态中有相同 Ω 成分的态可以通过旋轨耦合相互作用. 为了便于讨论, 我们把 icMRCI+Q/CV+DK+56+SO 理论水平上获得的 Ω 态的离解关系以及相应地实验结果 [47] 列入表 4. 由表 4 可知, 考虑旋轨耦合效应后, 第一离解极限 $C(^3P) + F(^2P)$ 分裂成 $C(^3P_0) + F(^2P_{3/2})$, $C(^3P_1) + F(^2P_{3/2})$, $C(^3P_2) + F(^2P_{3/2})$, $C(^3P_0) + F(^2P_{1/2})$, $C(^3P_1) + F(^2P_{1/2})$ 和 $C(^3P_2) + F(^2P_{1/2})$. 其中 $C(^3P_0) + F(^2P_{3/2})$ 的

能量最低. 本文计算得到的C原子 $^3\text{P}_0$ - $^3\text{P}_1$ 和 $^3\text{P}_0$ - $^3\text{P}_2$ 以及F原子 $^2\text{P}_{3/2}$ - $^2\text{P}_{1/2}$ 的分裂值分别为13.44, 40.31和402.17 cm^{-1} , 它们分别与实验值16.40, 43.40和404.10 cm^{-1} 符合得很好. 25个 Ω 态的离解极限分别是 $\text{X}^2\Pi_{1/2}$ 和 $\text{X}^2\Pi_{3/2}$ 为 $\text{C}(^3\text{P}_0)+\text{F}(^2\text{P}_{3/2})$; $\text{a}^4\Sigma_{3/2}^-$, $\text{a}^4\Sigma_{1/2}^-$, $\text{A}^2\Sigma_{1/2}^+$, $\text{B}^2\Delta_{3/2}$ 和 $\text{B}^2\Delta_{5/2}$ 为 $\text{C}(^3\text{P}_1)+\text{F}(^2\text{P}_{3/2})$; $1^2\Sigma_{1/2}^-$, $1^4\Delta_{1/2}$, $1^4\Delta_{7/2}$, $1^4\Delta_{5/2}$, $1^4\Delta_{3/2}$, $1^4\Pi_{-1/2}$, $1^4\Pi_{1/2}$, $1^4\Pi_{3/2}$ 和 $1^4\Pi_{5/2}$ 为 $\text{C}(^3\text{P}_2)+\text{F}(^2\text{P}_{3/2})$; $2^2\Sigma_{1/2}^-$ 为

$\text{C}(^3\text{P}_0)+\text{F}(^2\text{P}_{1/2})$; $1^4\Sigma_{1/2}^+$, $1^4\Sigma_{3/2}^+$ 和 $2^4\Sigma_{1/2}^+$ 为 $\text{C}(^3\text{P}_1)+\text{F}(^2\text{P}_{1/2})$; $2^4\Sigma_{3/2}^-$, $2^4\Pi_{-1/2}$, $2^4\Pi_{1/2}$, $2^4\Pi_{3/2}$ 和 $2^4\Pi_{5/2}$ 为 $\text{C}(^3\text{P}_2)+\text{F}(^2\text{P}_{1/2})$. 25个 Ω 态的势能曲线和它们相应离解极限画在图3至图6. 为了讨论的方便, 我们把该自由基5个 Λ -S态($\text{X}^2\Pi$, $\text{a}^4\Sigma$, $\text{A}^2\Sigma^+$, $\text{B}^2\Delta$ 和 $2^4\Pi$)所产生的11个 Ω 态的光谱常数和平衡位置处主要的 Λ -S态权重列入表5.

表4 icMRCI +Q/CV+DK+56+SO 理论水平上获得的CF自由基 Ω 态的离解关系
Table 4. Dissociation relationships of Ω states of CF radical at the level of icMRCI +Q/CV+DK+56+SO.

原子态 (C+F)	Ω	能级	
		本文计算	实验 [47]
$\text{C}(^3\text{P}_0)+\text{F}(^2\text{P}_{3/2})$	1/2, 3/2	0.00	0.00
$\text{C}(^3\text{P}_1)+\text{F}(^2\text{P}_{3/2})$	1/2, 1/2, 1/2, 3/2, 3/2, 5/2	13.44	16.40
$\text{C}(^3\text{P}_2)+\text{F}(^2\text{P}_{3/2})$	1/2, 1/2, 1/2, 1/2, 3/2, 3/2, 3/2, 5/2, 5/2, 7/2	40.31	43.40
$\text{C}(^3\text{P}_0)+\text{F}(^2\text{P}_{1/2})$	1/2	402.17	404.10
$\text{C}(^3\text{P}_1)+\text{F}(^2\text{P}_{1/2})$	1/2, 1/2, 3/2	415.61	420.50
$\text{C}(^3\text{P}_2)+\text{F}(^2\text{P}_{1/2})$	1/2, 1/2, 3/2, 3/2, 5/2	442.48	447.50

表5 icMRCI+Q/ 56+CV+DK +SO 理论水平上计算的产生于 $\text{X}^2\Pi$, $\text{a}^4\Sigma^-$, $\text{A}^2\Sigma^+$, $\text{B}^2\Delta$ 和 $2^4\Pi$ 态的11个 Ω 态的光谱常数

Table 5. Spectroscopic parameters of eleven Ω states generated from the $\text{X}^2\Pi$, $\text{a}^4\Sigma^-$, $\text{A}^2\Sigma^+$, $\text{B}^2\Delta$ and $2^4\Pi$ states of CF radical 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/%
$\text{X}^2\Pi_{1/2}$	0	0.12711	1309.03	10.08	5.7341	$\text{X}^2\Pi$ (100.00)
$\text{X}^2\Pi_{3/2}$	77.26	0.12712	1308.34	10.07	5.7258	$\text{X}^2\Pi$ (100.00)
$\text{a}^4\Sigma_{1/2}^-$	28705.09	0.13216	1254.33	10.79	2.1745	$\text{a}^4\Sigma^-$ (100.00)
$\text{a}^4\Sigma_{3/2}^-$	28705.31	0.13216	1254.32	10.78	2.1751	$\text{a}^4\Sigma^-$ (99.99), $\text{A}^2\Sigma^+$ (0.01)
$\text{A}^2\Sigma_{1/2}^+$						
第一势阱	42650.51	0.11585	1784.10	20.46	0.9808 ^{a)}	$\text{A}^2\Sigma^+$ (99.98), $\text{B}^2\Delta$ (0.02)
第二势阱	42298.47	0.17686	771.139	31.63	0.6043 ^{a)}	$\text{A}^2\Sigma^+$ (100.00)
$\text{B}^2\Delta_{3/2}$	49914.68	0.13182	1189.34	8.827	1.0528 ^{a)}	$\text{B}^2\Delta$ (99.99), $\text{A}^2\Sigma^+$ (0.01)
$\text{B}^2\Delta_{5/2}$	49919.94	0.13175	1194.77	10.02	1.0546 ^{a)}	$\text{B}^2\Delta$ (100)
$2^4\Pi_{-1/2}$	82813.92	0.12511			0.2132 ^{a)b)}	$2^4\Pi$ (100.00)
$2^4\Pi_{1/2}$	82826.63	0.12511			0.2130 ^{a)b)}	$2^4\Pi$ (100.00)
$2^4\Pi_{3/2}$	82879.11	0.12511			0.2127 ^{a)b)}	$2^4\Pi$ (100.00)
$2^4\Pi_{5/2}$	82911.81	0.12511			0.2125 ^{a)b)}	$2^4\Pi$ (100.00)

a) 为势阱的深度; b) 只有一个振动能级.

表6 利用icMRCI+Q/CV+DK+56+SO 计算获得的 $X^2\Pi$ Λ -S 态的 A_e 值及其与实验值和其他理论值的比较
Table 6. Comparison of the A_e values of the $X^2\Pi$ Λ -S state at level of icMRCI+Q/CV+DK+56+SO with the experimental and other theoretical results.

本文计算	实验值 ^[10]	实验值 ^[13]	实验值 ^[14]	实验值 ^[16]	实验值 ^[17]	实验值 ^[19]	理论值 ^[25]
77.26	77.12 ^{a)}	77.5219	77.1969	76.4605 ^{b)}	77.5167	77.28 ^{a)}	81.6

a) 振动量子数 $v'' = 0$ 时的旋轨耦合常数 A_0 ; b) 振动量子数 $v'' = 1$ 时的旋轨耦合常数 A_1 值.

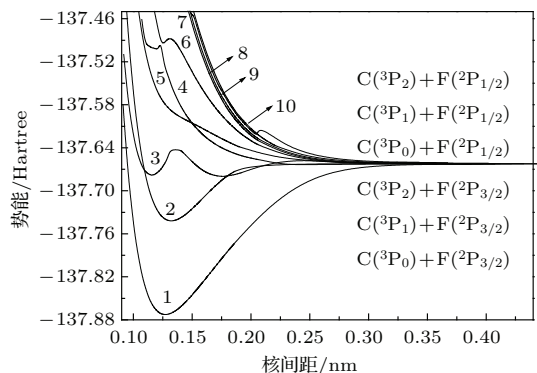


图3 CF 自由基 10 个 Ω 态的势能曲线 1: $X^2\Pi_{1/2}$; 2: $a^4\Sigma_{1/2}^-$; 3: $A^2\Sigma_{1/2}^+$; 4: $1^4\Pi_{1/2}$; 5: $1^2\Sigma_{1/2}^-$; 6: $2^4\Pi_{1/2}$; 7: $1^4\Delta_{1/2}$; 8: $1^4\Sigma_{1/2}^+$; 9: $2^2\Sigma_{1/2}^-$; 10: $2^4\Sigma_{1/2}^-$

Fig. 3. Potential energy curves of ten Ω states of CF radical. 1: $X^2\Pi_{1/2}$; 2: $a^4\Sigma_{1/2}^-$; 3: $A^2\Sigma_{1/2}^+$; 4: $1^4\Pi_{1/2}$; 5: $1^2\Sigma_{1/2}^-$; 6: $2^4\Pi_{1/2}$; 7: $1^4\Delta_{1/2}$; 8: $1^4\Sigma_{1/2}^+$; 9: $2^2\Sigma_{1/2}^-$; 10: $2^4\Sigma_{1/2}^-$.

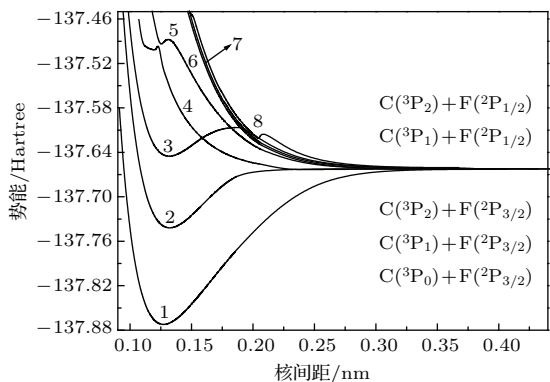


图4 CF 自由基 8 个 Ω 态的势能曲线 1: $X^2\Pi_{3/2}$; 2: $a^4\Sigma_{3/2}^-$; 3: $B^2\Delta_{3/2}$; 4: $1^4\Pi_{3/2}$; 5: $2^4\Pi_{3/2}$; 6: $1^4\Delta_{3/2}$; 7: $1^4\Sigma_{3/2}^+$; 8: $2^4\Sigma_{3/2}^-$

Fig. 4. Potential energy curves of eight Ω states of CF radical. 1: $X^2\Pi_{3/2}$; 2: $a^4\Sigma_{3/2}^-$; 3: $B^2\Delta_{3/2}$; 4: $1^4\Pi_{3/2}$; 5: $2^4\Pi_{3/2}$; 6: $1^4\Delta_{3/2}$; 7: $1^4\Sigma_{3/2}^+$; 8: $2^4\Sigma_{3/2}^-$.

考虑旋轨耦合效应后, $X^2\Pi$ 态分裂为 $X^2\Pi_{1/2}$ 和 $X^2\Pi_{3/2}$, 其中 $X^2\Pi_{1/2}$ 的能量最低. 为了便于比较, 我们把 $X^2\Pi$ 态的旋轨耦合常数及其现有的 6 组实验值^[10,13,14,16,17,19] 和一组理论值^[25] 列入表6. 由表6可知, 本文计算的 A_e 值 77.26 cm^{-1} 与实验值^[13,14,17] 符合的很好. 明显地, Hess 和

Buenker^[25] 计算得到的这个态的 A_e 劣于本文的计算结果. 由于在 R_e 附近, $X^2\Pi_{1/2}$ 和 $X^2\Pi_{3/2}$ 两个 Ω 态都完全来自 $X^2\Pi$ 态, 因此, 旋轨耦合效应对 $X^2\Pi$ 态的光谱常数的影响是微小的. 详细地说, $X^2\Pi_{1/2}$ 和 $X^2\Pi_{3/2}$ 态的 R_e , ω_e 和 D_e 的差别分别是 0.00001 nm , 0.69 cm^{-1} 和 0.0083 eV .

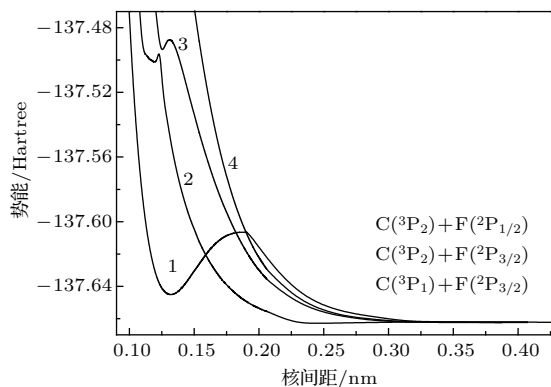


图5 CF 自由基 4 个 Ω 态的势能曲线 1: $B^2\Delta_{5/2}$; 2: $1^4\Pi_{5/2}$; 3: $2^4\Pi_{5/2}$; 4: $1^4\Delta_{5/2}$

Fig. 5. Potential energy curves of four Ω states of CF radical. 1: $B^2\Delta_{5/2}$; 2: $1^4\Pi_{5/2}$; 3: $2^4\Pi_{5/2}$; 4: $1^4\Delta_{5/2}$.

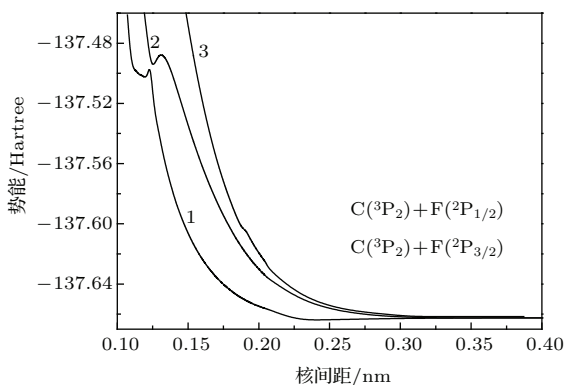


图6 CF 自由基 3 个 Ω 态的势能曲线 1: $1^4\Pi_{-1/2}$; 2: $2^4\Pi_{-1/2}$; 3: $1^4\Delta_{7/2}$

Fig. 6. Potential energy curves of three Ω states of CF radical. 1: $1^4\Pi_{-1/2}$; 2: $2^4\Pi_{-1/2}$; 3: $1^4\Delta_{7/2}$.

对于 $a^4\Sigma_{1/2}^-$ 和 $a^4\Sigma_{3/2}^-$ Ω 态, 在 R_e 附近主要的 Λ -S 态的成分也几乎是纯的. 同样旋轨耦合效应对 $a^4\Sigma^-$ 态的光谱常数影响也很小, 计算所得 $a^4\Sigma_{1/2}^-$ 和 $a^4\Sigma_{3/2}^-$ Ω 态的光谱常数几乎相同.

$A^2\Sigma^+$ 态分裂为1个 Ω 态($A^2\Sigma_{1/2}^+$), 类似于 $A^2\Sigma^+$ 态的计算结果, $A^2\Sigma_{1/2}^+$ Ω 态中也出现了双势阱. $B^2\Delta$ 态分裂为 $B^2\Delta_{3/2}$ 和 $B^2\Delta_{5/2}$, 本文计算的 A_e 值 5.26 cm^{-1} 与文献[10]中的 A_0 值 4.48 cm^{-1} 也符合. 由于在核间距范围 $0.1500\text{--}0.2000\text{ nm}$ 内, $B^2\Delta_{3/2}$ 与 $1^4\Pi_{3/2}$, $2^4\Pi_{3/2}$ 和 $1^4\Delta_{3/2}$ 态存在避免交叉; $B^2\Delta_{5/2}$ 与 $1^4\Pi_{5/2}$, $2^4\Pi_{5/2}$ 和 $1^4\Delta_{5/2}$ 也存在避免交叉. 从而使 $B^2\Delta_{3/2}$ 和 $B^2\Delta_{5/2}$ 的 R_e , ω_e 和 D_e 发生了相对明显的变化, 例如它们 R_e , ω_e 和 D_e 的差别分别为 0.00007 nm , 5.43 cm^{-1} 和 0.0018 eV . 类似于相应的 $B^2\Delta$ 态的计算结果, $B^2\Delta_{3/2}$ 和 $B^2\Delta_{5/2}$ Ω 态势能曲线中都存在一个势垒. 因此, $B^2\Delta_{3/2}$ 和 $B^2\Delta_{5/2}$ Ω 态也是不稳定的.

$2^4\Pi$ 态局域势阱的4个 Ω 成分在 R_e 附近的激发能按 $2^4\Pi_{-1/2}$, $2^4\Pi_{1/2}$, $2^4\Pi_{3/2}$ 和 $2^4\Pi_{5/2}$ 的顺序增大, 其 A_e 值分别为 12.71 , 52.48 和 22.70 cm^{-1} . 由于 $2^4\Pi$ 态局域势阱未与其他的态相交叉, 所以这4个 Ω 态的其他光谱常数与 $2^4\Pi$ 态几乎相同.

3.4 跃迁特性

基于 icMRCI+ Q /CV+DK+56 计算的 $A^2\Sigma^+$ 和 $X^2\Pi$ 态的势能曲线以及 CASSCF 计算获得的 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ 的跃迁偶极矩, 利用 LEVEL 8.0 程序获得了 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的 $q_{v',v''}$. 本文计算的 $A^2\Sigma^+(v' = 0\text{--}3) \rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的 $q_{v',v''}$ 及其实验结

果[7,18]列于表7. 由表7可知, 随 v' 或 v'' 的变化, $q_{v',v''}$ 的变化趋势是没有规律性的, 但本文计算的 $A^2\Sigma^+$ 第一势阱- $X^2\Pi$ 跃迁的 $q_{v',v''}$ 与实验[7,18]十分符合.

分子辐射到基态的速率等于自发辐射的爱因斯坦系数 ($A_{v',v''}$), 可以据此推出相应的 $\tau_{v'}$. 对于给定振动能级 v' 的 $\tau_{v'}$ 可以通过下面的公式获得:

$$\begin{aligned}\tau_{v'} &= \frac{1}{\sum_{v''} A_{v',v''}} \\ &= \frac{3h}{64\pi^4 \left(\sum_{v''} q_{v',v''} \Delta E_{v',v''}^3 \right) \cdot |a_0 \cdot e \cdot \overline{TDM}|^2} \\ &= \frac{4.9355 \times 10^5}{\left(\sum_{v''} q_{v',v''} \Delta E_{v',v''}^3 \right) \cdot |\overline{TDM}|^2},\end{aligned}\quad (2)$$

其中, v'' 和 v' 分别为较低电子态和较高电子态的振动量子数; h 为普朗克常数; a_0 为波尔半径; e 为电子电荷量; $\tau_{v'}$ 单位为秒; $\overline{TDM}$ 是以原子为单位表示的平均跃迁偶极矩; $\Delta E_{v',v''}$ 是以 cm^{-1} 为单位表示的较高电子态与较低电子态的能级差. 根据(2)式, 本文得到了 $A^2\Sigma^+(v' = 0\text{--}3) \rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的 $\tau_{v'}$. 表8列出了本文所计算的 $A^2\Sigma^+(v' = 0\text{--}3) \rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的 $\tau_{v'}$ 及其实验值[7,15,20]和理论值[26,28].

表7 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的 $q_{v',v''}$ ^{a)}
Table 7. $q_{v',v''}$ values for the $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ transition.

v'/v''		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$A^2\Sigma^+$ 第一势阱 $\rightarrow X^2\Pi$															
0	本文计算	99.4	202.1	226.2	185.8	126.2	75.9	41.8	21.6	10.7	5.2	2.5	1.2	0.6	0.3
	实验[7]	96.7	190.3	215.5	183.7	130.9	82.6	47.7	25.9	13.5	6.8	3.3	1.6	0.78	0.37
	实验[18]	102.8	198.0	218.6	181.9	127.1	78.8	44.9	24.0	12.3	6.0	2.9			
1	本文计算	235.6	167.8	22.6	11.2	73.9	116.5	117.3	93.9	65.5	41.5	24.6	13.8	7.5	4.0
	实验[7]	273.4	165.3	21.8	8.5	62.2	103.5	109.1	90.7	65.1	42.3	25.6	14.8	8.3	4.5
	实验[18]	278.0	161.4	16.9	12.5	69.5	107.1	108.0	86.9	60.7	38.6	22.9	13.0	7.1	3.9
2	本文计算	267.7	12.9	65.1	124.9	53.9	0.9	21.2	64.7	88.7	87.5	72.0	52.7	35.2	22.1
	实验[7]	341.3	0.6	88.7	109.4	36.4	0.06	20.7	56.7	77.1	76.8	63.7	46.9	31.7	20.3
3	本文计算	203.7	44.2	121.3	10.0	34.5	95.0	64.2	10.3	3.6	32.5	60.9	72.3	68.4	56.6
	实验[7]	223	179.5	74.8	1.7	64.9	75.9	29.8	0.8	9.7	34.9	54.5	60.5	55.0	43.8
$A^2\Sigma^+$ 第二势阱 $\rightarrow X^2\Pi$															
0	本文计算	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.9	3.2	9.4	23.0	47.5	83.1	123.0
1	本文计算	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	1.6	5.6	15.8	35.7	64.3	90.8	96.5	70.2
2	本文计算	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	1.6	6.1	17.7	39.5	67.1	83.3	69.0	28.7	0.5
3	本文计算	0.0	0.0	0.0	0.2	1.2	4.9	15.2	35.2	59.9	70.8	50.6	13.0	1.6	31.6

a) 表中所列为 $q_{v',v''}$ 乘以 10^3 所得的值.

表 8 CF 自由基 $A^2\Sigma^+$ 到 $X^2\Pi$ 态跃迁的 $\tau_{v'}$
 Table 8. $\tau_{v'}$ values of $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ transitions for CF radical.

	本文计算	实验 [7]	实验 [15]	实验 [20]	理论 [26]	理论 [28]
$A^2\Sigma^+$ + 第一势阱 $\rightarrow X^2\Pi$ (ns)						
$v' = 0$	25.6	26.5	26.7	26.4	23.9	21.7
$v' = 1$	24.3		25.6	25.7	23.2	21.1
$v' = 2$	23.0				22.9	21.7
$v' = 3$	21.6				22.8	28.7
$A^2\Sigma^+$ + 第二势阱 $\rightarrow X^2\Pi$ (μ s)						
$v' = 0$	557					
$v' = 1$	436					
$v' = 2$	292					
$v' = 3$	144					

由表 8 可知, $A^2\Sigma^+$ + 第一势阱 和 $A^2\Sigma^+$ + 第二势阱 到 $X^2\Pi$ 态跃迁的 $\tau_{v'}$ 分别以 ns 和 μ s 为单位. 如表 8 所示, 本文计算的 $A^2\Sigma^+$ + 第一势阱 ($v' = 0-3$) $\rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的 $\tau_{v'}$ 依赖于振动能级, 随着 v' 的增大, $\tau_{v'}$ 减小. 这与 Booth [15] 和 Nizamov [20] 等所测结果的变化趋势相同, 并且所计算的 $v' = 0$ 和 $v' = 1$ 的 $\tau_{v'}$ 比 Rendell [26] 和 Petsalakis [28] 等计算的结果更接近精确的实验值 [7,15,20]. 如上文所述, 迄今为止, 仍然没有任何实验和理论报道 $A^2\Sigma^+$ + 第二势阱 $\rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的 $\tau_{v'}$, 由表 8 可知, $A^2\Sigma^+$ + 第二势阱 的 $\tau_{v'}$ 也是随着 v' 的增大而减小. 由于 $A^2\Sigma^+$ + 第一势阱 的 $\tau_{v'}$ 与实验值 [7,15,20] 十分一致, 我们认为在相同计算条件下得到的 $A^2\Sigma^+$ + 第二势阱 的 $\tau_{v'}$ 也是精确的.

4 结 论

本文利用 icMRCI+Q 方法在 0.087—0.437 nm 的核间距内, 首次计算了 CF 自由基 11 个 Λ -S 态所产生的 25 个 Ω 态的势能曲线. 采用态相互作用方法和非收缩全电子 CVTZ 基组、利用完全 $\hat{H}_{SO}$ 考虑旋轨耦合效应. 对其进行了核价相关和标量相对论修正, 并利用参考能和相关能分别外推公式, 将所有的势能曲线外推至完全基组极限. 基于 icMRCI+Q/CV+DK+56 和 icMRCI+Q/CV+DK+56+SO 理论水平得到的势能曲线, 分别获得了束缚和准束缚的 Λ -S 态和 Ω 态的光谱常数, 并且 Λ -S 态与已有的实验结果非常符合. 这表明了首次报道的 $A^2\Sigma^+$ + 第二势阱 和 $2^4\Pi$ Λ -S 态及其 11 个 Ω 态的光谱常数也应是可靠的. 由于 $1^4\Pi$ 和 $2^4\Pi$ 态的避免交叉, 发现准束缚态 $2^4\Pi$. 分析了束缚和准束缚的 Λ -S 态在平衡核间距 R_e 处的主要

电子组态, 阐明了采用 icMRCI 方法研究 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Delta$ 态的必要性. 计算结果表明 $a^4\Sigma^-$, $A^2\Sigma^+$ 以及 $B^2\Delta$ 态和其他的激发电子态的势能曲线进行交叉, 并借助于计算的旋轨耦合矩阵元, 分析了 $a^4\Sigma^-$ 和 $B^2\Delta$ 态的预解离机理: 旋轨耦合效应诱导 $a^4\Sigma^-$ 和 $B^2\Delta$ 态预解离的产生, 其预解离分别开始于 $v' = 15$ 和 $v' = 4$ 的振动能级. 计算了 25 个 Ω 态的离解关系, 与实验结果十分符合; 并给出了它们的离解极限. 此外, 计算了 $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0-3$) $\rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的 $q_{v',v''}$ 和 $\tau_{v'}$, 它们与已有实验值也符合的非常好. 我们期待本文的研究结果能激起实验物理学家对 CF 自由基旋轨耦合效应和预解离机理研究的兴趣.

参考文献

- [1] Morino I, Yamada K M T, Belov S P, Winnewisser G 2000 *Astrophys. J.* **532** 377
- [2] Reid C J 1996 *Chem. Phys.* **210** 501
- [3] Coburn J W 1982 *Plasma Chem. Plasma Proc.* **2** 1
- [4] Booth J P, Hancock G, Perry N D 1987 *Appl. Phys. Lett.* **50** 318
- [5] Miyata K, Hori M, Goto T 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 2343
- [6] Georgieva V, Bogaerts A, Gijbels R 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3748
- [7] Luquea J, Hudson E A, Booth J P 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 622
- [8] Andrews E B, Barrow R F 1950 *Nature* **165** 890
- [9] Andrews E B, Barrow R F 1951 *Proc. Phys. Soc. A* **64** 481
- [10] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. IV): *Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company) pp138

- [11] Kawaguchi K, Yamada C, Hamada Y, Hirota E 1981 *J. Mol. Spectrosc.* **86** 136
- [12] Grieman F J, Droegge A T, Engelking P C 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 2248
- [13] Gondal M A, Rohrbeck W, Urban W 1983 *J. Mol. Spectrosc.* **100** 290
- [14] Brown J M, Schubert J E, Saykally R J, Evenson K M 1986 *J. Mol. Spectrosc.* **120** 421
- [15] Booth J P, Hancock G 1988 *Chem. Phys. Lett.* **150** 457
- [16] Nakanaga T, Ito F, Takeo H 1994 *J. Mol. Spectrosc.* **165** 88
- [17] Liu Y Y, Liu Z A, Davies P B 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **171** 402
- [18] Booth J P, Hancock G, Toogood M J, McKendrick K G 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 47
- [19] Wollbrandt J, Rossberg M, Strube W, Linke E 1996 *J. Mol. Spectrosc.* **176** 385
- [20] Nizamov B, Dagdigian P J 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 29
- [21] O'Hare P A G, Wahl A C 1971 *J. Chem. Phys.* **5** 666
- [22] Hall J A, Richards W G 1972 *Mol. Phys.* **23** 331
- [23] Dunning T H, White W P, Pitzer R M, Mathews C W 1979 *J. Mol. Spectrosc.* **75** 297
- [24] White W P, Pitzer R M, Mathews C W, Dunning T H 1979 *J. Mol. Spectrosc.* **75** 318
- [25] Hess B A, Buenker R J 1986 *Chem. Phys.* **101** 211
- [26] Rendell A P, Bauschlicher C W Jr, Langhoff S R 1989 *Chem. Phys. Lett.* **163** 354
- [27] Gutsev G L, Ziegler T 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 7220
- [28] Petsalakis I D 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 10730
- [29] Petsalakis I D, Theodorakopoulos G 2011 *Chem. Phys. Lett.* **508** 17
- [30] 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
- [31] Li R, Zhang X M, Jin M X, Xu H F, Yan B 2014 *Chin. Phys. B* **23** 053101
- [32] Chakraborty S, Ahmed M, Jackson T L, Thieme M H 2008 *Science* **321** 1328
- [33] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [34] Richartz A, Buenker R J 1978 *Chem. Phys.* **28** 305
- [35] Woon D E, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [36] Mourik T V, Wilson A K, Dunning T H 1999 *Mol. Phys.* **96** 529
- [37] 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, Kopp 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>
- [38] Peterson K A, Dunning T H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10548
- [39] Reiher M, Wolf A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2037
- [40] Wolf A, Reiher M, Hess B A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9215
- [41] Truhlar D G 1998 *Chem. Phys. Lett.* **294** 45
- [42] Xing W, Liu H, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 243102 (in Chinese) [邢伟, 刘慧, 施德恒, 孙金峰, 朱遵略 2012 物理学报 **61** 243102]
- [43] Liu H, Xing W, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 203104 (in Chinese) [刘慧, 邢伟, 施德恒, 孙金峰, 朱遵略 2013 物理学报 **62** 203104]
- [44] Xing W, Shi D H, Sun J F, Liu H, Zhu Z L 2013 *Mol. Phys.* **111** 673
- [45] Xing W, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2013 *Eur. Phys. J. D* **67** 228
- [46] Le Roy R J 2007 *LEVEL 8.0: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound levels*. (University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-663)
- [47] Moore C E 1971 *Atomic energy levels* (Vol. 1) (Washington, DC: National Bureau of Standard) pp 21–60

Theoretical study on spectroscopic properties and predissociation mechanisms of the electronic states of carbon monofluoride^{*}

Xing Wei^{1)†} Liu Hui¹⁾ Shi De-Heng²⁾ Sun Jin-Feng²⁾ Zhu Zun-Lüe²⁾ Lü Shu-Xia¹⁾

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

2) (College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(Received 23 December 2014; revised manuscript received 20 March 2015)

Abstract

The potential energy curves of twenty-five Ω states generated from the eleven Λ -S states ($X^2\Pi$, $a^4\Sigma^-$, $A^2\Sigma^+$, $B^2\Delta$, $1^4\Pi$, $1^2\Sigma^-$, $2^4\Pi$, $1^4\Delta$, $1^4\Sigma^+$, $2^2\Sigma^-$ and $2^4\Sigma^-$) of the carbon monofluoride are calculated using the internally contracted multireference configuration interaction approach with the Davidson modification (icMRCI+ Q) in the correlation-consistent aug-cc-pV5Z and aug-cc-pV6Z basis sets, for the first time so far as we know. The spin-orbit coupling, core-valence correlation, and relativistic corrections are taken into account, and all the potential energy curves are extrapolated to the complete basis set limit by separately extrapolating the Hartree-Fock and correlation energies scheme. Based on the calculated potential energy curves, the spectroscopic parameters of the bound and quasibound Λ -S and Ω states are obtained, and a very good agreement with experiment is achieved. It demonstrates that the spectroscopic parameters of $A^2\Sigma^{+(1st\ well)}$, $2^4\Pi$ Λ -S and the eleven Ω states reported here for the first time can be expected to be reliably predicted results. The $2^4\Pi$ quasibound state caused by avoiding crossings are found, and the important electronic configurations of the bound and quasibound Λ -S states near the equilibrium positions R_e are given. Various crossings in curves of Λ -S states are revealed, and with the help of our computed spin-orbit coupling matrix elements, the predissociation mechanisms of the $a^4\Sigma^-$ and $B^2\Delta$ states are analyzed. Dissociation relationships and dissociation channels of the twenty-five Ω states also are given. The transition properties of the $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ transitions are finally predicted, and our computed Franck-Condon factors and radiative lifetimes match the available experimental results very well.

Keywords: spin-orbit coupling, spectroscopic parameters, predissociation, Franck-Condon factors and radiative lifetimes

PACS: 31.15.aj, 31.15.ae, 33.80.Gj, 33.70.Ca

DOI: 10.7498/aps.64.153101

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61275132), the Program for Science & Technology of Henan Province of China (Grant No. 142300410201), the Key Program for Science and Technology of Educational Bureau of Henan Province, China (Grant No. 14B140024), and the Youth Sustentation Fund of Xinyang Normal University, China (Grant No. 2013-QN-063).

[†] Corresponding author. E-mail: wei19820403@163.com