

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

邢伟 刘慧 施德恒 孙金锋 朱遵略

icMRCI+Q study on spectroscopic properties of twelve Λ -S states and twenty-three Ω states of the CF^+ cation

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 033102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.033102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.033102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

N_2H_4 在 NiFe(111) 合金表面吸附稳定性和电子结构的第一性原理研究

First-principles study of stability and electronic structure of N_2H_4 adsorption on NiFe(111) alloy surface

物理学报.2015, 64(20): 203101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.203101>

硅烯饱和吸附碱金属原子的第一性原理研究

First-principles study on saturated adsorption of alkali metal atoms on silicene

物理学报.2015, 64(1): 013101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.013101>

3d 过渡金属 Co 掺杂核壳结构硅纳米线的第一性原理研究

First-principles study of 3d transition metal Co doped core-shell silicon nanowires

物理学报.2014, 63(16): 163101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.163101>

InAs 双壁管状团簇及双壁纳米管结构、稳定性和电子特性的第一性原理研究

Structures stabilities and electronic properties of InAs double-walled tubelike clusters and nanotubes

物理学报.2012, 61(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.243101>

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

邢伟^{1)†} 刘慧¹⁾ 施德恒²⁾ 孙金锋²⁾ 朱遵略²⁾

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电子工程学院, 新乡 453007)

(2015年8月30日收到; 2015年10月13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 CF^+ 离子第一电离极限 $C^+(^2P_u)+F(^2P_u)$ 对应的12个 Λ -S态($X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $1^3\Sigma^+$, $1^3\Delta$, $1^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$, $1^3\Sigma^-$, $2^1\Sigma^+$, $1^1\Pi$, $2^3\Pi$, $2^1\Pi$ 和 $2^3\Sigma^+$)所产生的23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9个 Λ -S态和16个 Ω 态的光谱常数, 并且 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 势阱 Λ -S态的光谱常数与已有的实验结果非常符合. 此外, 计算了CF自由基 $X^2\Pi$ 态到 CF^+ 离子束缚和准束缚的9个 Λ -S态的垂直电离势和绝热电离势, 并且 $CF^+(X^1\Sigma^+) \leftarrow CF(X^2\Pi)$ 和 $CF^+(a^3\Pi$ 势阱 $\leftarrow CF(X^2\Pi)$ 的垂直电离势和绝热电离势与相应的实验结果也非常符合. 由 $a^3\Pi$, $1^1\Pi$ 态和其他激发 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, 分析了 $a^3\Pi$ 势阱 $^-$, $1^1\Pi$ 势阱 $^-$ 和 $2^1\Sigma^+$ 态的预解离机理. 计算的23个 Ω 态电离极限处的相对能量与实验结果十分吻合. 最后计算了(2) 0^+ 势阱 $^-$ ($v' = 0-5$), (1) 1^+ 势阱 $^-$ ($v' = 0-5$)和(2) 1^+ 势阱 $^-$ ($v' = 0$)到 $X0^+$ 态跃迁的Franck-Condon因子和辐射寿命.

关键词: 电离势, 光谱常数, 预解离, Franck-Condon因子和辐射寿命

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

DOI: 10.7498/aps.65.033102

1 引言

CF^+ 离子在星际氟化学和半导体工业中有重要的应用. Neufeld等^[1]在猎户星座的腰带区域和Guzmán等^[2]在马头星云致密的核心环境已经探测到该离子的光谱; 此外, 它还存在于氟碳等离子体中, 并被用在半导体器件的加工过程^[3]. 因此, 为了更好地理解这些相关的化学反应过程, 人们对 CF^+ 离子电子态的光谱信息进行了实验和理论研究.

实验上, 早在1969年, Walter等^[4]采用质谱技术光致电离 C_2F_4 , 获得 $CF^+(X^1\Sigma^+) \leftarrow CF(X^2\Pi)$ 电离的垂直电离势(VIP). 随后, Carroll和Grennan^[5]估算了 $CF^+(X^1\Sigma^+) \leftarrow CF(X^2\Pi)$ 电离的

绝热电离势(AIP)和 $CF^+(X^1\Sigma^+)$ 的 D_0 . 1975年, Hildenbrand^[6]采用电子碰撞质谱分析方法研究了 $CF^+(X^1\Sigma^+) \leftarrow CF(X^2\Pi)$ 电离的VIP和 $CF^+(X^1\Sigma^+)$ 的 D_0 . 1982年, Hepburn等^[7]用ArF激光多光子电离 CCl_2F_2 和 CCl_3F 得到 CF^+ 离子, 并获得了该离子 $X^1\Sigma^+$ 态的光谱常数和AIP. 1984年, Dyke等^[8]采用真空紫外光电子光谱技术观察到 $CF^+(X^1\Sigma^+) \leftarrow CF(X^2\Pi)$ 电离对应的一个波带, 获得了VIP和AIP以及 $CF^+(X^1\Sigma^+)$ 的光谱常数. 1985年, Kawaguchi和Hirota^[9]利用红外二极管激光光谱技术研究了 $CF^+(X^1\Sigma^+)$, 获得了光谱常数. 1986年, Gruebele等^[10]采用速度调制激光光谱观察到He/ C_2F_6 放电下产生的 $CF^+(X^1\Sigma^+)$ 最低的6个振动波带, 并Dunham分析扩大到 $v'' = 0-7$,

* 国家自然科学基金(批准号: 61275132和11274097)、河南省科技计划(批准号: 142300410201)和河南省高等学校重点科研项目计划(批准号: 14B140024)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wei19820403@163.com

获得其光谱常数. 1996年, Reid^[11]利用平动能光谱获得了CF⁺离子a³Π态的激发能 T_e . 2001年, Dyke等^[12]再次采用真空紫外光电子光谱技术观察到CF⁺(X¹Σ⁺) ← CF(X²Π)和CF⁺(a³Π) ← CF(X²Π)电离对应的两个波带, 获得了相应的VIPs和AIPs以及CF⁺离子X¹Σ⁺和a³Π态的光谱常数.

理论方面, 早期的研究主要在Hartree-Fock自洽场(HF SCF)^[8,13-15]和自洽电子对-耦合电子对近似(SCEP-CEPA)^[16]级别获得了CF⁺离子X¹Σ⁺和a³Π态的光谱常数. 直到1987年, Peterson和Woods^[17]利用四阶单、双和四重激发的Møller-Plesset多体微扰理论(MP4SDQ)和66收缩高斯型轨道基组(CGTOs)研究了包括CF⁺(X¹Σ⁺)在内的9个双原子分子的光谱特性, 并得到其相应的光谱常数. 1990年, Peterson等^[18]利用多参考组态相互作用(MRCI)方法和大的高斯基获得了CF⁺, SiF⁺和CCl⁺离子X¹Σ⁺和a³Π态的光谱常数. 1999年, Ricca^[19]在基于密度泛函理论的B3LYP/6-311+G(2df)下研究了CF_{*n*}(*n* = 1—4), CF_{*n*}⁺(*n* = 1—4)和CF_{*n*}⁻(*n* = 1—3)的电子结构, 并在包含微扰三重激发修正的单、双激发耦合簇理论[CCSD(T)]下获得它们的 D_0 . 1999—2011年, Petsalakis^[20]以及Petsalakis和Theodorakopoulos^[21,22]利用多参考单双重激发的组态相互作用(MRDCI)方法结合原子轨道基组分别获得了CF⁺(X¹Σ⁺) ← CF(X²Π), CF⁺(a³Π) ← CF(X²Π)的VIPs^[20,22]和AIPs^[22]以及X¹Σ⁺, a³Π态的光谱常数^[21]. 2008年, Inostroza等^[23]在0.082—0.34 nm的核间距范围内, 利用考虑Davidson修正的内收缩MRCI方法(icMRCI+Q)和相关一致基aug-cc-pV5Z(AV5Z)基组计算了CF⁺(X¹Σ⁺)的势能曲线, 拟合出其光谱常数. 随后, Wu等^[24]在CCSD/aug-cc-pVTZ理论水平上获得CF⁺离子X¹Σ⁺的平衡核间距 R_e . 最近, Sandoval等^[25]利用多参考单双重(包含可选择的三重和四重)激发的组态相互作用[MRSD(TQ)CI]方法获得了CF⁺离子X¹Σ⁺, a³Π, 5¹Σ⁺和6¹Σ⁺态的光谱常数. 总结现有的实验和理论计算, 我们发现: 1) 对于CF⁺第一离解极限C⁺(²P_u) + F(²P_u)所对应的12个Λ-S态, 现有的实验和理论计算主要集中于研究X¹Σ⁺和a³Π态的光谱常数、CF⁺(X¹Σ⁺) ← CF(X²Π)和CF⁺(a³Π) ← CF(X²Π)的VIPs和AIPs; 对于其他10个激发电子态(1³Σ⁺, 1³Δ, 1¹Δ, 1¹Σ⁻, 1³Σ⁻,

2¹Σ⁺, 1¹Π, 2³Π, 2¹Π和2³Σ⁺), 只有Petsalakis和Theodorakopoulos^[21]计算了它们的势能曲线, 但未获得其光谱常数; 2) 对于Ω态, 迄今为止未有任何实验和理论计算对其进行研究. 众所周知, 旋轨耦合效应在研究双原子分子离子的光谱特性和自旋多重度不同的激发态的耦合诱导预解离的产生等方面扮演着重要的角色^[26-28].

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, 深入地研究经由CF自由基X²Π态电离所得的CF⁺离子第一离解极限C⁺(²P_u) + F(²P_u)所对应的12个电子态的光谱特性和预解离机理. 本文计算了CF自由基X²Π态的VIPs和AIPs, CF⁺离子12个Λ-S态(X¹Σ⁺, a³Π, 1³Σ⁺, 1³Δ, 1¹Δ, 1¹Σ⁻, 1³Σ⁻, 2¹Σ⁺, 1¹Π, 2³Π, 2¹Π和2³Σ⁺)及其所产生的23个Ω态[X0⁺, (1) 0⁻, (2) 0⁺, (1) 1, (1) 2, (2) 1, (2) 0⁻, (1) 3, (2) 2, (3) 1, (3) 2, (3) 0⁻, (3) 0⁺, (4) 1, (4) 0⁺, (5) 1, (4) 0⁻, (5) 0⁺, (6) 1, (4) 2, (7) 1, (8) 1和(5) 0⁻]的势能曲线, 获得束缚以及准束缚态的光谱常数(激发能 T_e 、离解能 D_e 、平衡核间距 R_e 、谐振频率 ω_e 和非谐振常数 $\omega_e x_e$). 研究各种曲线交叉现象, 分析a³Π^{势阱一}, 1¹Π^{势阱一}和2¹Σ⁺态的预解离机理. 计算23个Ω态离解极限处的相对能量. 最后研究(2) 0⁺势阱一—X0⁺, (1) 1^{势阱一}—X0⁺和(2) 1^{势阱一}—X0⁺的跃迁特性.

2 计算方法与细节

本文所有的计算是在MOLPRO 2010.1程序包^[29]中进行的. CF⁺离子和CF自由基都属于 $C_{\infty v}$ 群, 由于MOLPRO程序包的限制, 在计算中, 我们必须把它们具有的 $C_{\infty v}$ 群变换为 C_{2v} 群. C_{2v} 群有4个不可约表示: A₁, B₁, B₂和A₂. $C_{\infty v} \rightarrow C_{2v}$ 的对应关系为: Σ⁺ → A₁, Π → B₁+B₂, Δ → A₁+A₂和Σ⁻ → A₂. 在 C_{2v} 群下, 本文第一步计算CF自由基X²Π态和CF⁺离子12个Λ-S态的势能曲线, 在核间距0.085—1.055 nm的范围内, 首先采用HF SCF方法分别得到CF自由基X²Π态和CF⁺离子X¹Σ⁺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icMRCI+Q^[30,31]计算CF自由基X²Π态和CF⁺离子12个Λ-S态的势能曲线. 需要指出的是, 我们利用态平均的CASSCF方法总共计

算了CF⁺离子9个单重态(3个A₁态, 2个B₁态, 2个B₂态和2个A₂态)和9个三重态(3个A₁态, 2个B₁态, 2个B₂态, 2个A₂态), 并且每一个态用相同的权重因子0.05. 这对应于C_{∞v}群下CF⁺离子第一离解极限C⁺(²P_u) + F(²P_u)所包含的全部12个Λ-S态. 为保证Λ-S态势能曲线的计算精度, C原子、C⁺离子和F原子都采用较大的相关一致基AV5Z和aug-cc-pV6Z(AV6Z)^[32,33]. 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. 使用非收缩全电子相关的cc-pCVTZ(CVTZ)^[34]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^[35,36]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9个分子轨道(MOs)作为活性空间, 分别是5个a₁, 2个b₁和2个b₂轨道, C原子、C⁺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, CF自由基的11个价电子和CF⁺离子的10个价电子分布在3—7σ和1—2π MOs上. 其余的4个内核电子则放入2个闭壳层轨道(2a₁)中, 对应于CF自由基和CF⁺离子的1—2σ MOs. 另外, C原子、C⁺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. 进行冻结核计算时, C原子、C⁺离子和F原子1s闭壳层的4个电子被冻结. 当采用这11个轨道(7a₁, 2b₁和2b₂)进行计算时, 在目前的核间距范围内所得的势能曲线既光滑、又收敛.

完全基组极限时的总能量采取Truhlar^[37]的参考能和相关能分别外推公式(1)得到:

$$E_{\text{total},\infty} = \frac{E_{\text{HF},X+1}(X+1)^\alpha - E_{\text{HF},X}X^\alpha}{(X+1)^\alpha - X^\alpha} + \frac{E_{\text{cor},X+1}(X+1)^\beta - E_{\text{cor},X}X^\beta}{(X+1)^\beta - X^\beta}, \quad (1)$$

其中, E_{total,∞}是外推至完全基组极限的总能量; E_{HF,X}和E_{HF,X+1}分别是由aug-cc-pVXZ(AVXZ)和aug-cc-pV(X+1)Z(AV(X+1)Z)基组计算的参考能量; E_{cor,X}和E_{cor,X+1}分别是由AVXZ和AV(X+1)Z基组计算的相关能能量; α和β分别为3.4和2.4. 本文计算中, X = 5, 即使用AV5Z和AV6Z基组进行计算, 结合(1)式, 得到完全基组极限时的势能曲线(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CF自由基X²Π态和CF⁺离子12个Λ-S态势能曲线(记为icMRCI+Q/CV+DK+56), 并

在图1—3中给出CF⁺离子12个Λ-S态势能曲线. 第二步计算CF⁺离子12个Λ-S态所产生的23个Ω态的势能曲线, 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

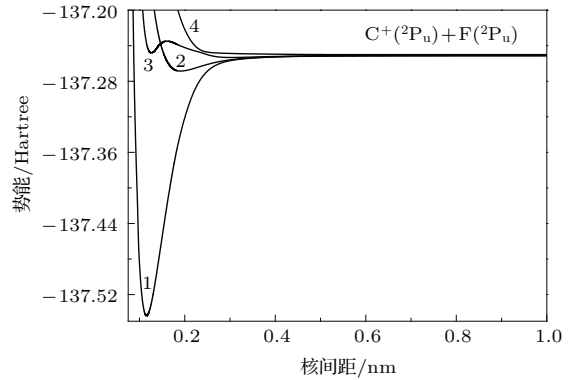


图1 CF⁺离子4个Λ-S态的势能曲线 1, X¹Σ⁺; 2, 1¹Σ⁻; 3, 1¹Π; 4, 2¹Π

Fig. 1. Potential energy curves of four Λ-S states of CF⁺ cation. 1, X¹Σ⁺; 2, 1¹Σ⁻; 3, 1¹Π; 4, 2¹Π.

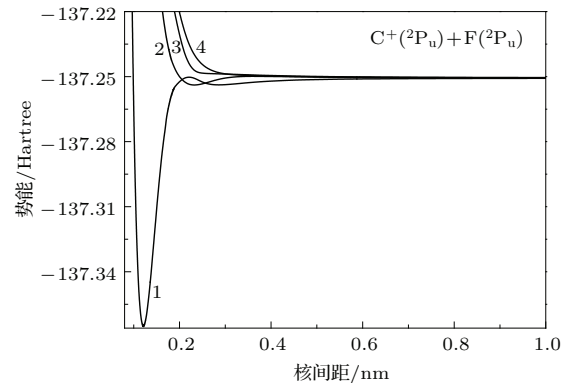


图2 CF⁺离子4个Λ-S态的势能曲线 1, a³Π; 2, 2¹Σ⁺; 3, 2³Π; 4, 2³Σ⁺

Fig. 2. Potential energy curves of four Λ-S states of CF⁺ cation. 1, a³Π; 2, 2¹Σ⁺; 3, 2³Π; 4, 2³Σ⁺.

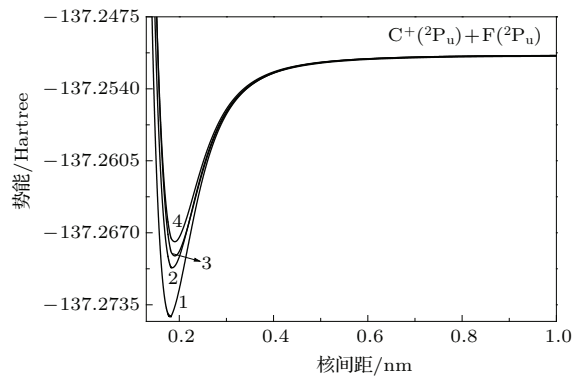


图3 CF⁺离子4个Λ-S态的势能曲线 1, 1³Σ⁺; 2, 1³Δ; 3, 1¹Δ; 4, 1³Σ⁻

Fig. 3. Potential energy curves of four Λ-S states of CF⁺ cation. 1, 1³Σ⁺; 2, 1³Δ; 3, 1¹Δ; 4, 1³Σ⁻.

合效应的贡献, 从而得到icMRCI+Q/CVTZ理论水平上 Ω 态的势能曲线. 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23个 Ω 态的势能曲线.

基于以上计算的 Λ -S态和 Ω 态的势能曲线, 利用LEVEL 8.0程序[38], 通过求解原子核运动的Schrödinger方程, 获得CF⁺离子7个束缚态($X^1\Sigma^+$, $1^3\Sigma^+$, $1^3\Delta$, $1^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$, $1^3\Sigma^-$ 和 $2^1\Sigma^+$)以及2个准束缚态($a^3\Pi$ 和 $1^1\Pi$)对应的 Λ -S态和 Ω 态的光谱常数.

3 结果与讨论

3.1 CF自由基X²Π态的电离势

在CF自由基X²Π态几何构型以及CF自由基X²Π态和CF⁺离子9个束缚和准束缚 Λ -S态各自几何构型下, 利用icMRCI+Q/CV+DK+56理论方法分别获得了CF自由基X²Π态的VIPs和AIPs, 并把本文计算的结果连同挑选的实验值[7,8,12]以及理论值[20-22]列入表1.

表1 icMRCI+Q/CV+DK+56理论水平上CF自由基X²Π态的电离势和CF⁺离子9个 Λ -S电子态的光谱常数
Table 1. Ionization Potentials for X²Π state of CF radical and spectroscopic parameters of the nine Λ -S states of CF⁺ 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	AIPs/eV	VIPs/eV	
$X^1\Sigma^+$	本文	0	0.11557	1809.10	14.03	7.9766	CF ⁺ ($X^1\Sigma^+$) ← CF($X^2\Pi$)	9.0153	9.4660 ^a
	实验 [7]	0	—	1800±40	10±10	—	—	9.0±0.2	—
	实验 [8]	0	0.1148	1840±30	20±6	7.93±0.11	—	9.11±0.02	9.55±0.02
	实验 [10]	0	0.11543	1792.67	13.23	7.8084	—	—	—
	实验 [12]	0	0.1154	1810±30	—	7.93±0.12 ^b	—	9.11±0.02	9.55±0.02
	理论 [17]	0	0.11526	1797.9	13.28	—	—	—	—
	理论 [18]	0	0.11563	1788.8	13.2	—	—	—	—
	理论 [19]	0	0.1155	—	—	7.8355	—	—	—
	理论 [20]	—	—	—	—	—	—	8.75	9.06
	理论 [21]	0	0.1176	1796	—	6.84	—	—	—
	理论 [22]	—	—	—	—	—	—	8.90	9.28
$a^3\Pi$	本文 势阱一	39291.67	0.12098	1615.45	13.03	3.1308 ^c	CF ⁺ ($a^3\Pi$) ← CF($X^2\Pi$)	13.8610	13.9786 ^a
	实验 [11]	39117.87±1209.83	—	—	—	—	—	—	—
	实验 [12]	—	0.1213	1614±30	—	—	—	13.94±0.02	13.94±0.02
	理论 [18]	38472.63	0.12124	1615.7	14.3	—	—	—	—
	理论 [21]	38553.29	0.1227	1610	—	2.72	—	—	—
	理论 [22]	—	—	—	—	—	—	13.76	13.83
	理论 [25]	—	0.12111	1673.9	14.9	—	—	—	—
本文 势阱二	63713.92	0.28244	114.444	6.334	0.0860	—	16.8753	—	
$1^3\Sigma^+$	本文	59173.65	0.18103	424.255	7.985	0.6428	CF ⁺ ($1^3\Sigma^+$) ← CF($X^2\Pi$)	16.3124	18.2210 ^a
$1^3\Delta$	本文	60099.84	0.18756	381.370	8.891	0.5282	CF ⁺ ($1^3\Delta$) ← CF($X^2\Pi$)	16.4272	18.6448 ^a
$1^1\Delta$	本文	60298.24	0.19192	367.355	7.712	0.5020	CF ⁺ ($1^1\Delta$) ← CF($X^2\Pi$)	16.4518	18.9311 ^a
$1^1\Sigma^-$	本文	60423.56	0.19206	363.566	7.680	0.4865	CF ⁺ ($1^1\Sigma^-$) ← CF($X^2\Pi$)	16.4673	18.9671 ^a
$1^3\Sigma^-$	本文	60586.85	0.19166	356.362	8.296	0.4680	CF ⁺ ($1^3\Sigma^-$) ← CF($X^2\Pi$)	16.4876	18.8516 ^a
$2^1\Sigma^+$	本文	63652.25	0.22887	221.602	6.398	0.0943	CF ⁺ ($2^1\Sigma^+$) ← CF($X^2\Pi$)	16.8676	21.3382 ^a
$1^1\Pi$	本文 势阱一	64954.18	0.12615	1106.99	31.49	0.3595 ^c	CF ⁺ ($1^1\Pi$) ← CF($X^2\Pi$)	17.0290	17.0307 ^a
	理论 [21]	—	—	—	—	—	—	17.04	—
	本文 势阱二	63832.88	0.30127	99.8196	7.021	0.0839	—	16.8900	—

注: a 相对于CF自由基X²Π态的平衡核间距 $R_e = 0.12715$ nm 计算得到;

b 根据 $D_e = D_0 + 1/2\omega_e - 1/4\omega_e x_e$ 换算得到, 其中 $\omega_e x_e$ 用文献 [8] 中的值; c 势阱的深度.

CF 自由基 $X^2\Pi$ 态 2π 轨道失去一个电子 ($2\pi \rightarrow \infty$) 产生 $CF^+(X^1\Sigma^+) \leftarrow CF(X^2\Pi)$ 的电离, 由表 1 可知, 本文计算得到的 VIP 和 AIP 分别为 9.4660 和 9.0153 eV, 这比 Petsalakis 等 [20,22] 的计算结果更接近精确的实验值 [7,8,12]. $X^2\Pi$ 态 5σ 轨道失去一个电子 ($5\sigma \rightarrow \infty$) 产生 $CF^+(a^3\Pi) \leftarrow CF(X^2\Pi)$ 和 $CF^+(1^1\Pi) \leftarrow CF(X^2\Pi)$ 的电离. 由表 1 可知, 本文计算得到的 $CF^+(a^3\Pi^{\text{势阱一}}) \leftarrow CF(X^2\Pi)$ 的 VIP 和 AIP 也比仅有的理论值 [22] 更接近实验值 [12]. 本文计算得到的 $CF^+(1^1\Pi^{\text{势阱一}}) \leftarrow CF(X^2\Pi)$ 的 AIP 为 17.0290 eV, 这与仅有的理论值 17.04 eV [21] 接近. $X^2\Pi$ 态 1π 轨道失去一个电子 ($1\pi \rightarrow \infty$) 产生 $CF^+(2^1\Sigma^+) \leftarrow CF(X^2\Pi)$, $CF^+(1^3\Sigma^+) \leftarrow CF(X^2\Pi)$, $CF^+(1^{1,3}\Sigma^-) \leftarrow CF(X^2\Pi)$ 和 $CF^+(1^{1,3}\Delta) \leftarrow CF(X^2\Pi)$ 的电离. 本文计算的 CF 自由基 $X^2\Pi$ 态到这些 Λ -S 态的 VIPs 和 AIPs 见表 1.

3.2 CF^+ 离子 Λ -S 态的势能曲线和光谱常数

为了便于比较本文计算的光谱常数与实验值以及理论值, 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 [7,8,10-12] 以及理论值 [17-19,21,23,25] 也列入表 1.

CF^+ 离子 $X^1\Sigma^+$ 态主要的电子组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^0 6\sigma^0$, 有较深的势阱, 本文所计算的光谱常数 (R_e , ω_e 和 D_e) 与实验值符合得很好. 它们分别与最近的实验值 [12] 的偏离为 0.0017 nm (0.147%), 0.90 cm^{-1} (0.05%) 和 0.466 eV (0.588%). 由表 1 可知, 仅 Ricca [19] 获得的 R_e 结果比本文更接近实验值 [12]. $X^1\Sigma^+$ 态电子组态中一个电子从 $5\sigma \rightarrow 2\pi$ 的激发产生 $^3\Pi$ 和 $^1\Pi$ 4 个电子态, 本文所计算的 $a^3\Pi$ 和 $1^1\Pi$ 态具有双势阱, $^3\Pi$ 和 $2^1\Pi$ 是排斥态. 对于 $a^3\Pi$ 态, $a^3\Pi^{\text{势阱一}}$ 的深度较深 (25251.65 cm^{-1}), 包含 19 个振动能级 (804.43, 2392.96, 3953.05, 5483.14, 6981.66, 8447.03, 9877.66, 11272.01, 12628.47, 13945.49, 15221.49, 16454.90, 17644.13, 18787.63, 19869.73, 20906.90, 21897.49, 22809.79 和 23603.12 cm^{-1}), 比较稳定, 易被观察到. 然而, $a^3\Pi^{\text{势阱二}}$ 的深度比较浅 (682.13 cm^{-1}), 包含 16 个振动能级 (55.65, 157.75, 248.06, 326.93, 395.06, 453.09, 502.01, 542.54, 575.78, 602.72, 624.29, 641.42, 654.86, 665.25, 673.18 和 679.15 cm^{-1}), 并且其 R_e 比 $X^1\Sigma^+$ 态的 R_e 大 0.16687 nm, 从而导致

Franck-Condon 因子 ($q_{v',v''}$) 很小, 在实验上很难观察到 $a^3\Pi^{\text{势阱二}} \leftarrow X^1\Sigma^+$ 的跃迁. 所以在过去的 30 年里, 人们从实验 [11,12] 和理论 [8,18,21,25] 方面仅研究了 $a^3\Pi^{\text{势阱一}}$ 的光谱性质. 由表 1 可知, 对于 $a^3\Pi^{\text{势阱一}}$ 态的 R_e , 仅 Peterson 等 [18] 和 Sandoval [25] 获得的结果比本文更接近实验值 [12]. 对于 $a^3\Pi^{\text{势阱一}}$ 态的 T_e 和 ω_e , 没有理论结果比本文更接近实验值 [11,12]. 本文所计算 $a^3\Pi^{\text{势阱一}}$ 态的 R_e , T_e 和 ω_e 与实验值 [11,12] 的偏离分别为 0.0032 nm (0.264%), 173.8 cm^{-1} (0.444%) 和 1.45 cm^{-1} (0.090%). 对于 $1^1\Pi$ 态, 本文所计算的 $1^1\Pi^{\text{势阱一}}$ 的 $T_e = 64954.18 \text{ cm}^{-1}$, 势阱的深度和位置分别为 2936.57 nm 和 0.12615 cm^{-1} , 包含 3 个振动能级 (544.52, 1559.88 和 2432.94 cm^{-1}), 然而 R_e 处的势能高于相应的离解极限处的势能. 因此, $1^1\Pi^{\text{势阱一}}$ 是非常不稳定的, 实验上很难观察到. $1^1\Pi^{\text{势阱二}}$ 的深度比较浅, 势阱深度仅为 452.77 cm^{-1} , 包含 8 个振动能级 (48.19, 134.97, 210.48, 275.60, 331.36, 378.48, 417.36 和 449.37 cm^{-1}), 因此也是非常不稳定的.

$X^1\Sigma^+$ 态电子组态中一个电子从 $1\pi \rightarrow 2\pi$ 的激发产生 $1^3\Sigma^+$, $1^3\Delta$, $1^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$, $1^3\Sigma^-$, $2^1\Sigma^+$ 和 $2^3\Sigma^+$ 7 个态. 其中, $2^3\Sigma^+$ 态是排斥态. 其他 6 个态具有较浅的势阱, 它们的共同特征是: 1) 密集地分布在 -137.275—-137.254 Hartree 的能量范围内; 2) 在各自的 R_e 附近与 $a^3\Pi$ 态交叉; 3) 在 Franck-Condon 区域是排斥的. 这给实验上观察这些态带来了很大的困难.

3.3 CF^+ 离子 Λ -S 态势能曲线的交叉和预解离

为了讨论 CF^+ 离子 Λ -S 态的势能曲线交叉和预解离机理, 图 4 给出了势能曲线交叉区域的放大图连同 $a^3\Pi$, $1^1\Pi$ 和 $2^1\Sigma^+$ 态对应的振动能级. 从图 4 中可以看到有三个重要的交叉区域, 第一区域为 $a^3\Pi^{\text{势阱一}}$ 态与 $1^3\Sigma^+$, $1^3\Delta$, $1^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$, $1^3\Sigma^-$ 和 $2^1\Sigma^+$ 态势能曲线分别在核间距 $R = 0.16934$, 0.17229, 0.17377, 0.17415, 0.17450 和 0.20430 nm 处交叉; 第二个区域为 $1^1\Pi^{\text{势阱一}}$ 态与 $1^3\Sigma^+$, $1^3\Delta$, $1^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$ 和 $1^3\Sigma^-$ 态势能曲线分别在核间距 $R = 0.13937$, 0.14366, 0.14650, 0.14668 和 0.14626 nm 处交叉; 第三个区域为 $2^1\Sigma^+$ 态分别与 $a^3\Pi^{\text{势阱二}}$ 和 $1^1\Pi^{\text{势阱二}}$ 态势能曲线在核间距 $R = 0.25602$, 0.17600 和 0.26776 nm 处交叉.

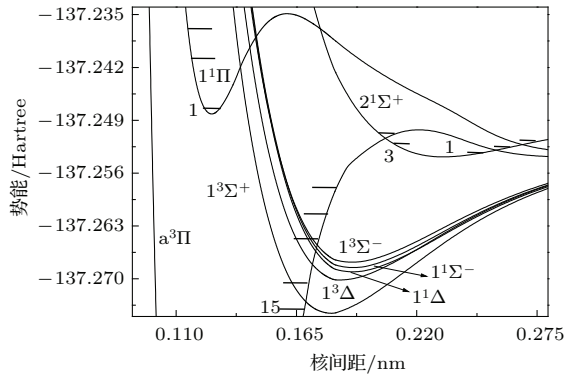


图4 CF^+ 离子势能曲线交叉区域的放大图及 $\text{a}^3\Pi$, $1^1\Pi$ 和 $2^1\Sigma^+$ 态所对应的振动能级

Fig. 4. An enlarged view of crossing regions for potential energy curves of CF^+ cation and corresponding vibrational levels of the $\text{a}^3\Pi$, $1^1\Pi$ and $2^1\Sigma^+$ states.

第一个曲线交叉区域为 $\text{a}^3\Pi^{\text{势阱-}}$ 态提供了6种可能的预解离通道: $\text{a}^3\Pi^{\text{势阱-}}(v' \geq 15) \rightarrow 1^3\Sigma^+$, $\text{a}^3\Pi^{\text{势阱-}}(v' \geq 16) \rightarrow 1^1, 3\Delta$ 和 $1^1, 3\Sigma^-$, $\text{a}^3\Pi^{\text{势阱-}}(v'_{\text{max}}) \rightarrow 2^1\Sigma^+$. 由于预解离通道 $\text{a}^3\Pi^{\text{势阱-}}(v' \geq 16) \rightarrow 1^1\Delta$, $\text{a}^3\Pi^{\text{势阱-}}(v' \geq 16) \rightarrow 1^1\Sigma^-$ 和 $\text{a}^3\Pi^{\text{势阱-}}(v'_{\text{max}}) \rightarrow 2^1\Sigma^+$ 涉及自旋多重度不同的激发态, 为此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2. 由表2可知, 在相应交叉点处, $(1^1\Delta-\text{a}^3\Pi^{\text{势阱-}})$, $(1^1\Sigma^--\text{a}^3\Pi^{\text{势阱-}})$ 和 $(2^1\Sigma^+-\text{a}^3\Pi^{\text{势阱-}})$ 的旋轨耦合矩阵元的绝对值分别为 53.36, 53.78 和 44.46 cm^{-1} . 因此, 旋轨耦合诱导 $\text{a}^3\Pi^{\text{势阱-}}$ 的预解离始于 $v' = 15$ 的振动能级. 当 $v' \geq 16$ 时, 由于 $1^3\Delta$, $1^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$ 和 $1^3\Sigma^-$ 态近距离混合的预解离通道被打开.

在第二个曲线交叉区域, $1^1\Pi^{\text{势阱-}}$ 与 $1^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$ 之间没有旋轨耦合作用, 但 $1^1\Pi^{\text{势阱-}}$ 态通过 $1^3\Sigma^+$, $1^3\Delta$ 和 $1^3\Sigma^-$ 态发生旋轨耦合预解离是可能的. 由表2可知, 在相应的交叉点处, $(1^3\Sigma^+-1^1\Pi^{\text{势阱-}})$, $(1^3\Delta-1^1\Pi^{\text{势阱-}})$ 和 $(1^3\Sigma^--1^1\Pi^{\text{势阱-}})$ 旋轨耦合矩阵元的绝对值分别为 49.88, 51.71 和 52.32 cm^{-1} . 所以三个通道 $1^1\Pi^{\text{势阱-}}(v' \geq 1) \rightarrow 1^3\Sigma^+$, $1^1\Pi^{\text{势阱-}}(v' \geq 2) \rightarrow 1^3\Delta$ 和 $1^3\Sigma^-$ 都能导致预解离的产生. 因此, 旋轨耦合诱导 $1^1\Pi^{\text{势阱-}}$ 的预解离始于 $v' = 1$ 的振动能级. 在第三个交叉区域, 仅 $2^1\Sigma^+$ 态与 $\text{a}^3\Pi^{\text{势阱二}}$ 有旋轨耦合作用, 在交叉点处, $(2^1\Sigma^+-\text{a}^3\Pi^{\text{势阱二}})$ 的旋轨耦合矩阵元的绝对值分别为 79.35 cm^{-1} . 这为 $2^1\Sigma^+$ 态提供一个强的预解离通道. 因此, 旋轨耦合诱导 $2^1\Sigma^+$ 态的预解离始于 $v' = 1$ 的振动能级.

表2 CF^+ 离子 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 2. The absolute values of spin-orbit matrix elements of CF^+ cation 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
$i\langle \text{a}^3\Pi_y, m_s = 0 L_x S_x 1^3\Sigma^+, m_s = 1 \rangle = (\text{a}^3\Pi-1^3\Sigma^+)$	52.66	0.16934
$i\langle \text{a}^3\Pi_x, m_s = 0 L_x S_x 1^3\Delta_y, m_s = 1 \rangle = (\text{a}^3\Pi-1^3\Delta)$	53.83	0.17229
$i\langle 1^1\Delta_y, m_s = 0 L_x S_x \text{a}^3\Pi_x, m_s = 1 \rangle = (1^1\Delta-\text{a}^3\Pi)$	53.36	0.17377
$i\langle 1^1\Sigma^-, m_s = 0 L_x S_x \text{a}^3\Pi_x, m_s = 1 \rangle = (1^1\Sigma^--\text{a}^3\Pi)$	53.78	0.17415
$i\langle \text{a}^3\Pi_x, m_s = 0 L_x S_x 1^3\Sigma^-, m_s = 1 \rangle = (\text{a}^3\Pi-1^3\Sigma^-)$	54.76	0.17450
$\langle 2^1\Sigma^+, m_s = 0 L_y S_y \text{a}^3\Pi_x, m_s = 1 \rangle = (2^1\Sigma^+-\text{a}^3\Pi)$	44.46	0.20430
$i\langle 1^3\Sigma^+, m_s = 1 L_x S_x 1^1\Pi_y, m_s = 0 \rangle = (1^3\Sigma^+-1^1\Pi)$	49.88	0.13937
$i\langle 1^3\Delta_y, m_s = 1 L_x S_x 1^1\Pi_x, m_s = 0 \rangle = (1^3\Delta-1^1\Pi)$	51.71	0.14366
$i\langle 1^3\Sigma^-, m_s = 1 L_x S_x 1^1\Pi_x, m_s = 0 \rangle = (1^3\Sigma^--1^1\Pi)$	52.32	0.14626
$\langle 2^1\Sigma^+, m_s = 0 L_y S_y 1^3\Pi_x, m_s = 1 \rangle = (2^1\Sigma^+-\text{a}^3\Pi)$	79.35	0.25602

3.4 23个 Ω 态的结果与分析

考虑旋轨耦合效应后, CF^+ 离子12个 Λ -S态将产生23个 Ω 态, 包含5个 $\Omega = 0^-$ 的态, 5个 $\Omega = 0^+$ 的态, 8个 $\Omega = 1$ 的态, 4个 $\Omega = 2$ 的

态和1个 $\Omega = 3$ 的态. 表3列入了23个 Ω 态离解极限处的相对能量. 由表3可知, 旋轨耦合效应使 CF^+ 离子第一离解极限 $\text{C}^+(^2\text{P})+\text{F}(^2\text{P})$ 分裂成 $\text{C}^+(^2\text{P}_{1/2})+\text{F}(^2\text{P}_{3/2})$, $\text{C}^+(^2\text{P}_{3/2})+\text{F}(^2\text{P}_{3/2})$, $\text{C}^+(^2\text{P}_{1/2})+\text{F}(^2\text{P}_{1/2})$ 和 $\text{C}^+(^2\text{P}_{3/2})+\text{F}(^2\text{P}_{1/2})$ 4条

渐近线. 其中 $C^+(^2P_{1/2})+F(^2P_{3/2})$ 的能量最低. 本文计算得到的 C^+ 离子 $^2P_{1/2}-^2P_{3/2}$ 和 F 原子 $^2P_{3/2}-^2P_{1/2}$ 的分裂值分别为 61.73 和 402.17 cm^{-1} , 它们分别与实验值 [39] 63.42 和 404.10 cm^{-1} 符合得很好. 图 5—图 8 给出了 23 个 Ω 态的势能曲线. 相应的束缚和准束缚 Ω 态的光谱常数和各自 R_e 处主要的 Λ -S 态权重列入表 4.

$X^1\Sigma^+$ 态势能曲线未与其他 Λ -S 态的势能曲线交叉, 考虑旋轨耦合效应后, 在束缚区域, $X^1\Sigma_0^+(XO^+)$ 主要来自于 $X^1\Sigma^+$ 态, 因此, XO^+ 的 R_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 与相应 $X^1\Sigma^+$ 态的几乎完全相同, 仅 D_e 降低了 0.0138 eV .

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 in the dissociation limits at the level of icMRCI + Q/CV+DK+56+SO.

原子态 ($C^+ + F$)	Ω	能级	
		本文计算	实验 [39]
$C^+(^2P_{1/2}) + F(^2P_{3/2})$	2, 1, 1, $0^+, 0^-$	0	0
$C^+(^2P_{3/2}) + F(^2P_{3/2})$	3, 2, 2, 1, 1, 1, $0^+, 0^+, 0^-, 0^-$	61.73	63.42
$C^+(^2P_{1/2}) + F(^2P_{1/2})$	1, $0^+, 0^-$	402.17	404.10
$C^+(^2P_{3/2}) + F(^2P_{1/2})$	2, 1, 1, $0^+, 0^-$	463.90	467.52

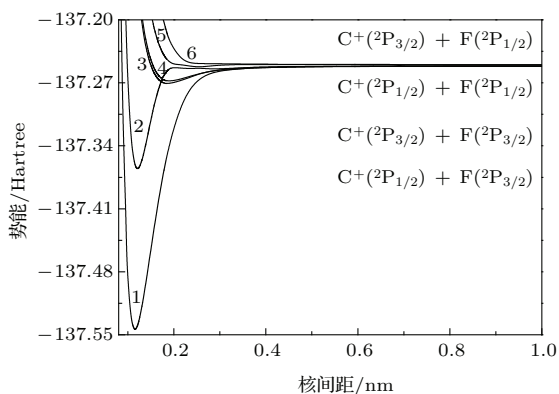


图 5 CF^+ 离子 6 个 Ω 态的势能曲线 1, XO^+ ; 2, (2) 0^+ ; 3, (1) 3; 4, (3) 0^+ ; 5, (4) 0^+ ; 6, (5) 0^+

Fig. 5. Potential energy curves of six Ω states of CF^+ cation. 1, XO^+ ; 2, (2) 0^+ ; 3, (1) 3; 4, (3) 0^+ ; 5, (4) 0^+ ; 6, (5) 0^+ .

由 3.3 节的讨论可知, $a^3\Pi$ 态与 $1^3\Sigma^+$, $1^3\Delta$, $1^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$, $1^3\Sigma^-$ 和 $2^1\Sigma^+$ 态的势能曲线在核间距 $R = 0.169\text{--}0.257 \text{ nm}$ 的范围内交叉, 由于具有相同对称性的 Ω 态之间存在避免交叉规则, 因此 $a^3\Pi$ 分裂出的 4 个 Ω 分量 ($0^-, 0^+, 1, 2$) 与 6 个 Λ -S

态分裂出的 10 个 Ω 分量 (2 个 0^- , 2 个 0^+ , 3 个 1, 2 个 2, 1 个 3) 间存在 10 个避免交叉点, 同理, $1^1\Pi$ 态

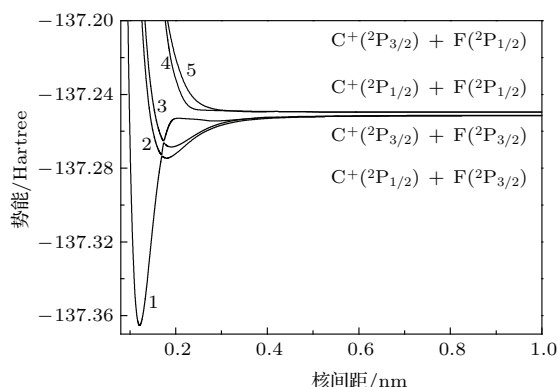


图 6 CF^+ 离子 5 个 Ω 态的势能曲线 1, (1) 0^- ; 2, (2) 0^- ; 3, (3) 0^- ; 4, (4) 0^- ; 5, (5) 0^-

Fig. 6. Potential energy curves of five Ω states of CF^+ cation. 1, (1) 0^- ; 2, (2) 0^- ; 3, (3) 0^- ; 4, (4) 0^- ; 5, (5) 0^- .

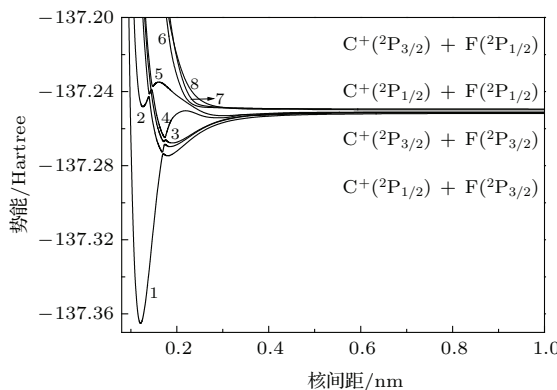


图 7 CF^+ 离子 8 个 Ω 态的势能曲线 1, (1) 1; 2, (2) 1; 3, (3) 1; 4, (4) 1; 5, (5) 1; 6, (6) 1; 7, (7) 1; 8, (8) 1

Fig. 7. Potential energy curves of eight Ω states of CF^+ cation. 1, (1) 1; 2, (2) 1; 3, (3) 1; 4, (4) 1; 5, (5) 1; 6, (6) 1; 7, (7) 1; 8, (8) 1.

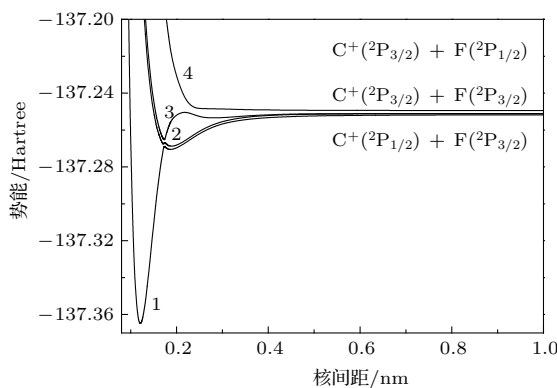


图 8 CF^+ 离子 4 个 Ω 态的势能曲线 1, (1) 2; 2, (2) 2; 3, (3) 2; 4, (4) 2

Fig. 8. Potential energy curves of four Ω states of CF^+ cation. 1, (1) 2; 2, (2) 2; 3, (3) 2; 4, (4) 2.

表4 icMRCI+Q/56+CV+DK+SO 理论水平上计算的产生于 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $1^3\Sigma^+$, $1^3\Delta$, $1^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$, $1^3\Sigma^-$, $2^1\Sigma^+$ 和 $1^1\Pi$ 态的 16 个 Ω 态的光谱常数

Table 4. Spectroscopic parameters of sixteen Ω states generated from the $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $1^3\Sigma^+$, $1^3\Delta$, $1^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$, $1^3\Sigma^-$, $2^1\Sigma^+$ and $1^1\Pi$ states of CF^+ 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/%
X0 ⁺	0	0.11557	1809.09	14.03	7.9628	$X^1\Sigma^+$ (100.00)
(1) 0 ⁻ 势阱 ⁻	39238.99	0.12096	1615.67	12.95	3.0985	$a^3\Pi$ (100.00)
(2) 0 ⁺ 势阱 ⁻	39239.43	0.12097	1615.90	13.02	3.0996	$a^3\Pi$ (100.00)
(1) 1 ⁺ 势阱 ⁻	39291.67	0.12098	1615.25	12.98	3.0861	$a^3\Pi$ (100.00)
(1) 2 ⁺ 势阱 ⁻	39344.34	0.12099	1614.90	13.03	3.0794	$a^3\Pi$ (100.00)
(1) 1 ⁺ 势阱 ^二	59157.41	0.18110	—	—	0.6235 ^b	$1^3\Sigma^+$ (99.19), $a^3\Pi$ (0.05), $1^3\Sigma^-$ (0.75), $1^1\Pi$ (0.01)
(1) 0 ⁻ 势阱 ^二	59163.56	0.18099	—	—	0.6283 ^b	$1^3\Sigma^+$ (99.44), $a^3\Pi$ (0.12), $1^1\Sigma^-$ (0.44)
(1) 2 ⁺ 势阱 ^二	60020.61	0.18849	—	—	0.5163 ^b	$1^3\Delta$ (78.16), $1^1\Delta$ (21.82), $a^3\Pi$ (0.02)
(2) 0 ⁺ 势阱 ^二	60581.36	0.19169	—	—	0.4538 ^b	$1^3\Sigma^-$ (99.84), $a^3\Pi$ (0.14), $2^1\Sigma^+$ (0.02)
(2) 0 ⁻ 势阱 ^一	59454.80	0.16896	—	—	0.1950 ^{ab}	$1^3\Sigma^+$ (95.54), $a^3\Pi$ (4.30), $1^1\Sigma^-$ (0.16)
(2) 0 ⁻ 势阱 ^二	60430.15	0.19194	360.721	6.3947	0.4716	$1^1\Sigma^-$ (98.94), $a^3\Pi$ (0.16), $1^3\Sigma^+$ (0.90)
(3) 0 ⁻ 势阱 ^一	61202.04	0.17345	1522.35	246.3	0.3822	$a^3\Pi$ (87.24), $1^3\Sigma^-$ (12.76)
(3) 0 ⁻ 势阱 ^二	63577.85	0.28284	133.699	16.78	0.0877	$a^3\Pi$ (99.79), $1^3\Delta$ (0.19), $2^3\Pi$ (0.02)
(2) 1 ⁺ 势阱 ^一	64953.52	0.12615	—	—	0.1690 ^b	$1^1\Pi$ (100.00)
(2) 1 ⁺ 势阱 ^二	59469.94	0.16885	—	—	0.5922 ^b	$a^3\Pi$ (96.89), $1^3\Sigma^+$ (1.84), $1^3\Delta$ (0.98), $1^3\Sigma^-$ (0.29)
(2) 1 ⁺ 势阱 ^三	60195.97	0.18748	—	—	0.5024 ^b	$1^3\Delta$ (100.00)
(1) $^3\Delta_3$	59996.90	0.18766	382.092	6.917	0.5268	$1^3\Delta$ (100.00)
(2) 2 ⁺ 势阱 ^一	60655.77	0.17121	—	—	0.4509 ^c	$1^3\Delta$ (99.75), $a^3\Pi$ (0.25)
(2) 2 ⁺ 势阱 ^二	60379.89	0.19091	—	—	0.4851 ^d	$1^1\Delta$ (75.40), $1^3\Delta$ (24.36), $a^3\Pi$ (0.24)
(3) 2 ⁺ 势阱 ^一	61140.58	0.17314	1592.08	283.4	0.4319	$1^1\Delta$ (62.76), $a^3\Pi$ (34.16), $1^3\Delta$ (3.08)
(3) 2 ⁺ 势阱 ^二	63803.47	0.27557	91.5632	4.137	0.0650	$a^3\Pi$ (98.09), $1^1\Sigma^-$ (0.11), $1^3\Sigma^+$ (0.04), $2^3\Sigma^+$ (1.76)
(3) 0 ⁺ 势阱 ^一	61276.00	0.17389	1466.14	229.2	0.3382	$1^3\Sigma^-$ (87.79), $a^3\Pi$ (11.15), $1^3\Delta$ (0.35), $1^3\Sigma^+$ (0.69), $1^1\Pi$ (0.02)
(3) 0 ⁺ 势阱 ^二	63641.72	0.23472	—	—	0.0797 ^b	$2^1\Sigma^+$ (95.14), $a^3\Pi$ (4.77), $1^3\Sigma^-$ (0.07), $2^3\Pi$ (0.02)
(3) 0 ⁺ 势阱 ^三	63581.36	0.28275	—	—	0.0872 ^d	$a^3\Pi$ (99.80), $1^3\Delta$ (0.18), $2^3\Pi$ (0.02)
(4) 0 ⁺ 势阱 ^一	64261.95	0.20523	—	—	0.0498 ^b	$2^1\Sigma^+$ (83.96), $a^3\Pi$ (15.96), $2^3\Pi$ (0.08)
(4) 0 ⁺ 势阱 ^二	63904.65	0.24865	469.106	162.5	0.0941	$a^3\Pi$ (81.57), $2^1\Sigma^+$ (18.28), $2^3\Pi$ (0.10), $1^3\Sigma^-$ (0.03), $X^1\Sigma^+$ (0.04)
(3) 1 ⁺ 势阱 ^一	66316.89	0.13980	—	—	0.0927 ^c	$1^1\Pi$ (98.70), $1^3\Sigma^-$ (0.11), $1^3\Delta$ (1.06), $1^3\Sigma^+$ (0.14)
(3) 1 ⁺ 势阱 ^二	60793.38	0.17156	—	—	0.4336 ^c	$1^3\Delta$ (89.97), $a^3\Pi$ (9.69), $1^3\Sigma^-$ (0.19), $1^3\Sigma^+$ (0.01), $1^1\Pi$ (0.02)
(3) 1 ⁺ 势阱 ^三	60601.77	0.19152	—	—	0.4574 ^b	$1^3\Sigma^-$ (98.07), $1^3\Sigma^+$ (1.82), $1^1\Pi$ (0.03), $a^3\Pi$ (0.07)
(4) 1 ⁺ 势阱 ^一	66844.73	0.14403	—	—	0.0243 ^c	$1^1\Pi$ (52.19), $1^3\Sigma^-$ (47.37), $1^3\Delta$ (0.43), $1^3\Sigma^+$ (0.02)
(4) 1 ⁺ 势阱 ^二	61279.07	0.17373	1492.23	245.4	0.4148 ^a	$1^3\Sigma^-$ (87.79), $a^3\Pi$ (11.15), $1^3\Sigma^+$ (0.69), $1^3\Delta$ (0.35), $1^1\Pi$ (0.02)
(4) 1 ⁺ 势阱 ^三	63641.94	0.30263	97.1878	2.444	0.0856	$a^3\Pi$ (64.18), $1^1\Pi$ (34.97), $1^3\Sigma^-$ (0.26), $1^3\Delta$ (0.40), $2^3\Sigma^+$ (0.05), $1^3\Sigma^+$ (0.11), $2^3\Pi$ (0.01), $2^1\Pi$ (0.01)
(5) 1 ⁺ 势阱 ^一	67315.06	0.14739	—	—	0.0718	$1^1\Pi$ (99.11), $1^3\Sigma^-$ (0.62), $1^3\Delta$ (0.24), $1^3\Sigma^+$ (0.04)
(5) 1 ⁺ 势阱 ^二	63895.65	0.29555	135.916	80.01	0.0582	$1^1\Pi$ (69.53), $a^3\Pi$ (27.72), $1^3\Sigma^-$ (0.02), $1^3\Delta$ (0.18), $2^3\Sigma^+$ (2.55)

a 为势阱的深度; b 仅包含一个振动能级; c 不包含任何振动能级; d 包含两个振动能级.

态分裂出的1个 $\Omega = 1$ 的态与 $1^3\Sigma^+$, $1^3\Delta$ 和 $1^3\Sigma^-$ 分裂出的 $\Omega = 1$ 的态之间存在3个避免交叉点, 并且在避免交叉点附近, Ω 态的 Λ -S成分有显著的变化并且将形成一些局域势阱, 所以, 这些 Ω 态的势能曲线的形状与相应的 Λ -S态的势能曲线的形状明显不同. 例如, (1) 0^- , (2) 0^+ , (1) 1, (1) 2, (2) 0^- , (3) 0^- , (2) 2, (3) 2, (4) 0^+ 和 (5) 1 这10个 Ω 态具有双势阱; 然而(3) 0^+ , (2) 1, (3) 1和(4) 1这4个 Ω 态具有3个势阱.

首先讨论10个双势阱 Ω 态. 对于(1) 0^- , (2) 0^+ , (1) 1和(1) 2这4个 Ω 态, 由于 $a^3\Pi^{\text{势阱一}}$ 态与6个 Λ -S态的交叉点远离 $a^3\Pi^{\text{势阱一}}$ 态的 R_e , 因此(1) 0^- 势阱一, (2) 0^+ 势阱一, (1) $1^{\text{势阱一}}$ 和(1) $2^{\text{势阱一}}$ 主要来自于 $a^3\Pi^{\text{势阱一}}$ 态, 由表1和表4知, 它们的 R_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 与相应的 $a^3\Pi^{\text{势阱一}}$ 态的差别很小, 它们的势阱深度(分别为: 20236.44, 21820.61, 20189.91和21117.41 cm^{-1})和 D_e 值都比 $a^3\Pi^{\text{势阱一}}$ 态的小, 并且它们之间的平衡旋轨耦合常数 A_e 值分别为0.44, 52.24和52.67 cm^{-1} ; 然而, (1) 0^- 势阱二和(1) $1^{\text{势阱二}}$ 态主要来自于 $1^3\Sigma^+$ 态, (2) 0^+ 势阱二主要来自于 $1^3\Sigma^-$ 态, (1) $2^{\text{势阱二}}$ 主要来自于 $1^3\Delta$ 态, 它们都仅包含一个振动能级(分别为: 203.51, 205.94, 174.46和180.79 cm^{-1}). 对于(2) 0^- 态, 其主要的 Λ -S成分从 $R = 0.16540$ nm处的 $1^3\Sigma^+$ (99.11%)变化到 $R = 0.17140$ nm处的 $a^3\Pi$ (98.81%)再变化到 $R = 0.19194$ nm处的 $1^1\Sigma^-$ (98.94%), 其中(2) 0^- 势阱一态的势阱深度为1572.76 cm^{-1} , 包含1个振动能级(893.70 cm^{-1}); (2) 0^- 势阱二的势阱深度为597.41 cm^{-1} , 包含2个振动能级(178.41和517.06 cm^{-1}). 对于(3) 0^- 态, (3) 0^- 势阱一态主要的 Λ -S成分从 $R = 0.17140$ nm处的 $1^1\Sigma^-$ (98.13%)变化到 $R = 0.17540$ nm处的 $a^3\Pi$ (93.65%), 其势阱深度为2790.84 cm^{-1} , 包含3个振动能级(701.88, 1790.93和2551.62 cm^{-1}); (3) 0^- 势阱二态主要来自 $a^3\Pi$ 态, 其势阱深度为415.03 cm^{-1} , 包含6个振动能级(62.78, 166.12, 244.81, 302.16, 355.33和405.76 cm^{-1}). 对于(2) 2 Ω 态, 其主要的 Λ -S成分从 $R = 0.17121$ nm处的 $1^3\Delta$ (99.75%)变化到 $R = 0.19091$ nm处的 $1^1\Delta$ (75.40%), (2) $2^{\text{势阱一}}$ 态势阱深度为268.20 cm^{-1} , 不包含任何振动能级; (2) $2^{\text{势阱二}}$ 态势阱深度为543.42 cm^{-1} , 包含2个振动能级(183.90和527.00 cm^{-1}). 对于(3) 2 Ω 态, 其主要的 Λ -S成分从 $R = 0.17314$ nm处的 $1^1\Delta$ (62.76%)变化到 $R = 0.27557$ nm处的 $a^3\Pi$ (98.09%), (3) $2^{\text{势阱一}}$ 态势阱深度为3483.72 cm^{-1} , 包含4个振动

能级(729.21, 1836.14, 2609.81和3199.11 cm^{-1}); (3) $2^{\text{势阱二}}$ 态势阱深度为524.11 cm^{-1} , 包含8个振动能级(46.62, 141.34, 230.15, 307.55, 372.61, 425.81, 467.62和498.29 cm^{-1}). 对于(4) 0^+ 态, 其主要的 Λ -S成分从 $R = 0.20523$ nm处的 $2^1\Sigma^+$ (83.96%)变化到 $R = 0.24865$ nm处的 $a^3\Pi$ (81.57%), (4) 0^+ 态势阱深度为351.38 cm^{-1} , 包含1个振动能级(302.42 cm^{-1}); (4) 0^+ 势阱二势阱深度为708.68 cm^{-1} , 包含4个振动能级(197.40, 431.90, 591.90和698.29 cm^{-1}). 对于(5) 1 Ω 态, 其主要的 Λ -S成分从 $R = 0.14540$ nm处的 $1^3\Sigma^-$ (52.45%)变化到 $R = 0.14739$ nm处的 $1^1\Pi$ (99.11%)再变化到 $R = 0.29555$ nm处的 $1^1\Pi$ (69.53%), (5) $1^{\text{势阱一}}$ 态的势阱深度为579.41 cm^{-1} , 不包含任何振动能级; (5) $1^{\text{势阱二}}$ 态的势阱深度为285.32 cm^{-1} , 包含6个振动能级(50.39, 89.63, 144.29, 182.24, 229.23和257.93 cm^{-1}).

下面讨论4个具有3个势阱的 Ω 态. 对于(3) 0^+ 态, 其主要的 Λ -S成分从 $R = 0.17389$ nm处的 $1^3\Sigma^-$ (87.79%)变化到 $R = 0.23472$ nm处的 $2^1\Sigma^+$ (95.14%)再变化到 $R = 0.28275$ nm处的 $a^3\Pi$ (99.80%), (3) 0^+ 势阱一态势阱深度为2727.41 cm^{-1} , 包含3个振动能级(677.82, 1739.10和2490.38 cm^{-1}); (3) 0^+ 势阱二势阱深度为108.86 cm^{-1} , 包含1个振动能级(81.00 cm^{-1}); (3) 0^+ 势阱三势阱深度为169.21 cm^{-1} , 包含2个振动能级(59.88和163.42 cm^{-1}). 对于(2) 1 Ω 态, 其主要的 Λ -S成分从 $R = 0.12615$ nm处的 $1^1\Pi$ (100.00%)变化到 $R = 0.16885$ nm处的 $a^3\Pi$ (96.89%)再变化到 $R = 0.18748$ nm处的 $1^3\Delta$ (100.00%), (2) $1^{\text{势阱一}}$, (2) $1^{\text{势阱二}}$ 和(2) $1^{\text{势阱三}}$ 的势阱深度分别为1363.38, 1115.37和389.35 cm^{-1} , 都只包含1个振动能级, 分别为543.93, 806.26和185.80 cm^{-1} . 对于(3) 1 Ω 态, 其主要的 Λ -S成分从 $R = 0.13980$ nm处的 $1^1\Pi$ (98.70%)变化到 $R = 0.17156$ nm处的 $1^3\Delta$ (89.97%)再变化到 $R = 0.19152$ nm处的 $1^3\Sigma^-$ (98.07%), (3) $1^{\text{势阱一}}$ 和(3) $1^{\text{势阱二}}$ 态的势阱深度分别为747.97和290.80, 不包含任何振动能级, (3) $1^{\text{势阱三}}$ 的势阱深度为482.41 cm^{-1} , 包含1个振动能级(175.66 cm^{-1}). 对于(4) 1 Ω 态, 其主要的 Λ -S成分从 $R = 0.14403$ nm处的 $1^1\Pi$ (52.19%)变化到 $R = 0.17373$ nm处的 $1^3\Sigma^-$ (87.79%)再变化到 $R = 0.30263$ nm处的 $a^3\Pi$ (64.18%), (4) $1^{\text{势阱一}}$ 态的势阱深度为195.99 cm^{-1} , 不包含任何振动能级, (4) $1^{\text{势阱二}}$ 态的势阱深度为3345.23 cm^{-1} , 包含4个振

动能级 (687.21, 1752.37, 2503.32 和 3073.16 cm^{-1}), (4) $1^{\text{势阱三}}$ 的势阱深度为 690.47 cm^{-1} , 包含 9 个振动能级 (49.54, 160.45, 300.68, 426.84, 498.94, 565.28, 612.53, 649.27 和 675.82 cm^{-1}).

$1^3\Delta$ Λ -S 态分裂出的 (1) $^3\Delta_3$ Ω 成分, 即 (1) 3 Ω 态. 由于与其他 Ω 态之间不存在避免交叉现象, 因此 (1) 3 Ω 态的势能曲线与 $1^3\Delta$ Λ -S 态的势能曲线的形状相同. 由表 1 和表 4 可知, 其 T_e , D_e 和 $\omega_e x_e$ 比相应的 $1^3\Delta$ Λ -S 态分别降低了 102.94 cm^{-1} , 0.0014 eV 和 1.974 cm^{-1} ; 然而 R_e 和 ω_e 比相应的 $1^3\Delta$ Λ -S 态分别增大了 0.00010 nm 和 0.722 cm^{-1} .

3 个排斥的 Λ -S 态 ($2^3\Pi$, $2^1\Pi$ 和 $2^3\Sigma^+$) 分裂出的 $2^3\Pi_0^-$ [(4) 0^-], $2^3\Pi_0^+$ [(5) 0^+], $2^3\Pi_1$ [(6) 1], $2^3\Pi_2$ [(4) 2], $2^1\Pi_1$ [(7) 1], $2^3\Sigma_1^+$ [(8) 1] 和 $2^3\Sigma_0^+$ [(5) 0^-] 7 个 Ω 态仍然是排斥态.

3.5 跃迁特性

在旋轨耦合的计算中, 我们还得到 (2) 0^+ 势阱一, (1) $1^{\text{势阱一}}$ 和 (2) $1^{\text{势阱一}}$ Ω 态到 $X0^+$ Ω 态跃迁的跃迁偶极距 (TDMs), 并把两个自旋禁戒的三重态-单重态跃迁 [(2) $0^+ - X0^+$ 和 (1) $1^{\text{势阱一}} - X0^+$] 以及一个自旋允许的单重态-单重态跃迁 [(2) $1^{\text{势阱一}} - X0^+$] 的 TDMs 曲线分别在图 9 和图 10 中给出. 由这两图可以看出, 在 Franck-Condon 区域, 自旋允许的单重态-单重态跃迁的 TDMs 至少比自旋禁戒的三重态-单重态跃迁的 TDMs 大两个数量级, 另外, (2) 0^+ 势阱一- $X0^+$ 和 (2) $1^{\text{势阱一}}$ - $X0^+$ 跃迁的 TDMs 的变化比 (1) $1^{\text{势阱一}}$ - $X0^+$ 的变化明显.

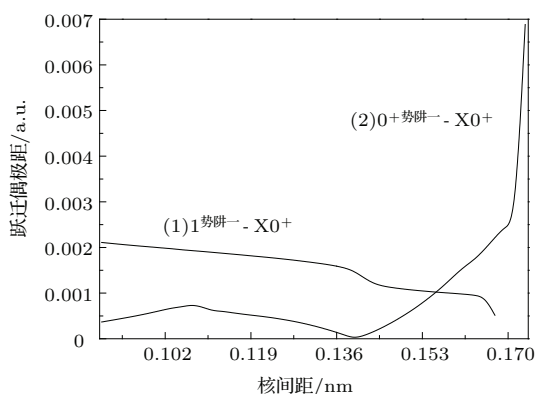


图 9 CF^+ 离子 (2) 0^+ 势阱一- $X0^+$ 和 (1) $1^{\text{势阱一}}$ - $X0^+$ 的跃迁偶极距曲线

Fig. 9. Transition dipole moment curves of the (2) 0^+ 1st well- $X0^+$ and (1) $1^{\text{1st well}} - X0^+$ transitions of CF^+ cation.

基于 icMRCI+ Q /CV+DK+56 计算的 (2) 0^+ 势阱一, (1) $1^{\text{势阱一}}$, (2) $1^{\text{势阱一}}$ 和 $X0^+$ 态的势能曲线以及 icMRCI/CVTZ 计算获得的 (2) 0^+ 势阱一- $X0^+$, (1) $1^{\text{势阱一}} - X0^+$ 和 (2) $1^{\text{势阱一}} - X0^+$ 的 TDMs, 利用 LEVEL 8.0 程序获得了 (2) 0^+ 势阱一- $X0^+$, (1) $1^{\text{势阱一}} - X0^+$ 和 (2) $1^{\text{势阱一}} - X0^+$ 跃迁的 $q_{v',v''}$, 并在表 5 中列入了 (2) 0^+ 势阱一 ($v' = 0-5$), (1) $1^{\text{势阱一}}$ ($v' = 0-5$) 和 (2) $1^{\text{势阱一}}$ ($v' = 0$) 到 $X0^+$ ($v'' = 0-10$) 对应的 $q_{v',v''}$. 由于 (2) 0^+ 势阱一和 (1) $1^{\text{势阱一}}$ 与 $X0^+$ 的 R_e 差别非常小 (分别为 0.00540 和 0.00541 nm), 由 Franck-Condon 原理知, $0 \leftarrow 0$ 跃迁的概率最大. 由表 5 可知, (2) 0^+ 势阱一- $X0^+$ 和 (1) $1^{\text{势阱一}} - X0^+$ 跃迁的 $q_{v',v''}$ 的最大值分别为 $q_{0,0} = 0.5745$ 和 $q_{0,0} = 0.5738$, 并且随 v' 或 v'' 的变化, $q_{v',v''}$ 的变化趋势没有规律性. 由于 (2) $1^{\text{势阱一}}$ 和 $X0^+$ 的 R_e 差别相对较大 (0.01058 nm), 因此, (2) $1^{\text{势阱一}} - X0^+$ 跃迁的 $q_{v',v''}$ 的最大值 ($q_{0,1} = 0.2750$) 明显的小于 (2) 0^+ 势阱一- $X0^+$ 和 (1) $1^{\text{势阱一}} - X0^+$ 跃迁的 $q_{v',v''}$ 的最大值.

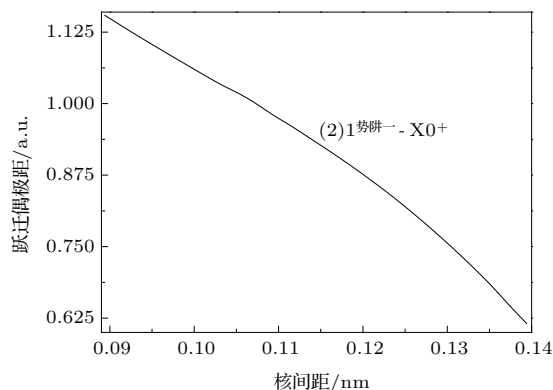


图 10 CF^+ 离子 (2) $1^{\text{势阱一}}$ - $X0^+$ 的跃迁偶极距曲线

Fig. 10. Transition dipole moment curves of the (2) $1^{\text{1st well}} - X0^+$ transitions of CF^+ cation.

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辐射寿命 ($\tau_{v'}$). 对于给定振动能级 v' 的 $\tau_{v'}$ 可以通过下面的公式获得:

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

表5 (2) 0⁺ 势阱⁻-X0⁺, (1) 1^{势阱⁻}-X0⁺ 和 (2) 1^{势阱⁻}-X0⁺ 跃迁的 $q_{v',v''}$
 Table 5. $q_{v',v''}$ values for the (2) 0⁺ 1st well-X0⁺, (1) 1st well-X0⁺ and (2) 1st well-X0⁺ transition.

	$v'' = 0$	$v'' = 1$	$v'' = 2$	$v'' = 3$	$v'' = 4$	$v'' = 5$	$v'' = 6$	$v'' = 7$	$v'' = 8$	$v'' = 9$	$v'' = 10$
(2) 0 ⁺ 势阱 ⁻ -X0 ⁺											
$v' = 0$	0.5745	0.3414	0.0761	0.0077	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$v' = 1$	0.2918	0.1134	0.3938	0.1726	0.0266	0.0017	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$v' = 2$	0.0970	0.2684	0.0006	0.3177	0.2533	0.0576	0.0052	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000
$v' = 3$	0.0271	0.1680	0.1540	0.0361	0.1971	0.3076	0.0978	0.0117	0.0006	0.0000	0.0000
$v' = 4$	0.0070	0.0711	0.1811	0.0542	0.1044	0.0898	0.3233	0.1448	0.0225	0.0016	0.0000
$v' = 5$	0.0018	0.0253	0.1103	0.1450	0.0055	0.1518	0.0227	0.3006	0.1943	0.0389	0.0036
(1) 1 ^{势阱⁻} -X0 ⁺											
$v' = 0$	0.5738	0.3417	0.0764	0.0077	0.0004	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$v' = 1$	0.2921	0.1126	0.3935	0.1731	0.0268	0.0018	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$v' = 2$	0.0973	0.2681	0.0006	0.3167	0.2538	0.0581	0.0052	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000
$v' = 3$	0.0273	0.1683	0.1533	0.0366	0.1958	0.3078	0.0985	0.0118	0.0007	0.0000	0.0000
$v' = 4$	0.0071	0.0713	0.1811	0.0536	0.1050	0.0886	0.3231	0.1456	0.0228	0.0017	0.0000
$v' = 5$	0.0018	0.0255	0.1106	0.1447	0.0052	0.1522	0.0220	0.2996	0.1951	0.0394	0.0037
(2) 1 ^{势阱⁻} -X0 ⁺											
$v' = 0$	0.1378	0.2750	0.2692	0.1763	0.0868	0.0359	0.0129	0.0042	0.0013	0.0004	0.0001

其中, v' 和 v'' 分别为较高电子态和较低电子态的振动量子数; h 为普朗克常数; a_0 为玻尔半径; 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跃迁偶极矩的平均值, 即平均跃迁偶极距; 本文计算得到的 (2) 0⁺ 势阱⁻ ($v' = 0-5$), (1) 1^{势阱⁻} ($v' = 0-5$) 和 (2) 1^{势阱⁻} ($v' = 0$) 到 X0⁺ 态跃迁的 \overline{TDM} 分别为: 0.000986, 0.001561 和 0.934646 a.u.; $\Delta E_{v',v''}$ 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 (2) 0⁺ 势阱⁻ ($v' = 0-5$), (1) 1^{势阱⁻} ($v' = 0-5$) 和 (2) 1^{势阱⁻} ($v' = 0$) 到 X0⁺ 态

跃迁的 $\tau_{v'}$, 列于表 6.

由表 6 可知, (2) 0⁺ 势阱⁻ ($v' = 0-5$), (1) 1^{势阱⁻} ($v' = 0-5$) 和 (2) 1^{势阱⁻} ($v' = 0$) 到 X0⁺ 态跃迁的 $\tau_{v'}$ 分别以 ms, ms 和 ns 为单位. 如表 6 所列, 本文计算的 (2) 0⁺ ($v' = 0-5$) 和 (1) 1^{势阱⁻} ($v' = 0-5$) 到 X0⁺ 态跃迁的 $\tau_{v'}$ 依赖于振动能级, 随着 v' 的增大, $\tau_{v'}$ 增大. CF⁺ 和 SiF⁺ 这两个离子有相似的结构. SiF⁺ 离子与此相对应的两个 Ω 态 ($A^3\Pi_{0+}$ 和 $B^3\Pi_1$) 到 $X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁的 $\tau_{v'}$ 有与此类似变化规律^[40].

表6 CF⁺ 离子 (2) 0⁺ 势阱⁻ ($v' = 0-5$), (1) 1^{势阱⁻} ($v' = 0-5$) 和 (2) 1^{势阱⁻} ($v' = 0$) 到 X0⁺ 态跃迁的 $\tau_{v'}$
 Table 6. $\tau_{v'}$ values of the transitions from the (2) 0⁺ 1st well ($v' = 0-5$), (1) 1st well ($v' = 0-5$) and (2) 1st well ($v' = 0$) excited Ω states to the X0⁺ state for CF⁺ cation.

跃迁	$\tau_{v'}$					
	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$	$v' = 5$
(2) 0 ⁺ 势阱 ⁻ -X0 ⁺ /ms	9.10	9.18	9.28	9.45	9.49	9.61
(1) 1 ^{势阱⁻} -X0 ⁺ /ms	3.62	3.65	3.69	3.73	3.77	3.82
(2) 1 ^{势阱⁻} -X0 ⁺ /ns	2.47					

4 结 论

本文利用 icMRCI+Q 方法在 0.085—1.055 nm 的核间距内计算了 CF 自由基 X²Π 态以及它电离所产生的 CF⁺ 离子 12 个 Λ-S 态的势能曲线, 并在计算中首次纳入旋轨耦合效应获得 CF⁺ 离子 12 个 Λ-S 态所产生的 23 个 Ω 态的势能曲线. 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. 并对所有的势能曲线进行了核价相关、标量相对论修正以及外推至完全基组极限. 基于得到的势能曲线, 分别获得了 CF 自由基 X²Π 态的 VIPs 和 AIPs, CF⁺ 离子束缚和准束缚的 9 个 Λ-S 态和 16 个 Ω 态的光谱常数, 并且 CF⁺(X¹Σ⁺) ← CF(X²Π), CF⁺(a³Π^{势阱一}) ← CF(X²Π) 的 VIP 和 AIP 以及 X¹Σ⁺, a³Π^{势阱一} Λ-S 态的光谱常数与已有的实验结果非常符合. 这表明了首次报道的 CF 的 X²Π 态到 CF⁺ 离子 2¹Σ⁺, 1³Σ⁺, 1^{1,3}Σ⁻ 和 1^{1,3}Δ 这 6 个浅势阱态的电离势、CF⁺ 离子 a³Π^{势阱二}, 1³Σ⁺, 1³Δ, 1¹Δ, 1¹Σ⁻, 1³Σ⁻, 2¹Σ⁺ 和 1¹Π Λ-S 态以及 X0⁺, (1) 0⁻, (2) 0⁺, (1) 1, (1) 2, (2) 0⁻, (1) 3, (2) 2, (3) 2, (3) 0⁻, (3) 0⁺, (4) 0⁺, (2) 1, (3) 1, (4) 1 和 (5) 1 Ω 态的光谱常数也应是可靠的. 计算结果表明 a³Π, 1¹Π 态与其他激发电子态的势能曲线进行交叉, 借助于计算的旋轨耦合矩阵元, 分析了 a³Π^{势阱一}, 1¹Π^{势阱一} 和 2¹Σ⁺ 态的预解离机理: 旋轨耦合效应诱导 a³Π^{势阱一}, 1¹Π^{势阱一} 和 2¹Σ⁺ 态预解离的产生, 其预解离分别开始于 v' = 15, v' = 1 和 v' = 1 的振动能级. 计算了 23 个 Ω 态的离解极限处的相对能量, 并且与实验结果十分吻合. 最后, 计算了 (2) 0⁺ 势阱一 (v' = 0—5), (1) 1^{势阱一} (v' = 0—5) 和 (2) 1^{势阱一} (v' = 0) 到 X0⁺ 态跃迁的 q_{v',v''} 和 τ_{v'}. 我们期望本文的研究结果能激起实验物理学家对 CF⁺ 离子旋轨耦合效应、预解离机理和跃迁特性研究的兴趣.

参考文献

- [1] Neufeld D A, Schilke P, Menten K M, Wolfire M G, Black J H, Schuller F, Müller H S P, Thorwirth S, Güsten R, Philipp S 2006 *Astron. Astrophys.* **454** L37
- [2] Guzmán V, Pety J, Gratier P, Goicoechea J R, Gerin M, Roueff E, Teyssier D 2012 *Astron. Astrophys.* **543** L1
- [3] Faber K T, Malloy K J 1992 *The Mechanical Properties of Semiconductors. Semiconductors and Semimetals* (Vol. 37) (Boston: Academic Press) pp79–142

- [4] Walter T A, Lifshitz C, Chupka W A, Berkowitz J 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 3531
- [5] Carroll D K, Grennan T P 1970 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **3** 865
- [6] Hildenbrand D L 1975 *Chem. Phys. Lett.* **32** 523
- [7] Hepburn J W, Trevor D J, Pollard J E, Shirley D A, Lee Y T 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 4287
- [8] Dyke J M, Lewis A E, Morris A 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 1382
- [9] Kawaguchi K, Hirota E 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 1437
- [10] Gruebele M, Polak M, Saykally R J 1986 *Chem. Phys. Lett.* **125** 165
- [11] Reid C J 1996 *Chem. Phys.* **210** 501
- [12] Dyke J M, Hooper N, Morris A 2001 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **119** 49
- [13] O'Hare P A G, Wahl A C 1971 *J. Chem. Phys.* **5** 666
- [14] Hall J A, Richards W G 1972 *Mol. Phys.* **23** 331
- [15] White W P, Pitzer R M, Mathews C W, Dunning T H 1979 *J. Mol. Spectrosc.* **75** 318
- [16] Botschwina P 1986 *J. Mol. Spectrosc.* **120** 23
- [17] Peterson K A, Woods R C 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 4409
- [18] Peterson K A, Woods R C, Rosmus P, Werner H J 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 1889
- [19] Ricca A 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 1876
- [20] Petsalakis I D 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 10730
- [21] Petsalakis I D, Theodorakopoulos G 2000 *Chem. Phys.* **254** 181
- [22] Petsalakis I D, Theodorakopoulos G 2011 *Chem. Phys. Lett.* **508** 17
- [23] Inostroza N, Letelier J R, Senent M L, Fuentealba P 2008 *Spectrochim. Acta Part A* **71** 798
- [24] Wu Y J, Chen H F, Chou S L, Lin M Y, Cheng B M 2010 *Chem. Phys. Lett.* **497** 12
- [25] Sandoval L, Amero J M, Vazquez G J, Palma A 2014 *J. Mol. Model.* **20** 2300
- [26] 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
- [27] Li R, Zhang X M, Jin M X, Xu H F, Yan B 2014 *Chin. Phys. B* **23** 053101
- [28] Xing W, Liu H, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 153101 (in Chinese) [邢伟, 刘慧, 施德恒, 孙金峰, 朱遵略 2015 物理学报 **64** 153101]
- [29] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schütz M, Celani P, Korona T, Mitrushenkov A, Rauhut G, Adler T B, Amos R D, Bernhardsson A, Berning A, Cooper D L, Deegan M J O, Dobbyn A J, Eckert F, Goll E, Hampel C, Hetzer G, Hrenar T, Knizia G, Köppl C, Liu Y, Lloyd A W, Mata R A, May A J, McNicholas S J, Meyer W, Mura M E, Nicklass A, Palmieri P, Pflüger K, Pitzer R, Reiher M, Schumann U, Stoll H, Stone A J, Tarroni R, Thorsteinsson T, Wang M, Wolf A 2010 *MOLPRO: a package of ab initio programs*, <http://www.molpro.net>
- [30] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [31] Richartz A, Buenker R J 1978 *Chem. Phys.* **28** 305
- [32] Wilson A K, van Mourik T, Dunning T H 1996 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **388** 339
- [33] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007

- [34] Woon D E, Dunning T H 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 4572
 [35] Reiher M, Wolf A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2037
 [36] Wolf A, Reiher M, Hess B A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9215
 [37] Truhlar D G 1998 *Chem. Phys. Lett.* **294** 45
 [38] 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)
 [39] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels* (Vol. 1) (Washington, DC: National Bureau of Standard) pp 24–60
 [40] Liu K, Bian W S 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 256

icMRCI+Q study on spectroscopic properties of twelve Λ -S states and twenty-three Ω states of the CF^+ cation*

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

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

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

(Received 30 August 2015; revised manuscript received 13 October 2015)

Abstract

The potential energy curves of twenty-three Ω states generated from the twelve Λ -S states ($X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $1^3\Sigma^+$, $1^3\Delta$, $1^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$, $1^3\Sigma^-$, $2^1\Sigma^+$, $1^1\Pi$, $2^3\Pi$, $2^1\Pi$ and $2^3\Sigma^+$) correlating with the first dissociation channel C^+ (2^2P_u) + F (2^2P_u) of the CF^+ cation are obtained by using the internally contracted multireference configuration interaction approach with the Davidson modification (icMRCI+Q) on the basis of the correlation-consistent aug-cc-pV5Z and aug-cc-pV6Z basis sets for the first time. 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 nine Λ -S and sixteen Ω states of the CF^+ cation are obtained. And the spectroscopic parameters of $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi^{1\text{st well}}$ Λ -S states which are in very good agreement with experimental results are achieved. Furthermore, the vertical and adiabatic ionization potentials of ionization from the $X^2\Pi$ state of CF radical to the bound and quasibound nine Λ -S states of the CF^+ cation are calculated, and the vertical and adiabatic ionization potentials of the $\text{CF}^+(X^1\Sigma^+) \leftarrow \text{CF}(X^2\Pi)$ and $\text{CF}^+(a^3\Pi^{1\text{st well}}) \leftarrow \text{CF}(X^2\Pi)$ ionizations are also in good agreement with the corresponding experimental values. Various curve crossings of Λ -S states are revealed, and with the help of our computed spin-orbit coupling matrix elements, the predissociation mechanisms of the $a^3\Pi^{1\text{st well}}$, $1^1\Pi^{1\text{st well}}$ and $2^1\Sigma^+$ states are analyzed for the first time. The spin-orbit-induced predissociations for the $a^3\Pi^{1\text{st well}}$, $1^1\Pi^{1\text{st well}}$ and $2^1\Sigma^+$ Λ -S states could happen, and the predissociations of the $a^3\Pi^{1\text{st well}}$, $1^1\Pi^{1\text{st well}}$ and $2^1\Sigma^+$ Λ -S states start around the vibrational levels $v' = 15$, $v' = 1$ and $v' = 1$, respectively. Relative energies of the twenty-three Ω states in the dissociation limits are given, and our calculations match the experimental results very well. Finally, the Franck-Condon factors and radiative lifetimes of transitions from (2) $0^+ 1^{\text{st well}}$ ($v' = 0-5$), (1) $1^{\text{st well}}$ ($v' = 0-5$) and (2) $1^{\text{st well}}$ ($v' = 0$) to $X^0^+\Omega$ states are predicted for the future laboratory research.

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

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

DOI: 10.7498/aps.65.033102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61275132 11274097), the Program for Science and Technology of Henan Province, China (Grant No. 142300410201), the Key Program for Scientific Research of the Higher Education Institutions of Henan Province, China (Grant No. 14B140024).

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