

CH₃I²⁺ 的二体、三体解离过程的理论研究

孙启响 闫冰

Computational study of two-body and three-body dissociation of CH₃I²⁺

Sun Qi-Xiang Yan Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 093101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.093101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.093101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铯原子 7S_{1/2} 态磁偶极超精细常数的测量

Measurement of the magnetic dipole hyperfine constant A_{hfs} of cesium 7S_{1/2} state

物理学报.2016, 65(7): 073103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073103>

GeS 分子基态和低激发态的势能曲线与光谱性质

Potential energy curves and spectroscopic properties of GeS molecules: in ground states and low-lying excited states

物理学报.2016, 65(6): 063102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.063102>

一氟化碳电子态的光谱性质和预解离机理的理论研究

Theoretical study on spectroscopic properties and predissociation mechanisms of the electronic states of carbon monofluoride

物理学报.2015, 64(15): 153101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.153101>

SnO 分子的 X¹Σ⁺, a³Π 和 A¹Π 态的势能曲线与光谱性质

Potential energy curves and spectroscopic properties of SnO (X¹Σ⁺, a³Π and A¹Π) molecule

物理学报.2014, 63(8): 083102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.083102>

AIC 分子 X⁴Σ⁻ 和 B⁴Σ⁻ 电子态的光谱性质

Spectroscopic properties of AIC (X⁴Σ⁻, B⁴Σ⁻) molecule

物理学报.2013, 62(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.113101>

CH₃I²⁺ 的二体、三体解离过程的理论研究*孙启响¹⁾²⁾ 闫冰^{2)†}

1)(吉林农业大学信息技术学院, 长春 130118)

2)(吉林省应用原子分子光谱重点实验室(吉林大学), 吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

(2016年10月31日收到; 2017年2月1日收到修改稿)

采用密度泛函和耦合簇理论从过渡态的观点对CH₃I²⁺离子的解离过程进行了计算和分析. 优化得到了CH₃I, CH₃I⁺和CH₃I²⁺的稳定结构及解离过渡态的几何构型并给出了相应能量, 计算的第一、二电离能与实验结果符合. 基于母体离子、过渡态和解离碎片的几何结构和能量, 对CH₃I²⁺的两体解离过程和三体解离过程进行了详细分析和讨论. 给出了二体、三体解离的可能解离通道, 并分析了实验上观测到的解离碎片离子的产生机制. 计算结果表明, 三重和单重绝热势能面上的一些解离过程表现出明显的差异.

关键词: 密度泛函理论, 过渡态, 二体/三体解离, CH₃I²⁺

PACS: 31.15.aj, 31.15.E-, 31.50.-x

DOI: 10.7498/aps.66.093101

1 引言

碘化学激光器是一种新型高能化学激光器, 有着激光波长更短、效率更高、光束质量较好、储能高、装置更安全简便等优点, 广泛应用于工业和军事领域. 碘代烷烃解离产生第一激发态的碘原子可用作碘激光的工作物质. 碘原子基态I(²P_{3/2})和第一激发态I*(²P_{1/2})间的磁偶极跃迁产生波长为1.315 μm的激光, 已用于石英光纤的高效传输^[1]. 而碘甲烷CH₃I作为基础化学反应的典型分子, 其电离解离过程一直是人们研究的热点^[2-36].

在实验方面, 近年的研究主要集中在CH₃I在强激光场中的电离解离过程. 2001年, Lehr等^[15]用强度为10¹⁶ W·cm⁻², 50 fs激光脉冲作用于CH₃I分子上, 观测到了母体离子CH₃I⁺和CH₃I²⁺及解离碎片I的1—7价的阳离子, CH_n⁺(n ≤ 3), H⁺, C^{p+}(p ≤ 4)等产物. Lochter等^[31]通过对碘甲烷分子的光致解离光谱测定得知CH₃⁺, I⁺, CH₂I⁺等产物集中出现在12.2—12.7 eV的光子能量区间内, 并指出这三种离子是由基态X²E的解离和Ry-

dberg态的自电离解离产生的. 355 nm激光作用于CH₃I分子, 在飞行时间质谱中发现了信号较强的H⁺, CH₃⁺和I⁺, 同时也观测到信号较弱的C⁺, CH⁺, CH₂⁺和CH₃I⁺产物^[32]. 可见, 实验上观测到了稳定的一价母体离子CH₃I⁺和二价离子CH₃I²⁺, 也观测到了其他各种碎片离子, 包括I⁺, CH₃⁺以及其他碳氢碎片离子. 因此, 给出实验中观测到的各种碘甲烷碎片离子的电离解离通道是当前理论计算研究的一个重要任务.

在理论计算方面, 针对CH₃I分子的电子结构和电离解离的研究已有诸多报道^[29-36]. Alekseyev等^[35]率先研究了包含自旋-轨道耦合效应的CH₃I分子沿C—I键解离的基态和激发态的势能曲线. 对于中性分子, 前人的研究主要集中在C—I解离势能曲线交叉和各激发态对吸收光谱的贡献^[2,34,35]. Adjeddine等^[36]采用组态相互作用方法研究了CH₃I⁺离子电子基态和激发态, 计算了与CH₃⁺(¹A')+I(²P)和CH₃(²A'')+I⁺(³P, ¹D, ¹S)四个解离限对应的18个电子态的势能曲线, 并获得了束缚态的解离能和几何结构信息.

* 国家自然科学基金(批准号:11574114)、吉林省自然科学基金(批准号:20150101003JC)和吉林农业大学科研启动基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn

综上所述, CH_3I^{q+} ($q = 0, 1, 2$) 体系的解离动力学已引起广泛的实验和理论研究兴趣, 但主要集中在中性和一价离子, 而对于实验上观测到的二价 CH_3I^{2+} 离子的解离/电离的理论研究较少. 本文基于过渡态的观点对于 CH_3I^{2+} 离子的二体、三体解离进行了理论研究, 计算结果可进一步加深对激光场中 CH_3I 的电离解离实验的理解.

2 计算方法

基于密度泛函与耦合簇理论对 CH_3I^{2+} 的解离程进行了理论计算与分析. C, H 两原子采用 aug-cc-pVTZ 基组 [37], 为了克服多电子数目给计算带来的困难, 我们采用了引入赝势基组的冻结芯近似处理方法, I 原子采用赝势 ECP46 MWB [38] 及相应的 AVTZ [39] (15s11p4d2f)/[4s4p3d2f] 收缩基组来描述价电子. 在 C_s 分子对称性下优化得到了 CH_3I 分子及其离子 CH_3I^+ , CH_3I^{2+} 的几何结构, 以及 CH_3I^{2+} 的各种异构体及过渡态; 对于二价离子 CH_3I^{2+} , 计算研究了最低的单重态 ($^1\text{A}'$) 和三重态 ($^3\text{A}''$), 以得到在两个电子态绝热势能面上的解离信息. 首先, 我们采用密度泛函理论 (DFT) 在 B3LYP/6-311G(d, p) 水平上优化得到解离过程中的所涉及的异构体及过渡态的几何结构, 并在相同水平上计算了谐振频率, 获得各结构相应的零点振动能 (ZPE) 修正; 旋轨耦合相对论修正能量 (E_{soc}) 是基于优化的几何结构, 采用包含自旋-轨道耦合赝势的基组计算得到的. 优化得到的同分异构体的振动频率都为正, 而过渡态结构至少有一个虚频. 为准确考虑电子相关效应, 我们在 DFT 优化的几何结构基础上, 采用耦合簇理论 CCSD(T) 和相同的基组计算了 CH_3I^{2+} 的异构体及过渡态结构的单点能. 最后, 对 CH_3I^{2+} 的二体、三体解离动力学过程中涉及碎片进行了相同水平的计算.

3 结果与讨论

3.1 几何结构计算

我们采用 DFT-B3LYP/6-311G(d, p) 方法计算了中性和一价 CH_3I 体系的几何结构以及二价离子 CH_3I^{2+} 的二体和三体解离过程可能包含的异构体、过渡态和解离碎片的结构. 中性碘甲烷分子的对称性为 C_{3v} , 为了避免其离子可能的

对称性降低, CH_3I^{q+} 体系的电子结构计算是在 C_{3v} 的阿贝尔子群 C_s 或 C_1 下进行的, 计算获得的几何构型如图 1 所示. 表 1 列出了 CH_3I^{q+} 体系及一些可能的离子结构在稳定点的能量, 其中也包含了相同理论水平下计算的 ZPE 修正, 自旋-轨道耦合相对论修正 E_{soc} 及各结构对应的单点能 (E_{DFT} 和 $E_{\text{CCSD(T)}}$), 其中 E_{DFT} 表示 DFT 计算的能量, $E_{\text{CCSD(T)}}$ 表示耦合簇理论计算的单点能. 表中常数 N^a 表示该结构对应的虚频个数; 能量 E 表示 DFT 计算所得能量 E_{DFT} 与 ZPE 之和; E_1 为耦合簇理论结果与 ZPE 修正之和; E_2 为耦合簇理论结果与 ZPE 修正及自旋-轨道耦合相对论修正之和. 能量零点取为相同理论水平和修正下的中性碘甲烷分子在平衡几何结构下的能量. 如图 1 中 (1) 构型所示, CH_3I 分子基态的主要几何结构参数为 $R_{\text{C-H}} = 1.082 \text{ \AA}$, $R_{\text{C-I}} = 2.162 \text{ \AA}$, $\angle\text{H-C-H} = 107.3^\circ$, 与组态相互作用 (configuration interaction, CI) 计算结果 ($R_{\text{C-H}} = 1.084 \text{ \AA}$, $R_{\text{C-I}} = 2.132 \text{ \AA}$, $\angle\text{H-C-H} = 111.20^\circ$) [27] 和实验结果 ($R_{\text{C-H}} = 1.084 \text{ \AA}$, $R_{\text{C-I}} = 2.1358 \text{ \AA}$, $\angle\text{H-C-H} = 111.4^\circ$) [28] 相比, 计算结果基本符合; 图 1 中的结构 (2) 为 CH_3I^+ 离子的基态结构, 其主要几何参数 ($R_{\text{C-H}} = 1.082 \text{ \AA}$, $R_{\text{C-I}} = 2.158 \text{ \AA}$, $\angle\text{H-C-I} = 107.2^\circ$), 与 CASSCF 计算结果 ($R_{\text{C-H}} = 1.0721 \text{ \AA}$, $R_{\text{C-I}} = 2.2082 \text{ \AA}$, $\angle\text{H-C-I} = 107.00^\circ$) 近似, 最大差异为 C—I 键长相差 $0.05 \text{ \AA}$. 在优化得到的 CH_3I^{2+} 离子的 24 种同分异构中, 共有 4 个局域极小值稳定结构, 分别为 (3a), (3b), (8a) 和 (8b); 其中 (3a) 和 (3b) 构型是 CH_3I^{2+} 离子 $^1\text{A}'$ 态和 $^3\text{A}''$ 态, 在 C_s 对称性下的稳定结构 (8a) 和 (8b) 分别为这两个电子态在 C_1 对称性下的异构体. (8a) 构型所对应的电离能量最低, 为 26.01 eV . 在所有的过渡结构中, 能够发生两体解离的构型有 13 种, 直接发生三体解离过程的过渡态结构为 (5) 和 (7) 构型. 我们计算的 CH_3I 分子第一垂直电离能 9.4 eV 与实验值 9.54 eV [22] 符合较好. $\text{CH}_3\text{I}^{2+} (^1\text{A}')$ 和 $\text{CH}_3\text{I}^{2+} (^3\text{A}'')$ 的垂直电离能分别为 29.17 eV 和 27.69 eV , 考虑电子相关、旋-轨耦合相对论效应和 ZPE 修正之后分别为 28.80 eV 和 27.40 eV , 与 CI 计算结果 (29.6 ± 0.3) 和 (27 ± 0.3) eV [25] 接近, 差异分别为 0.5 eV , 0.1 eV ; 第二垂直电离能 27.40 eV 与实验值 26.7 eV [33] 接近.

表1 CH_3I 分子及其离子 CH_3I^+ , CH_3I^{2+} 的虚频个数及相关能量

Table 1. The number of imaginary vibrational frequencies and the corresponding energies for isomers of neutral CH_3I , CH_3I^+ cation, and CH_3I^{2+} dication.

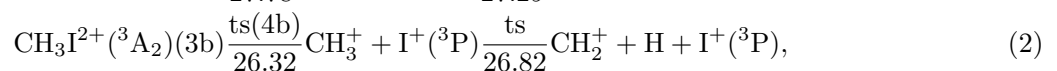
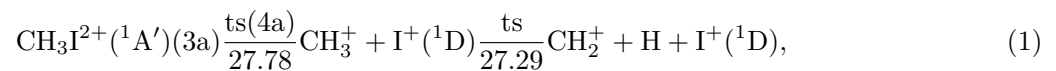
	N^a	State	$E_{\text{DFT/a.u.}}$	$E_{\text{CCSD(T)/a.u.}}$	ZPE/a.u.	$E_{\text{SOC/a.u.}}$	$E_{\text{DFT/eV}}$	$E_{\text{CCSD(T)/eV}}$	E/eV	E_1/eV	E_2/eV
CH_3I	(1)	0 $^1\text{A}_1$	-51.355	-51.199	0.0365052	-0.0011601	0	0	0	0	0
CH_3I^+	(2)	0 $^2\text{A}''$	-50.993	-50.843	0.0265100	-0.012646	9.62	9.67	9.09	9.59	9.40
CH_3I^{2+}	(3a)	0 $^1\text{A}'$	-50.330	-50.179	0.0288950	-0.0037011	27.81	27.76	27.69	27.55	27.49
	(3b)	0 $^3\text{A}_2$	-50.376	-50.224	0.0331023	-0.0012480	26.57	26.53	26.56	26.44	26.44
$\text{CH}_2\text{I}^{2+}\text{-H}$	(4a)	2 $^1\text{A}'$	-50.311	-50.169	0.0300636	-0.0037409	28.34	28.02	28.25	27.85	27.78
	(4b)	1 $^3\text{A}''$	-50.362	-50.220	0.0269019	-0.0035239	27.02	26.64	26.75	26.38	26.32
$\text{CI}^+\text{-H}_2\text{-H}^+$	(5)	1 $^1\text{A}'$	-50.144	-49.980	0.0140579	-0.000404	32.95	33.17	32.34	32.56	32.58
$\text{CH}_2\text{I}^{2+}\text{-H}$	(6)	1 $^3\text{A}''$	-50.283	-50.108	0.0230530	-0.0023813	29.07	29.68	28.79	29.31	29.28
$\text{CH}_2^+\text{-H-I}^+$	(7)	1 ^1A	-50.330	-50.163	0.0284649	-0.0035622	27.82	28.20	27.68	27.98	27.92
$\text{CH}_2\text{IH}^{2+}$	(8a)	0 $^1\text{A}'$	-50.388	-50.237	0.0306714	-0.0002385	26.22	26.17	26.15	26.01	26.04
	(8b)	0 $^3\text{A}''$	-50.374	-50.151	0.0249702	-0.0008858	26.61	28.50	26.38	28.20	28.21
$\text{CH}_2\text{I}^+\text{-H}^+$	(9a)	1 $^1\text{A}'$	-50.291	-50.124	0.0240577	-0.0014509	28.86	29.24	28.59	28.90	28.89
	(9b)	1 $^3\text{A}''$	-50.275	-50.109	0.0228715	-0.0020110	29.39	29.65	29.02	29.28	29.25
$\text{HClI}^{2+}\text{-H}_2$	(10a)	1 $^1\text{A}'$	-50.290	-50.150	0.0221726	-0.0000005	28.90	28.65	28.60	28.26	28.29
	(10b)	1 $^3\text{A}''$	-50.294	-50.151	0.0233992	-0.0000337	28.86	28.52	28.50	28.16	28.19
$\text{HClI}^+\text{-H}_2^+$	(11)	1 $^3\text{A}''$	-50.282	-50.126	0.0266944	-0.0035631	29.11	29.19	28.93	28.92	28.86
CH_3I^{2+}	(12a)	2 $^1\text{A}'$	-50.302	-50.151	0.0235246	-0.0344762	28.57	28.52	28.30	28.17	27.26
	(12b)	2 $^3\text{A}''$	-50.237	-50.078	0.0252735	-0.0004948	30.42	30.51	30.12	30.20	30.22
CH_3I^{2+}	(13a)	2 $^1\text{A}_1$	-50.311	-50.163	0.0252896	-0.0044700	28.32	28.19	28.11	27.88	27.79
	(13b)	3 $^3\text{A}''$	-50.279	-50.121	0.0235470	-0.0051847	29.28	29.34	28.93	28.99	28.88
CH_3I^{2+}	(14)	2 $^1\Sigma^+$	-50.291	-50.148	0.0223465	-0.0001295	28.86	28.59	28.55	28.21	28.23
$\text{CH}_2^+\text{-HI}^+$	(15)	1 $^1\text{A}'$	-50.293	-50.149	0.023589	-0.0000147	28.90	28.57	28.57	28.22	28.25
	(16a)	2 $^1\text{A}'$	-50.256	-50.175	0.0232927	-0.0000419	29.83	27.85	29.56	27.49	27.52
	(16b)	1 $^3\text{A}''$	-50.299	-50.141	0.0249097	-0.0079532	28.73	28.80	28.42	28.48	28.30
$\text{CI}^+\text{-H}_3^+$	(17a)	1 $^1\text{A}'$	-50.293	-50.149	0.0235941	-0.0000147	28.9	28.57	28.52	28.22	28.25
	(17b)	1 $^3\text{A}''$	-50.195	-50.038	0.0217146	-0.0004031	31.57	31.59	31.17	31.19	31.20

3.2 CH_3I^{2+} 离子两体和三体解离

3.2.1 $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{I}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{H}$

实验上, Kaziannist 等^[27] 将 35 ps 激光场与 CH_3I 分子相互作用, 在质谱中观测到 CH_3^+ 和 I^+

离子有着较高的量子产额, 并给出了可能的通道: CH_3I^{2+} 发生两体解离生成 CH_3^+/I^+ . 我们计算研究了 CH_3I^{2+} 离子的最低单重态和三重态的两体解离及后续的两体解离过程, 相应的绝热解离势能面可分别用如下两个反应式表示:



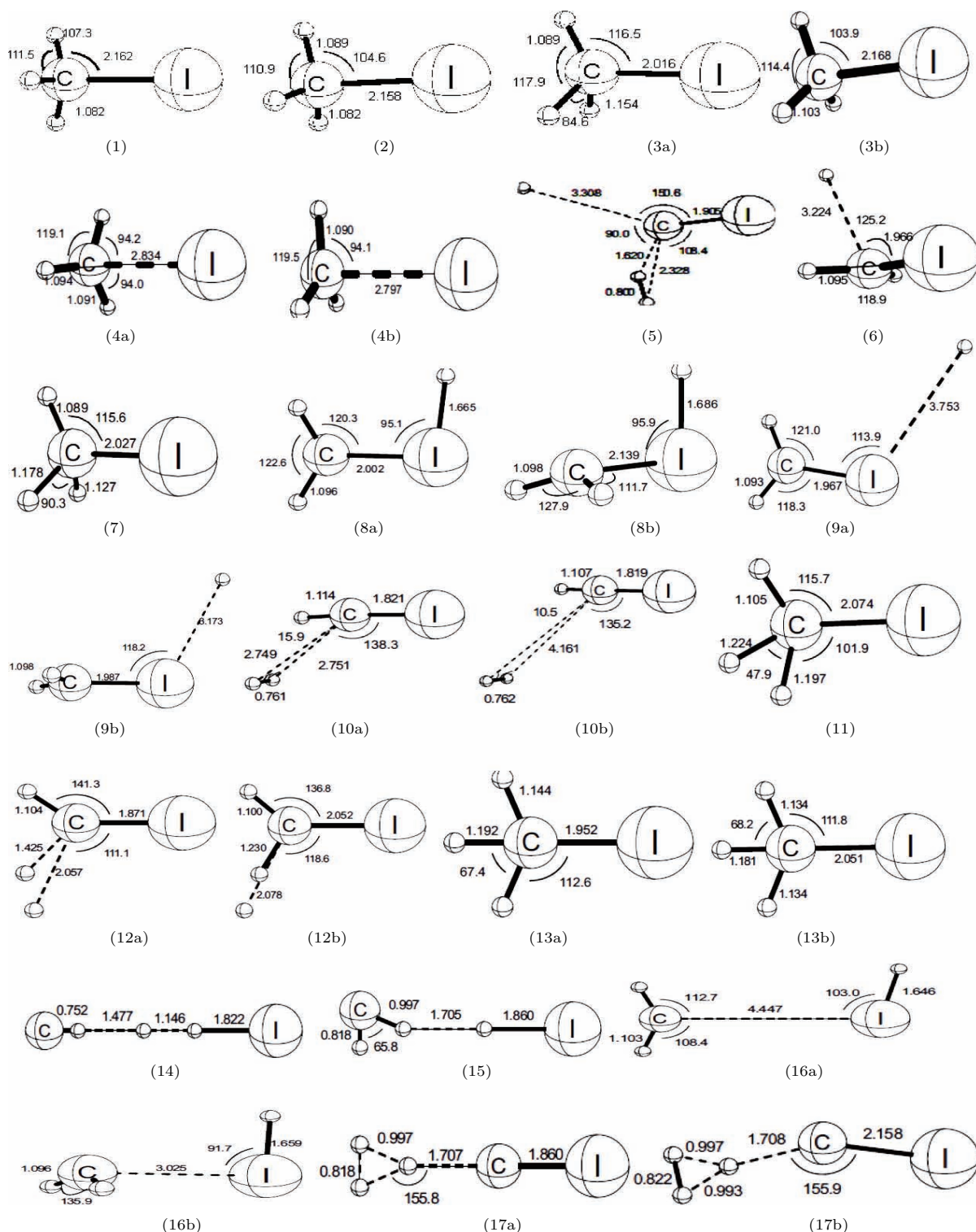


图1 优化的 CH_3I 分子及其离子 CH_3I^+ 和 CH_3I_2^+ 的几何结构, 包括 CH_3I_2^+ 离子4种异构体和20种过渡态结构(键长: Å; 键角: $^\circ$)

Fig. 1. The optimized geometries for the neutral CH_3I molecule, CH_3I^+ cation, and CH_3I_2^+ dication including 4 isomers and 20 transition states of CH_3I_2^+ (bond length: Å; bond angle: $^\circ$).

其中(1)式为单重态势能面上的解离, (2)式表示三重态解离, ts表示过渡态, 上述两式中所标记的数字为中间过渡态的 E_2 能量. 由(1)和(2)式可见单、三重绝热势能面发生解离会产生不同电子态的 I^+

离子.

在图2所示的绝热解离势能面中, 我们给出了 $\text{CH}_3\text{I}_2^+ \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{I}^+ \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H} + \text{I}^+$ 依次发生的二体、三体解离反应过程图及解离中异构体、

过渡态和产物的相应能量. 图中未加括号的能量为 $E = E_{\text{DFT}} + \text{ZPE}$ 的结果, 圆括号中能量为 $E_1 = E_{\text{CCSD(T)}} + \text{ZPE}$, 方括号中能量为 $E_2 = E_{\text{CCSD(T)}} + \text{ZPE} + E_{\text{SOC}}$, 能量零点为中性体系在相应理论水平下的计算值. 在后续的讨论中, 我们以 E_2 的结果为主要依据.

图2中, 垂直线表示中性 CH_3I 分子垂直电离生成可能的二价阳离子 CH_3I^{2+} , 实线和虚线分别代表单重态和三重态, 其中, 三重态的能量较低, 对称性为 C_{2v} , 电子态为 $^3\text{A}_2$; 单重态为 C_s 对称性下的 $^1\text{A}'$ 态. 中性碘甲烷分子垂直电离生成单重态二价离子 $\text{CH}_3\text{I}^{2+} (^1\text{A}')$, 二次垂直电离能约为 29 eV, 之后, 二价离子会发生几何结构弛豫, 主要表现为 $\angle\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 和 $\angle\text{H}-\text{C}-\text{I}$ 的变化, 弛豫到能量局域极小值点 (3a), 再经过相对能量为 27.78 eV 的过渡

态结构 (4a) ($R_{\text{C}-\text{H}} = 1.091 \text{ \AA}$, $R_{\text{C}-\text{I}} = 2.834 \text{ \AA}$, $\angle\text{H}-\text{C}-\text{H} = 119.1^\circ$, $\angle\text{H}-\text{C}-\text{I} = 94.0^\circ$), 即越过高为 0.3 eV 的势垒实现 CH_3I^{2+} 到 $\text{CH}_3^+ + \text{I}^+ (^1\text{D})$ 的二体解离; 值得注意的是, 此二体解离是一个放能过程, 释放能量约为 3.5 eV. 在本文中, 为了与电离解离实验比较, 吸收或释放能量均为与相应的垂直电离能比较而言的.

解离碎片 CH_3^+ 经一个过渡结构 (主要几何参数为 $R_{\text{C}-\text{H}_1} = R_{\text{C}-\text{H}_2} = 1.097 \text{ \AA}$, $R_{\text{C}-\text{H}_3} = 5.289 \text{ \AA}$, $\angle\text{H}_1-\text{C}-\text{H}_3 = \angle\text{H}_2-\text{C}-\text{H}_3 = 119.4^\circ$, $\angle\text{H}_2-\text{C}-\text{H}_3 = 121.2^\circ$, $\angle\text{H}_1-\text{C}-\text{H}_3-\text{H}_2 = 180.0^\circ$), 越过高度约为 0.92 eV 的势垒, CH_3I^{2+} 离子最终三体解离生成 $\text{CH}_2^+ + \text{H} + \text{I}^+$, 即反应 (1) 式所示.

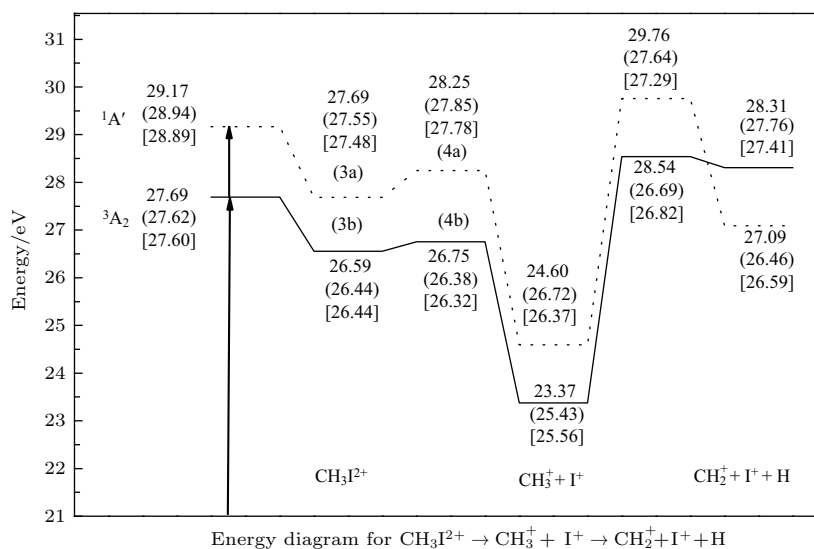


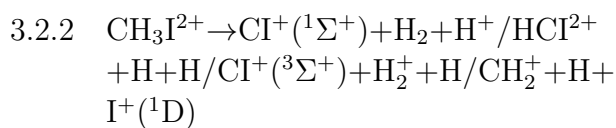
图2 $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{I}^+ \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{I}^+ + \text{H}$ 解离势能面

Fig. 2. The potential energy surfaces for the $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{I}^+ \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{I}^+ + \text{H}$ dissociation process.

经垂直电离生成的相对能量较低的三重态 $\text{CH}_3\text{I}^{2+} (^3\text{A}_2)$ 二价离子经微小变化 ($\angle\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 增大 2.9° , $\angle\text{H}-\text{C}-\text{I}$ 减小 3.4°), 可弛豫到稳定结构 (3b); 在经过过渡态结构 (4b) ($R_{\text{C}-\text{H}} = 1.090 \text{ \AA}$, $R_{\text{C}-\text{I}} = 2.797 \text{ \AA}$, $\angle\text{H}-\text{C}-\text{H} = 119.5^\circ$, $\angle\text{H}-\text{C}-\text{I} = 94.1^\circ$) 实现 CH_3I^{2+} 到 $\text{CH}_3^+ + \text{I}^+ (^3\text{P})$ 的二体解离, 此过程只需克服约 0.1 eV 的势垒; 与单重态解离 (1) 式类似, 三重态的垂直电离到二体解离过程同样是一个放能过程, 释放能量约 2 eV. 进一步地, CH_3^+ 经过过渡结构, 最终实现三体解离 $\text{CH}_2^+ + \text{H} + \text{I}^+ (^3\text{P})$, 即反应 (2) 式.

综上所述, 生成三重态的 CH_3I^{2+} 所需电离能更低, 在实验上更易于生成. 依据考虑修正后计算的 E_2 结果, 无论三重态还是单重态, 与垂直电离生成二价离子所需能量相比, 其二体解离均为放能过程, 释放能量为几电子伏量级; 进一步地, 三体解离的阈值略低于垂直电离能, 可见 (1) 和 (2) 式所示解离过程均可经由二次垂直电离自发生成, 并不需要吸收额外能量即可实现. 即单重态解离 (1) 式所需能量为 28.89 eV, 三重态 (2) 式需要最小能量为 27.60 eV. 我们计算的能量阈值与 Dujardin 等 [28] 实验测得 $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{I}^+ (^3\text{P})$ 所需能量

(28.5 ± 0.5) eV 接近, 也与实验值 (27.0 ± 0.3) eV [27] 符合较好.



碘甲烷分子经垂直电离并弛豫到稳定的单重和三重电子态后, 会发生不同的二体解离, 并进一步发生三体解离生成不同的碎片. 结合图 3 所示的解离势能曲面, (3) 式描述了稳定的单重二价离子 (3a) 吸收约 5 eV 能量, 经过一个能量为 32.58 eV 的过渡结构 (ts5) ($R_{\text{C}-\text{H}_1} = 3.308 \text{ \AA}$, $R_{\text{C}-\text{H}_2} = 1.620 \text{ \AA}$, $R_{\text{C}-\text{H}_3} = 2.328 \text{ \AA}$, $R_{\text{C}-\text{I}} = 1.905 \text{ \AA}$, $\angle\text{H}_1-\text{C}-\text{H}_2 = 90.0^\circ$, $\angle\text{H}_1-\text{C}-\text{I} = 150.6^\circ$), 发生库仑爆炸, 直接生成 $\text{CI}^+(\text{}^1\Sigma^+) + \text{H}_2 + \text{H}^+$ 的三体解离过程. 而对于三重态的稳定二价离子 (3b), 其解离过程与单重态离子 (3a) 表现出明显的差异.

(4)—(6) 式描述了能量较低的三重态二价碘甲烷离子发生非电荷对称的二体解离, 进而生成三体解离产物的物理过程. 由图 3 可知, 在 (4)—(6) 式中三重稳定结构 (3b) 需要吸收额外的约 3 eV 的能量, 经过过渡结构 (ts6) ($R_{\text{C}-\text{H}_1} = 3.224 \text{ \AA}$, $R_{\text{C}-\text{H}_2} = 1.095 \text{ \AA}$, $R_{\text{C}-\text{H}_3} = 1.095 \text{ \AA}$, $R_{\text{C}-\text{I}} = 1.966 \text{ \AA}$, $\angle\text{I}-\text{C}-\text{H}_2 = 118.9^\circ$, $\angle\text{H}_3-\text{C}-\text{I} = 125.2^\circ$), 发生非对称解离生成 CH_2I^{2+} 和 H 原子; 之后, 额外的 2—3 eV 能量可进一步使 CH_2I^{2+} 发生 C—I, C—H 断裂, 其中对应 (6) 式的 C—I 断裂的电荷对称解离产物能量最低. 总体看来, (3)—(6) 式描述的二体、三体解离均为吸能过程, 垂直电离的碘甲烷二价离子需要额外吸收 4—5 eV 能量才可发生上述解离过程; 其中单重态直接解离 (3) 式阈值为 32.58 eV, (4), (5) 和 (6) 式三体解离发生的阈值分别为 32.56 和 31.26 eV.

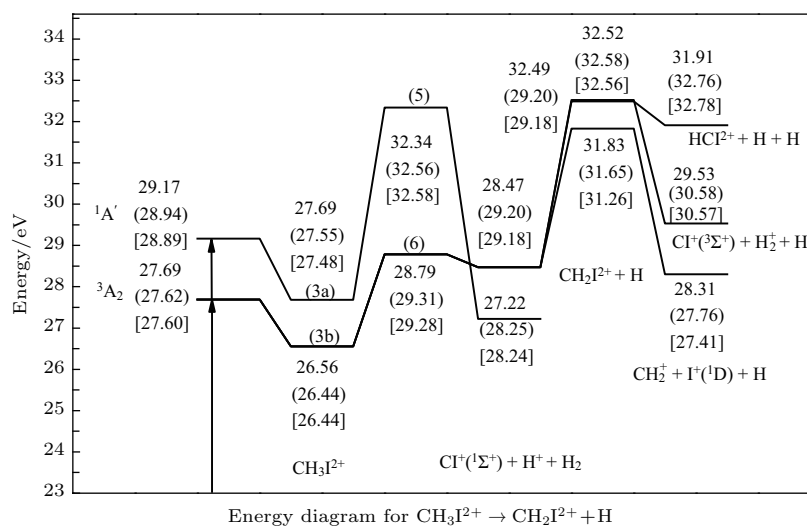
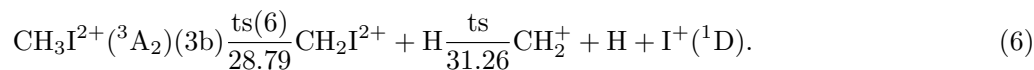
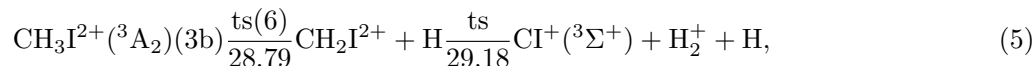
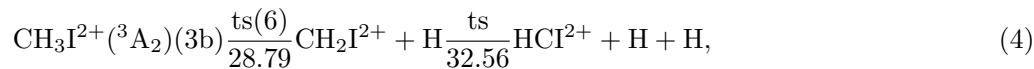
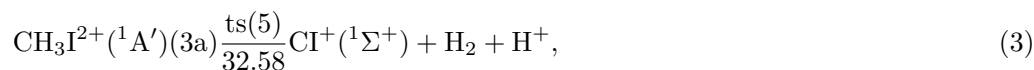


图 3 $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{CI}^+(\text{}^1\Sigma^+) + \text{H}_2 + \text{H}^+$ 等解离过程的势能面

Fig. 3. The potential energy surfaces for the $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{CI}^+(\text{}^1\Sigma^+) + \text{H}_2 + \text{H}^+$ dissociation process.



图 4 和 (7)—(8) 式描述 $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{CI}^+ + \text{H}_2 + \text{H}^+ / \text{HClI}^+ + \text{H} + \text{H}^+$ 解离过程及相关能量. CH_3I^{2+}

离子稳定结构 (3a) 和 (3b) 分别经过过渡态结构 (13a) 和 (13b), 生成稳定的结构 (8a) 和 (8b), 上述过程实质为氢原子/质子转移过程, CH_3 上的一个 H 转移

到I原子上(见图1);然后,发生电荷对称二体解离,产生 $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{CH}_2\text{I}^+ + \text{H}^+$; CH_2I^+ 进一步解离,最终单重和三重态碘甲烷二价离子分别生成 $\text{CI}^+ + \text{H}_2 + \text{H}^+$ 和 $\text{HCl}^+ + \text{H} + \text{H}^+$,该过程分别对应(7)和(8)式. 由图4可知,单重态三体解离(7)式的阈值为28.89 eV,不需要吸收额外能量;三重态解离(8)式的阈值为29.25 eV,需要吸收额外能量约1.5 eV. Dujardin等^[28]在对 CH_3I 分子进行的PIPICO实验中测得反应 $\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{CH}_2\text{I}^+ + \text{H}^+$ 的阈值能量为 (31.0 ± 0.5) eV,由图4可知,对于实验中更容易生成的能量较低的三重态 CH_3I^{2+} 离子,其二体解

离生成 $\text{CH}_2\text{I}^+ + \text{H}^+$ 的阈值能量为翻越过渡态(9b)需要的能量,为29.25 eV,与实验值^[28]的下限十分接近.

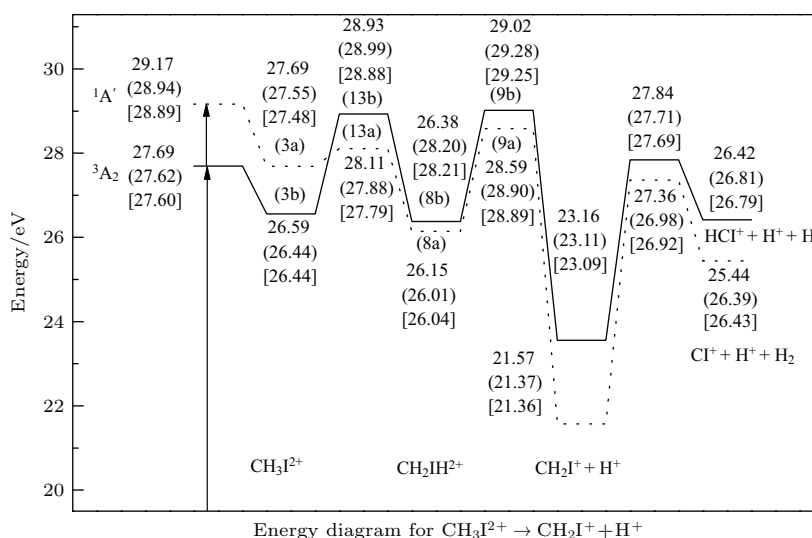
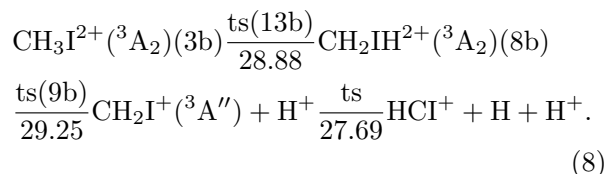
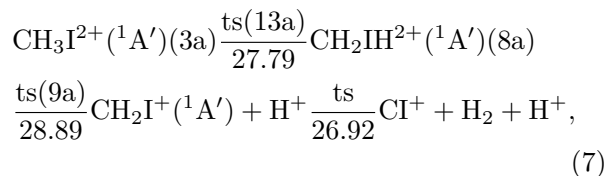


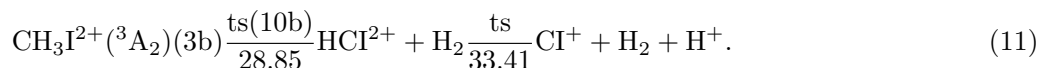
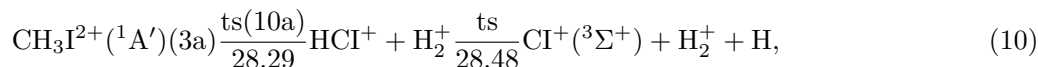
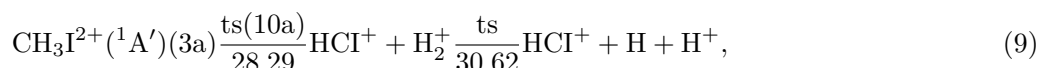
图4 $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{CI}^+ + \text{H}_2 + \text{H}^+ / \text{HCl}^+ + \text{H} + \text{H}^+$ 解离势能面

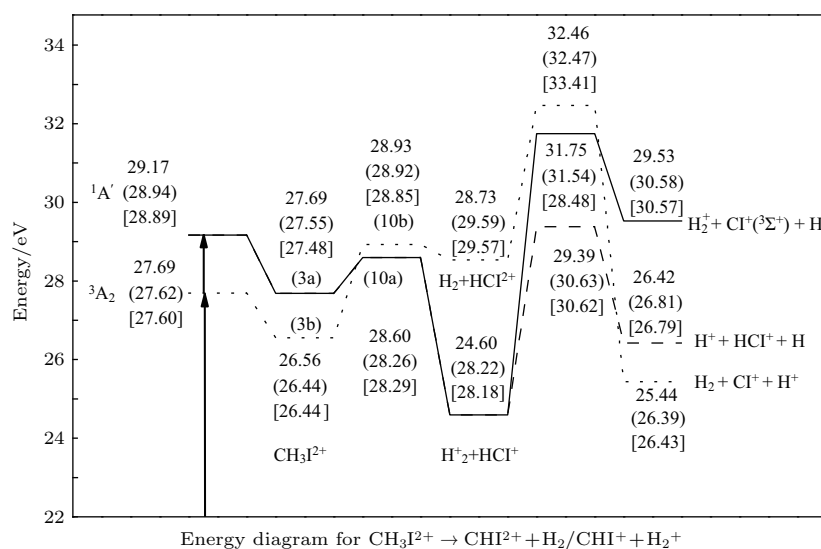
Fig. 4. The potential energy surfaces for the $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{CI}^+ + \text{H}_2 + \text{H}^+ / \text{HCl}^+ + \text{H} + \text{H}^+$ dissociation process.

3.2.4 $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{HCl}^+ + \text{H} + \text{H}^+ / \text{CI}^+({}^3\Sigma^+) + \text{H}_2^+ + \text{H} / \text{HCl}^+ + \text{H} + \text{H}^+$

图5和(9)–(11)式中的二体解离产生了氢分子或氢分子离子,其中单重态对应的(9)和(10)式为对称解离,生成了 H_2^+ ,而三重态对应的(11)式为非对称解离,产生了中性氢分子.如图5所示,非对称解离产物的能量较高,这符合一般的库仑爆炸反应规律;单重态发生的二体解离为放热反应,而

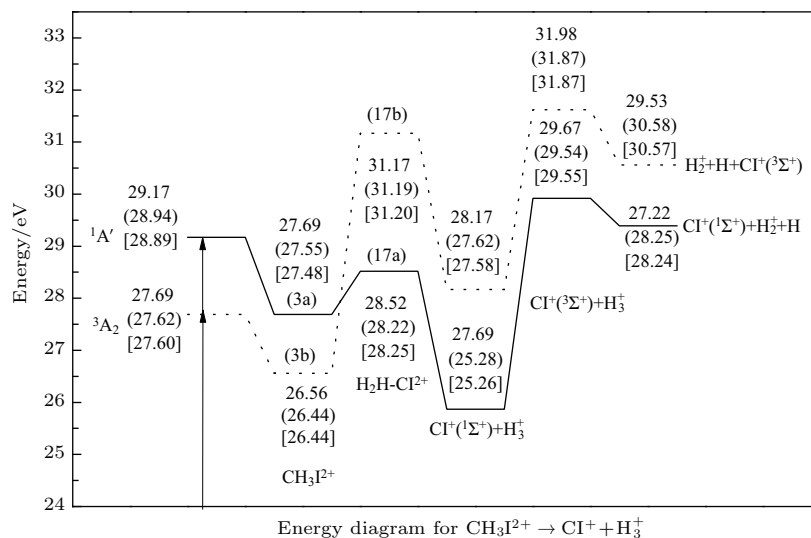
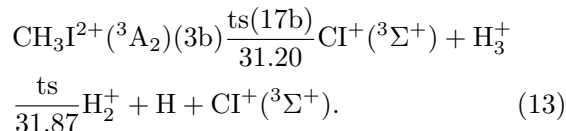
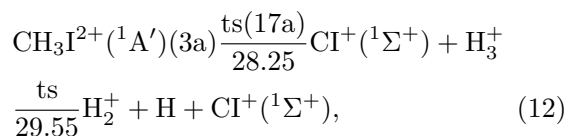
三重态与此相反,为一吸热过程,这与实验^[14]中所得解离产物中 H_2^+ 的产率比 H_2 高的结果相符合.进一步的解离中,(9)和(10)式中分别发生了 H_2^+ 的碎裂和 HCl^+ 的氢原子解离,而后者需要的能量较低,(9)和(10)式三体解离的阈值分别为30.62 eV和28.89 eV,其中前者为吸热过程,后者为放热过程;(11)式对应的最终生成了中性的氢分子、质子和 CI^+ 离子,是阈值最高的解离过程,为33.41 eV.



图5 CH_3I^{2+} 发生 $\text{CHI}^+ + \text{H}_2^+ / \text{CHI}^{2+} + \text{H}_2$ 解离的势能面Fig. 5. The potential energy surfaces for the $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{CHI}^+ + \text{H}_2^+ / \text{CHI}^{2+} + \text{H}_2$ dissociation process.

3.2.5 $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{H} + \text{CI}^+$

在图6以及(12)和(13)式中, 无论单、三重态, 二体解离均产生了 H_3^+ 离子, 而进一步的反应也都是 H_3^+ 碎裂为氢分子离子和氢原子的过程. 上述的三体解离均为吸热过程, 并且单重态解离的阈值低于三重态的阈值, 分别为 29.55 eV 和 31.87 eV.

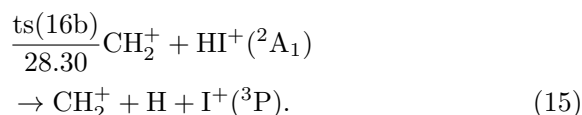
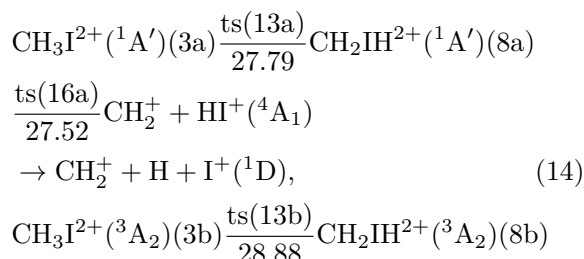
图6 CH_3I^{2+} 解离为 $\text{H}_2^+ + \text{H} + \text{CI}^+$ 的势能曲面Fig. 6. The potential energy surfaces for the $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{H} + \text{CI}^+$ dissociation process.

3.2.6 $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H} + \text{I}^+$

在实验中, Lehr 等^[15]观测到了 CH_2^+ 的产生, 本节的计算给出了可能的产生通道. 在图7以及(14)和(15)式中, 由二次电离到生成稳定的 $\text{CH}_2\text{IH}^{2+}$ 结构(8a)和(8b)过程, 单、三重态均与

3.2.3 节中过程相同; 之后的二体解离生成了亚甲基离子和碘化氢离子, 从中性分子二次电离获得的能量来看, 其中单重态生成亚甲基离子不需要额外吸收能量, 而三重态为吸能过程. 进一步, 三体解离生成了亚甲基离子、碘离子和氢原子. 三体解离

过程, 单重态和三重态的解离行为是一致的, 区别在于产生了不同自旋多重度的碘离子. 单重态 (14) 式的三体解离能量阈值为 28.89 eV, 是放热过程; 三重态 (14) 式的三体解离阈值为 28.88 eV, 是吸热过程.



综上所述, 我们计算了碘甲烷中性分子经二次电离生成的能量最低的单重和三重 CH_3I^{2+} 离子, 对应的垂直电离能分别为 28.89 eV 和 27.6 eV. 在表 2 和表 3 中, 我们总结了由垂直电离产生的二价离子, 不再吸收额外能量而自发解离的二体、三体通道及对应的碎片信息; 由于不再额外吸收能量, 在激光与碘甲烷相互作用的实验中较易观测到这些最可能解离通道产生的解离碎片.

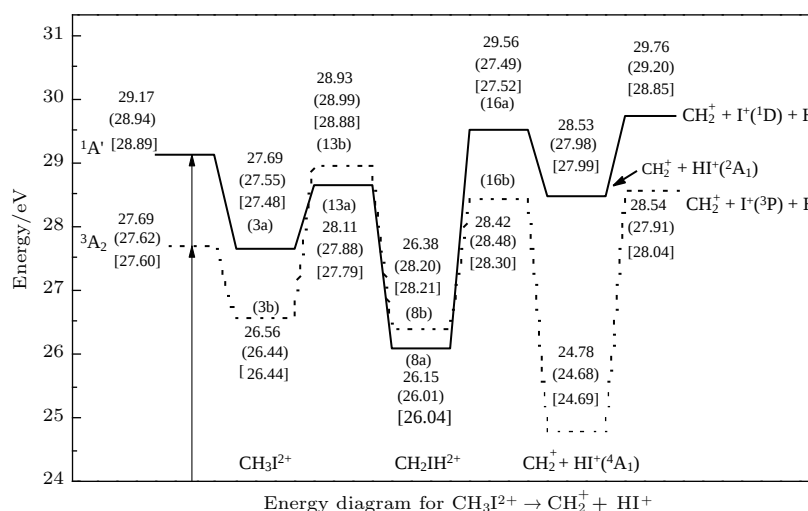


图 7 CH_3I^{2+} 发生 $\text{CH}_2^+ + \text{H} + \text{I}^+$ 解离的能量图

Fig. 7. The potential energy surfaces for the $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H} + \text{I}^+$ dissociation process.

表 2 放热的二体解离通道和解离碎片

Table 2. The exothermal two-body dissociation channels and corresponding dissociative fragments.

母体离子	阈值/eV	解离碎片	解离通道
$\text{CH}_3\text{I}^{2+}({}^1\text{A}')$	28.89	$\text{CH}_3^+ + \text{I}^+({}^1\text{D})$	(1)
		$\text{CH}_2\text{I}^+({}^1\text{A}') + \text{H}^+$	(7)
		$\text{HCl}^+ + \text{H}_2^+$	(9) (10)
		$\text{Cl}^+({}^1\Sigma^+) + \text{H}_3^+$	(12)
		$\text{CH}_2^+ + \text{HI}^+({}^4\text{A}_1)$	(14)
$\text{CH}_3\text{I}^{2+}({}^3\text{A}_2)$	27.6	$\text{CH}_3^+ + \text{I}^+({}^3\text{P})$	(2)

表 3 放热的三体解离通道和解离碎片

Table 3. The exothermal three-body dissociation channels and corresponding dissociative fragments.

母体离子	阈值/eV	解离碎片	解离通道
$\text{CH}_3\text{I}^{2+}({}^1\text{A}')$	28.89	$\text{CH}_2^+ + \text{H} + \text{I}^+({}^1\text{D})$	(1)
		$\text{Cl}^+ + \text{H}_2 + \text{H}^+$	(7)
		$\text{CH}_2^+ + \text{H} + \text{I}^+({}^1\text{D})$	(14)
$\text{CH}_3\text{I}^{2+}({}^3\text{A}_2)$	27.6	$\text{CH}_2^+ + \text{H} + \text{I}^+({}^3\text{P})$	(2)

4 结 论

本文对 CH_3I^{2+} 离子的解离通道进行了计算和分析. 优化得到了 CH_3I , CH_3I^+ 和 CH_3I^{2+} 的稳定结构及解离过渡态的几何构型并给出了相应能量, 计算的第一、二电离能与实验结果符合; 计算发现, CH_3I^{2+} 的基态为三重态 ${}^3\text{A}_2$. 对 CH_3I^{2+} 的 11 种两体解离过程和 15 种三体解离过程进行了详细分析和讨论. 对于 CH_3I^{2+} 离子, 我们仅从能量的角度总结了解离过程实现的难易程度. 上述所有的 11 种二体解离过程中, 除相应的二次电离能外, 不需要额外吸收能量即可发生的解离有单重态 $\text{CH}_3\text{I}^{2+}({}^1\text{A}')$ 解离生成 $\text{CH}_3^+ + \text{I}^+({}^1\text{D})$, $\text{HCl}^+ + \text{H}_2^+$, $\text{Cl}^+({}^1\Sigma^+) + \text{H}_3^+({}^1\text{A}_1)$, $\text{CH}_2\text{I}^+ + \text{H}^+$ 和 $\text{CH}_2^+ + \text{HI}^+({}^2\text{A}_1)$, 三重态 $\text{CH}_3\text{I}^{2+}({}^3\text{A}_2)$ 的解离产生 $\text{CH}_3^+ + \text{I}^+({}^3\text{P})$, 这些放能解离通道应为质谱实验 [34] 中观测到的信号较强的 CH_3^+ , H^+ , I^+ 离子的可能

产生通道; 给出了其他离子(例如 H_3^+) 的可能产生通道, 需要进一步的实验验证. 同时, 我们也给出了几种除二次电离外不需要额外吸收能量的三体解离通道, 这些通道会产生亚甲基离子、碘离子、氢离子、氢分子离子等. 在上述过程的计算中, 我们发现 DFT 和 CCSD(T) 给出的单点能量计算结果有时会有差异, 本文的结果是以后者的计算结果为主进行讨论的. 我们的计算结果也表明三重和单重势能面上的解离过程表现出较大差异性.

参考文献

- [1] Cheng L 2007 *Ph. D. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [程丽 2007 博士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [2] Li R, Yan B, Zhao S T, Guo Q Q, Lian K Y, Tian C J, Pan S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4130 (in Chinese) [李瑞, 闫冰, 赵书涛, 郭庆群, 连科研, 田传进, 潘守甫 2008 物理学报 **57** 4130]
- [3] Liu H T, Yang Z, Gao Z J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 044316
- [4] Goss S P, Mcgilvery D C, Morrison J D, Smith d L 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 757
- [5] Schneider W, Thiel W 1989 *Chem. Phys. Lett.* **157** 367
- [6] Continetti R E, Balko B A, Lee Y T 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 3383
- [7] Mintz D M, Baer T 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 2407
- [8] Lee M, Kima M S 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 124313
- [9] Sparks R K, Shobotake K, Carlson L R, Lee Y T 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 3838
- [10] Zhong D, Cheng P Y, Zewail A H 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 7864
- [11] Imre D, Kinsey J L, Sinha A, Krenos J 1988 *J. Phys. Chem.* **89** 6667
- [12] Sundberg R L, Imre D, Hale M O, Kinsey J L, Coalson R D 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 5001
- [13] Johnson B R, Kittrell C, Kelly P B, Kinsey J L 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 7743
- [14] Amatatsu Y, Yabushita S, Morokuma K 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 9783
- [15] Lehr L, Weinkauff R, Schlag E W 2001 *Int. J. Mass. Spectrom.* **206** 191
- [16] Walter K, Weinkauff R, Boesl U, Schlag E W 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 1914
- [17] Sharma P, Vatsa R K, Rajasekhar B N, Das N C, Ghanty T K, Kulshreshtha S K 2005 *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* **19** 1522
- [18] Zhang B L, Wang X Y, Lou N Q, Zhang B 2001 *J. Spec. Acta Part A* **57** 1759
- [19] Chupka W A, Colson S D, Seaver M S, Woodard A M 1983 *Chem. Phys. Lett.* **95** 171
- [20] Shapiro M, Bersohn R 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 3810
- [21] Karlsson L, Jadmy R, Mattson L, Chau F T, Siegbahn K 1977 *Phys. Scripta* **16** 225
- [22] Landolt H, Börnstein R, Fischer H, Madelung O, Deuschle G 1987 *Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Vol. 17) (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag)
- [23] Ragle J L, Stenhouse I A, Frost D C, McDowell C A 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 178
- [24] Randic M, Trinajstić N 1992 *J. Chem. Edu.* **69** 701
- [25] Griffiths W J, Harris F M, Parry D E 1990 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** 2801
- [26] Yabushita S, Morokuma K 1988 *Chem. Phys. Lett.* **153** 517
- [27] Kaziannis S, Siozos P, Kosmidis C 2005 *Chem. Phys. Lett.* **401** 115
- [28] Dujardin G, Hellner L, Winkoun D, Besnard M 1986 *J. Chem. Phys.* **105** 291
- [29] Guo H 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 2731
- [30] Roth J, Tsitrone E, Loarer T, Philipps V, Brezinsek S, Loarte A 2008 *Plasma Phys. Control. Fusion* **50** 103001
- [31] Loch R, Dehareng D, Hottomann K, Kaziannis H, Jochims W, Hbaumgartel L B 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 105101
- [32] Li L, Kong X H, Zhang S D, Liu C H, Sun Z Q, Liu J P, Zhang L F, Qiao G 2007 *J. Atom. Mol. Phys.* **3** 443 (in Chinese) [李丽, 孔祥和, 张树东, 刘存海, 孙志青, 刘建苹, 张良芳, 乔光 2007 原子与分子物理学报 **3** 443]
- [33] Griffiths W J, Franck M, Harris, Parry D E 1990 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** 2801
- [34] Ajitha D, Wierzbowska M, Lindh R, Malmqvist P A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 5761
- [35] Alekseyev A B, Liebermann H P, Buenker R J, Yurchenko S N 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 234102
- [36] Adjedine M, Flament J P, Teichtel C 1987 *Chem. Phys.* **118** 45
- [37] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [38] Bergner A, Dolg M, Kuechle W, Stoll H, Preuss H 1993 *Mol. Phys.* **80** 1431
- [39] Martin J M L, Sundermann A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 3408

Computational study of two-body and three-body dissociation of CH_3I^{2+} *

Sun Qi-Xiang¹⁾²⁾ Yan Bing^{2)†}

1) (Faculty of Information Technology, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

2) (Jilin Provincial Key Laboratory of Applied Atomic and Molecular Spectroscopy, Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 31 October 2016; revised manuscript received 1 February 2017)

Abstract

As one of the simplest alkyl halides, methyl iodide is extensively investigated in the research fields of the photodissociation and photoionization. In the experimental investigations of ionization and dissociation, many molecular fragments, such as I^{q+} ($q \leq 3$), CH_n^+ ($n \leq 3$), H^+ , etc., are observed in the mass spectrum of CH_3I . While the mechanisms for dissociation and ionization are not completely understood. As the doubly-ionized product, CH_3I^{2+} exhibits different isomer structures and isomerization reactions. The dissociation channels of different isomers in combination with the corresponding transition states of CH_3I^{2+} are helpful for better understanding the dissociation and ionization dynamics of CH_3I in an intense laser field.

In our present work, the dissociation channels of CH_3I^{2+} are investigated by the density functional and couple cluster theory. The geometries and energies corresponding to the local isomers and the transition states of CH_3I , CH_3I^+ and CH_3I^{2+} are computed. The first and second ionization energies we measured are in good agreement with experimental values. Our computational results show that the ground state of the CH_3I^{2+} is a triplet one with $^3\text{A}_2$ symmetry. Totally 11 two-body and 15 three-body dissociation channels of the CH_3I^{2+} on both the lowest singlet and the lowest triplet potential energy surfaces are computed and analyzed in detail. Our computations indicate that seven two-body dissociations channels, i.e., six singlet and one triplet ones, are exergonic, in which $\text{CH}_3\text{I}^{2+}(^1\text{A}') \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{HI}^+(^4\text{A}_1)$ is the easiest process to achieve; four exergonic three-body dissociation channels with three on singlet potential energy surface and one on triplet potential energy surface are found. The possible mechanisms for producing the dissociative ionized fragments observed in experiments, CH_3^+ , H^+ , and I^+ , are presented; furthermore, the dissociation channels generating other ions not observed in experiments, such as H_3^+ et al, are also given for further experimental study. The detailed information about dissociation channels and fragments is summarized for further experimental comparisons. In the computations, we find that the density functional theory and CCSD(T) methods give different energy orders for a few dissociation potential energy surfaces; and in this work, the analysis and discussion are performed based on the CCSD(T) results. Our computations indicate that the dissociation channels on singlet and triplet potential energy surface exhibit different behaviors.

Keywords: density functional theory, transition states, two-body and three-body dissociation, CH_3I^{2+}

PACS: 31.15.aj, 31.15.E-, 31.50.-x

DOI: 10.7498/aps.66.093101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574114), the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant No. 20150101003JC), and the Scientific Research Foundation of Jilin Agricultural University, China.

† Corresponding author. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn