

专题: 原子分子和材料物性数据

ICl⁺分子离子激发态的包含自旋-轨道耦合效应的理论研究*

李瑞[†] 窦荣龙 高婷 李奇楠 宋超群

(齐齐哈尔大学理学院物理系, 齐齐哈尔 161006)

(2025年4月20日收到; 2025年5月20日收到修改稿)

采用高精度的多参考组态相互作用方法研究了 ICl⁺ 分子离子的电子结构. 在计算过程中, 通过考虑 Davidson 修正、自旋-轨道耦合效应和芯-价电子关联提高计算结果的准确性. 获得了两条能量最低的解离极限相关的 21 个 Λ -S 态和 42 个 Ω 态势能曲线. 在计算的势能曲线基础上, 拟合了束缚态的光谱常数, 这些理论光谱常数与已知的实验结果吻合较好. 研究了 ICl⁺ 分子离子的偶极矩, 并通过相同对称性电子态 $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Pi/3^2\Pi$ 在交叉区域中主要电子组态成分的变化阐明了偶极矩的变化规律. 计算了与 $2^2\Pi$, $3^2\Pi$, $1^2\Delta$, $2^2\Delta$ 态相关的自旋-轨道耦合矩阵元. 借助于 $2^2\Pi$, $3^2\Pi$, $1^2\Delta$, $2^2\Delta$ 态及邻近电子态的势能曲线, 讨论了相应的预解离通道. 最后对 ICl⁺ 分子离子激发态至基态的跃迁性质展开了研究. 基于计算所得的跃迁偶极矩和 Franck-Condon 因子, 给出了激发态较低振动能级的自发辐射寿命. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00140> 中访问获取.

关键词: ICl⁺, MRCI+Q, 光谱常数, 自旋-轨道耦合, 辐射寿命**PACS:** 31.50.Df, 31.15.aj, 31.15.ag**DOI:** 10.7498/aps.74.20250510**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250510

1 引言

VIIA 族形成的卤素互化物对环境有着不容小觑的影响, 其中 I, Cl 和 Br 元素的含量对大气中臭氧 (O₃) 浓度具有重要影响, 而这也是导致全球变暖的原因之一^[1-3]. 此外, 碘元素具有丰富的超分子化学特性, 在新的有机和无机物质与材料的合成, 以及第三代太阳能电池等电化学器件的主要成分中, 发挥着日益重要的作用^[4]. 鉴于碘在环境和材料等多方面的重要性, 越来越多的研究者开始对碘的卤化物展开研究, 尤其对氯化碘分子离子 (ICl⁺) 的电子结构和光谱性质进行了广泛的探究.

在实验研究方面, Evans 和 Orchard^[5] 观测到了 ICl 分子的分辨率为 50 meV 的光电子能谱, 研究结果表明 ICl⁺ 分子离子的 X²Π_i 带系解离的自旋-轨道分量带有明显的振动结构. Potts 和 Price^[6] 报道了 ICl 分子的高分辨率光电子能谱, 并对 ICl 分子的电子结构进行了解释, 给出了从每个分子轨道上除去一个电子而产生的电离态的垂直和绝热电离势以及发射光谱. 随后, Eland^[7] 利用光电子-光离子符合技术研究 ICl⁺ 分子离子的角分布、能量分配和分支比, 发现 ICl⁺ 分子离子的 A²Π_i 态部分能级具有解离稳定性. Dibeler 等^[8] 记录了 1000—1250 Å 范围的离子产率曲线, 但没有对光谱进行分析. Venkateswarlu^[9] 观测到 ICl 分子的里

* 黑龙江省自然科学基金 (批准号: LH2022A026)、黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目 (批准号: 145409330, 145309621) 和国家自然科学基金 (批准号: 42371113) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: ruli06@mails.jlu.edu.cn

德伯态产生的真空紫外吸收光谱, 并指出在这些里德伯态跃迁产生的光谱带中, 能量处于 $(81362 \pm 80) \text{ cm}^{-1}$ 可能对应于 ICl^+ 分子离子的 $X^2\Pi_{3/2}$ 态. 在另一项研究中 Tuckett 等^[10] 采用光电离-荧光光子符合技术仍未观察到 ICl^+ 分子离子荧光, 并采用玻璃/聚四氟乙烯进气系统和 NeI 激发对 ICl^+ 分子离子进行实验得到 $A^2\Pi$ 态的电子分支比为 0.4. Kaur 等^[11] 研究了 ICl 分子中的离子对形成, 在初始电离区域, 发现正、负离子曲线高度基本相同, 证实了它们在离子对解离中的共同作用. Yenchu 等^[12] 利用同步辐射和穿透场电子能谱仪在分子价电离区对 ICl^+ 分子离子进行了高分辨率 (1—11 meV) 阈值光电子能谱研究, 得到了 ICl^+ 分子离子 $X^2\Pi$ 态的两个自旋-轨道分量的精确振动常数, 发现 ICl^+ 分子离子的 $X^2\Pi_{3/2}$ 和 $X^2\Pi_{1/2}$ 态 $\nu^+ = 0$ 的绝热电离势分别为 $(10.076 \pm 0.002) \text{ eV}$ 和 $(10.655 \pm 0.002) \text{ eV}$, 得到 $A^2\Pi$ 态 $\nu^+ = 0$ 的绝热电离势为 12.5 eV. Ridley 等^[13] 利用 ICl 分子的零动能光谱和 ICl 分子的 (2+1) 共振增强多光子电离光谱的新数据, 重新分析 ICl 分子的真空紫外吸收光谱, 得到 ICl^+ 分子离子基态 $X^2\Pi_{3/2}(\nu^+ = 2)$ 绝热电离势为 $(81246 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$.

相比于实验研究, 截止目前关于 ICl^+ 分子离子电子结构的理论研究相对较少. Straub 和 McLean^[14] 应用自洽场分子轨道方法计算了 ICl 分子及 ICl^+ 分子离子的电子结构, 给出了 ICl 分子的电离能. 随后, Dyke 等^[15] 采用考虑相对论效应修正的 Hartree-Fock 方法给出 ICl^+ 分子离子一系列电子态的垂直电离能. Balasubramanian^[16] 利用相对论组态相互作用计算的方法 (relativistic configuration interaction, RCI) 计算了 ICl^+ 分子离子的能量较低的电子态的势能曲线 (potential energy curves, PECs), 得到了 4 个束缚态 $X^2\Pi_{3/2}$, $X^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi(\Pi)$ 和 $^2\Sigma_{1/2}^+$ 的光谱常数, 讨论了 ICl^+ 分子离子低激发态的组态成分. 目前, 仅仅只有 Balasubramanian^[16] 应用考虑相对论效应的组态相互作用方法研究了 ICl^+ 分子离子能量较低的几个电子态的电子结构和光谱常数. 之前的理论研究尚未阐明电子态之间的相互作用、预解离机制和辐射跃迁性质. 在本工作中, 我们使用高精度的多参考组态相互作用 (multi-reference configuration interaction, MRCI) 方法计算了 21 个 Λ -S 态和 42 个 Ω 态的能量本征值. 研究了 ICl^+ 分子离子的电

子结构、光谱常数和跃迁性质. 此外, 对低激发态的预解离机理进行研究, 并对低激发束缚态的辐射寿命进行预测.

2 计算方法

应用 MOLPRO^[17] 程序对 ICl^+ 分子离子的低激发态进行从头计算. 在计算中, I 原子所使用的基组是包含赝势 ECP28MDF 的 aug-cc-pwCVQZ-PP 基组, Cl 原子所使用的基组是 aug-cc-pVQZ 基组^[18,19]. 本文的所有计算在 $C_{\infty v}$ 点群的阿贝尔子群 C_{2v} 点群对称性下进行. C_{2v} 点群包含 4 个不可约表示为 A_1 , B_1 , B_2 和 A_2 . 分子的光谱项与 C_{2v} 点群的不可约表示之间的对应关系如下: $\Sigma^+ \rightarrow A_1$, $\Sigma^- \rightarrow A_2$, $\Pi \rightarrow B_1 + B_2$, $\Delta \rightarrow A_1 + A_2$ 和 $\Phi \rightarrow B_1 + B_2$.

对于该分子结构具体的计算则是通过以下步骤进行的. 在采用 Hartree-Fock (HF) 自洽场方法得到 ICl^+ 分子离子基态的单组态波函数的基础上利用完全活性空间自洽场 (complete active space self-consistent field, CASSCF)^[20,21] 计算多组态波函数. 再应用优化的 CASSCF 波函数进行 MRCI 计算^[22,23], 同时考虑到截断组态空间对电子结构精确度的影响, 引入了 Davidson 修正 (+Q)^[24]. 在 CASSCF 计算中, 活性空间的选取是十分重要的, 经过测试选取了 11 个分子轨道 $5a_1$, $3b_1$ 和 $3b_2$ 作为该分子的活性空间. 在 MRCI+Q 计算时, 将 $4s4p(\text{I})$ 壳层和 $1s2s(\text{Cl})$ 壳层的电子放入冻芯轨道, 将 I 的 $4d$ 轨道作为 5 个非活性轨道纳入芯-价电子关联能计算. 采用自旋-轨道 ECP 算符, 将自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 作为微扰, 对角化自旋-轨道哈密顿矩阵^[25], 得到纳入 SOC 效应的本征能量和本征函数, 并给出了 Ω 态的 PECs. 基于 PECs 计算, 通过 LEVEL 程序^[26] 求解一维核 Schrödinger 方程, 得出 Λ -S 和 Ω 态的光谱常数.

3 结果讨论

3.1 ICl^+ 分子离子 Λ -S 态的势能曲线、光谱常数和偶极矩

应用高精度的 MRCI 方法计算了 ICl^+ 分子离子两个最低解离极限 $\text{I}^+(^3P_g) + \text{Cl}(^2P_u)$, $\text{I}^+(^1D_g) + \text{Cl}(^2P_u)$ 对应的 21 个 Λ -S 态的本征能量. 前期的理论计算表明, Davidson 修正和芯-价电子关联能对

激发态的势能曲线的形状有明显的影响, 因此我们在 ICl⁺ 分子离子的 MRCI 计算中考虑了 Davidson 修正和芯-价电子关联能^[27-32]. 图 1 给出了 15 个二重态和 6 个四重态的 PECs. 表 1 列出了 ICl⁺ 分子离子的基态和激发态在平衡核间距 ($R_e = 2.25 \text{ \AA}$) 位置处的主要电子组态及其所占百分比和垂直激发能, 并将拟合得到的 10 个束缚态的光谱常数列于表 2 中. 从表 1 可以看出, 激发态 $1^4\Sigma^-$, $2^2\Pi$, $1^2\Delta$, $1^2\Sigma^+$, $3^2\Pi$, $3^2\Sigma$ 电子组态成分均表现出明显的多组态特征, 采用 MRCI 方法来计算能保证激发态电子结构的准确性.

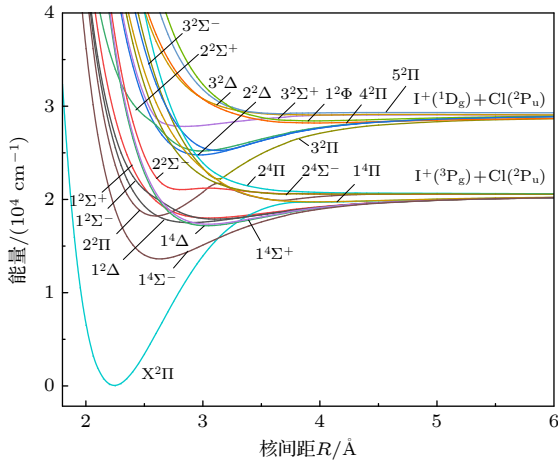


图 1 ICl⁺ 分子离子的 Λ -S 态势能曲线

Fig. 1. Potential energy curves of the Λ -S states of ICl⁺ molecular ion.

表 1 ICl⁺ 分子离子 R_e 附近的组态权重和垂直激发能

Table 1. Electronic configuration and vertical excitation energies of ICl⁺ molecular ion at R_e .

Λ -S 态	R_e 附近的组态权重/%	T/cm^{-1}
$X^2\Pi$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^4 5\pi^3$ (91)	0
$1^4\Sigma^-$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^4 5\pi^2$ (77) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (20)	18885.3
$2^2\Pi$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^4$ (87) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^4 5\pi^3$ (6)	23660.8
$1^2\Delta$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^4 5\pi^2$ (67) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (29)	25549.0
$1^2\Sigma^+$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^4 5\pi^2$ (59) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (34)	28700.8
$2^2\Sigma^+$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^4 5\pi^4$ (94)	33963.0
$1^4\Delta$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (99)	35589.7
$2^2\Delta$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (96)	43617.4
$3^2\Sigma^+$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (95)	44332.0
$3^2\Sigma^-$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (67) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 11\sigma^2 3\pi^4 4\pi^4 5\pi^2$ (22) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^4 5\pi^2$ (9)	52169.3
$3^2\Pi$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^2 3\pi^4 4\pi^4 5\pi^1$ (48) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^2 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^2$ (48)	53534.0

ICl⁺ 分子离子的基态为 $X^2\Pi$, 其主要的电子组态成分是 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^4 5\pi^3$. 基态 D_0 在 MRCI 水平下的理论计算值为 2.50 eV, 与实验结果 2.52 eV^[33] 吻合较好. $2^2\Pi$ 态的主要的电子组态为 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^4$ (87%) 和 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^4 5\pi^3$ (6%), 分别对应于基态的 $4\pi \rightarrow 5\pi$ 跃迁和 $10\sigma \rightarrow 11\sigma$ 跃迁. $2^2\Pi$ 的简谐振动频率 ω_e 和平衡核间距 R_e 计算结果分别为 259 cm^{-1} 和 2.59 \AA , 与 Balasubramanian^[16] 利用相对论组态相互作用计算的结果 207 cm^{-1} 和 2.78 \AA 一致. $3^2\Pi$ 的主要的电子组态为 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^2 3\pi^4 4\pi^4 5\pi^1$ (48%) 和 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^2 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^2$ (48%). 理论计算得到的 $3^2\Pi$ 的态绝热激发能 T_e 为 22122 cm^{-1} , 比实验结果 22420 cm^{-1} ^[33] 仅小 298 cm^{-1} (1.3%). $1^4\Delta$, $3^2\Sigma^+$, $2^2\Delta$ 态主要的电子组态是 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$, 即将基态的 4π 的一个电子激发到 11σ . $2^2\Sigma^+$ 态主要的电子组态是 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^4 5\pi^4$ (94%), 即将基态的 10σ 的一个电子激发到外层的 5π .

由于分子的成键特性可以通过偶极矩 (dipole moments, DMs) 体现出来. 因此, 本文在 MRCI 水平上计算出 21 个 Λ -S 态的偶极矩, 其结果列于图 2. 为直观起见, 图 2(a), (b) 分别给出了双重和四重 Λ -S 态的偶极矩曲线. 如图 2 所示, 随着核间距的增大, 所有电子态的偶极矩曲线都逐渐趋于正无穷, 表明最低两个解离极限的解离产物均为离子. 从图 1 可以看出, $2^2\Pi/3^2\Pi$ 和 $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ 分别在核间距 3.05—3.20 \AA 和 2.50—2.65 \AA 之间发生明显的避免交叉现象. 同时, 从图 2 还可以发现, 在上述区域内, $2^2\Pi/3^2\Pi$ 和 $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ 的 DMs 曲线也发生了显著变化. 为了更清楚地解释这一现象, 图 3 给出了 $2^2\Pi/3^2\Pi$ 和 $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ 的相关权重随着核间距的变化.

图 3(a) 所示为 $2^2\Pi$ 态 (实线) 和 $3^2\Pi$ 态 (划线) 的主要电子组态成分 con-A 和 con-B 的变化曲线. 其中, con-A 为 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^2 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^2$, con-B 为 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^4$. 当核间距较小时, $3^2\Pi$ 态中的 con-A 发挥着关键作用, 但在接近避免交叉点 (R_{ACP}) 时作用迅速减弱; 其主要电子成分 con-B 开始发挥重要作用. 以 R_{ACP} 点为分界点, $2^2\Pi$ 与 $3^2\Pi$ 态的主要电子组态构成呈现出互补的变化趋势.

表 2 ICl⁺分子离子 Λ -S 态的光谱常数
 Table 2. Spectroscopic constants of the Λ -S states of ICl⁺ molecular ion.

Λ -S态		T_e/cm^{-1}	D_0/eV	B_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$R_e/\text{\AA}$
X ² Π	本文	0	2.50	0.1221	432	2.24
	实验 ^{a)}	0	2.52			
2 ² Π	本文	18218	0.27	0.0915	259	2.59
	实验 ^{b)}	19551				
	理论 ^{c)}	14352			207	2.78
1 ² Δ	本文	17516	0.35	0.0737	109	2.89
1 ⁴ Σ^-	本文	13617	0.83	0.0889	218	2.63
1 ⁴ Δ	本文	17183	0.39	0.0670	138	3.03
1 ² Σ^+	本文	18015	0.28	0.0654	153	3.05
3 ² Π	本文	22122	0.80	0.0628	526	3.14
	实验 ^{a)}	22420				
2 ² Δ	本文	24768	0.52	0.0696	171	2.97
2 ² Σ^+	本文	25192	0.47	0.0687	164	2.99
3 ² Σ	本文	25241	0.46	0.0630	181	3.13

注: ^{a)}文献[33]; ^{b)}文献[12]; ^{c)}文献[16].

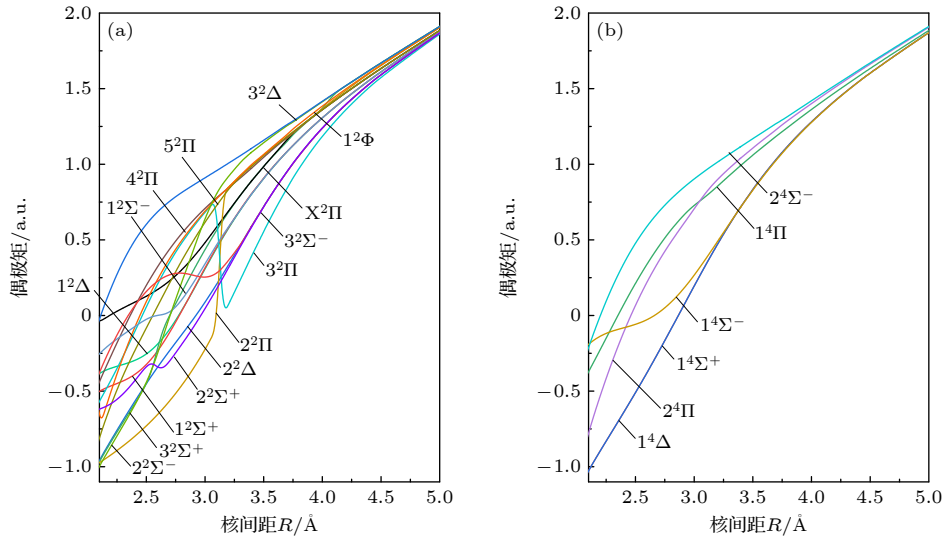


图 2 ICl⁺分子离子的 Λ -S 态偶极矩曲线 (a) 双重态的偶极矩; (b) 四重态的偶极矩

Fig. 2. Dipole moments curves of the Λ -S states of ICl⁺ molecular ion: (a) Dipole moment of the doublet state; (b) dipole moment of the quartet state.

图 3(b) 给出了 3² Σ^+ 态 (实线) 和 2² Σ^+ 态 (划线) 的主要电子组态成分 con-C 和 con-D 的变化曲线. con-C 为 $7\sigma^28\sigma^29\sigma^210\sigma^111\sigma^03\pi^44\pi^45\pi^4$, con-D 为 $7\sigma^28\sigma^29\sigma^210\sigma^211\sigma^13\pi^44\pi^35\pi^3$. 在核间距较小时, 2² Σ^+ 态中 con-C 起到了极为重要的作用. 同样在经过 R_{ACP} 点之后, 2² Σ^+ 态的主要电子组态成分由 con-C 转变为 con-D. 2² Σ^+ 与 3² Σ^+ 态的主要组态成分变化以 R_{ACP} 点为分界点同样呈现出互补的特点.

2² Π /3² Π 与 2² Σ^+ /3² Σ^+ 的主要组态成分在 R_{ACP}

区域均出现了相互交换的情况. 这一现象充分说明, 具有相同对称性的电子态, 其组态成分在经过 R_{ACP} 点之后会发生互换. 而且, 2² Π /3² Π 与 2² Σ^+ /3² Σ^+ 的主要组态成分的变化会导致 R_{ACP} 区域的 DMs 发生突变.

3.2 ICl⁺分子离子 Λ -S 态的自旋-轨道耦合及预解离

为了研究 Λ -S 态的曲线交叉所导致的电子态之间的相互作用以及这些电子态的耦合导致的预

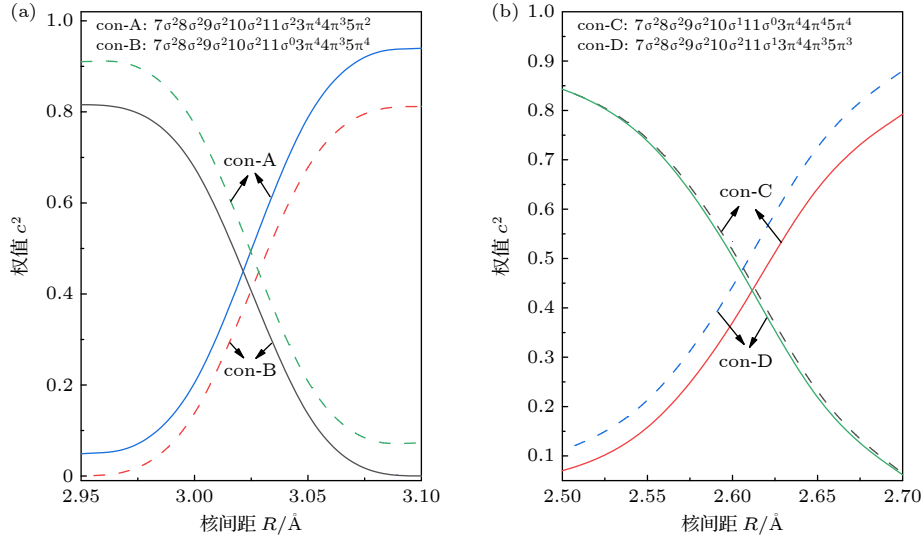

 图 3 $2^2\Pi/3^2\Pi$ (a) 和 $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ (b) 的组态权重 (c^2)

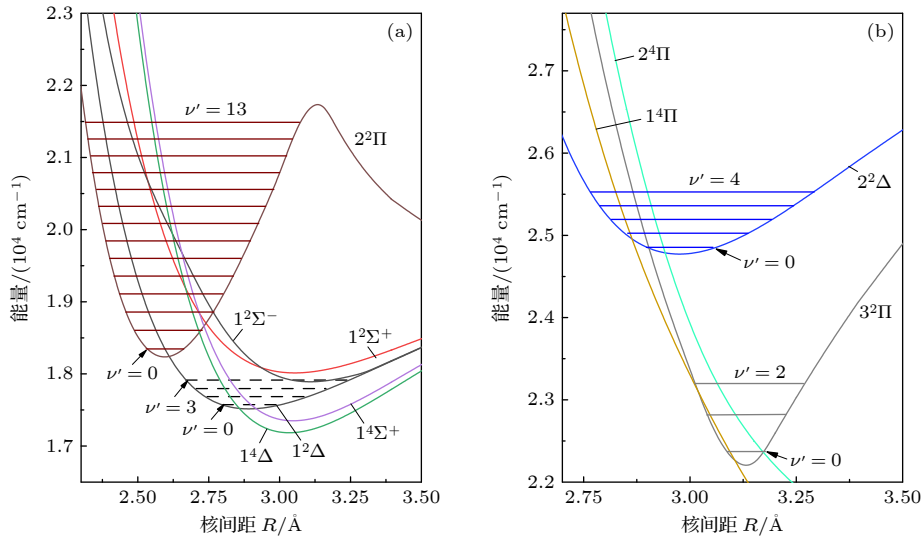
 Fig. 3. The R -dependent weights (c^2) of the electronic configurations of $2^2\Pi/3^2\Pi$ (a) and $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ (b) states.


图 4 交叉区域振动能级的放大视图

Fig. 4. An amplified view of crossing region with the corresponding vibrational levels.

解离, 图 4 所示为 4 个交叉区域的放大视图, 并计算了包含交叉区域相关电子态的 SOC 矩阵元. 图 4(a) 中的两个交叉区域位于 $17000\text{--}22000\text{ cm}^{-1}$ 能量范围内. 第 1 个交叉区域在 $R = 2.60\text{--}2.80\text{ \AA}$ 处, 由 $2^2\Pi$ 态和 $1^2\Sigma^-$, $1^2\Sigma^+$, $1^4\Sigma^+$, $1^2\Delta$, $1^4\Delta$ 态交叉引起的. 第 2 个交叉区域在 $R = 2.80\text{--}2.95\text{ \AA}$, 由 $1^2\Delta$ 态和 $1^4\Sigma^+$, $1^4\Delta$ 态交叉引起的. 图 4(b) 中的两个交叉区域位于 $22000\text{--}26000\text{ cm}^{-1}$ 能量范围内. 第 3 个交叉区域在 $R = 2.70\text{--}2.95\text{ \AA}$ 处, 由 $2^2\Delta$ 态和 $1^4\Pi$, $2^4\Pi$, $3^2\Pi$ 态交叉引起的. 第 4 个交叉区域在 $R = 3.00\text{--}3.20\text{ \AA}$, 由 $3^2\Pi$ 态和 $1^4\Pi$, $2^4\Pi$ 态交叉引起的. 为了进一步研究这些交叉态的相互作用, 图 5(a),

(b) 给出了计算得到的涉及 $2^2\Pi/1^2\Delta$ 和 $2^2\Delta/3^2\Pi$ 态的 SOC 矩阵元. 如图 4(a) 所示, 在振动能级 $\nu' = 0$, $\nu' = 1$ 和 $\nu' = 2$ 附近, $2^2\Pi$ 态和 $1^2\Sigma^-$, $1^2\Sigma^+$, $1^4\Sigma^+$, $1^2\Delta$, $1^4\Delta$ 态交叉. 相交点的 SOC 矩阵元在交叉点的绝对值均超过 664 cm^{-1} , 这导致 $2^2\Pi$ 态发生下面的预解离: $2^2\Pi(\nu' \geq 2) \rightarrow 1^2\Sigma^-$, $2^2\Pi(\nu' \geq 1) \rightarrow 1^2\Sigma^+$, $2^2\Pi(\nu' > 1) \rightarrow 1^4\Sigma^+$, $2^2\Pi(\nu' \geq 0) \rightarrow 1^2\Delta$, $2^2\Pi(\nu' \geq 1) \rightarrow 1^4\Delta$. $1^2\Delta$ 态在振动能级 $\nu' = 0$ 附近和 $1^4\Sigma^+$, $1^4\Delta$ 态相交, 相交点的 SOC 矩阵元绝对值均超过 1484 cm^{-1} , 满足发生预解离的条件. $1^2\Delta$ 态 $\nu' \geq 0$ 振动能级会通过 $1^2\Delta \rightarrow 1^4\Sigma^+$, $1^2\Delta \rightarrow 1^4\Delta$ 通道发生预解离. 在振动能级 $\nu' = 0$ 和 $\nu' = 1$

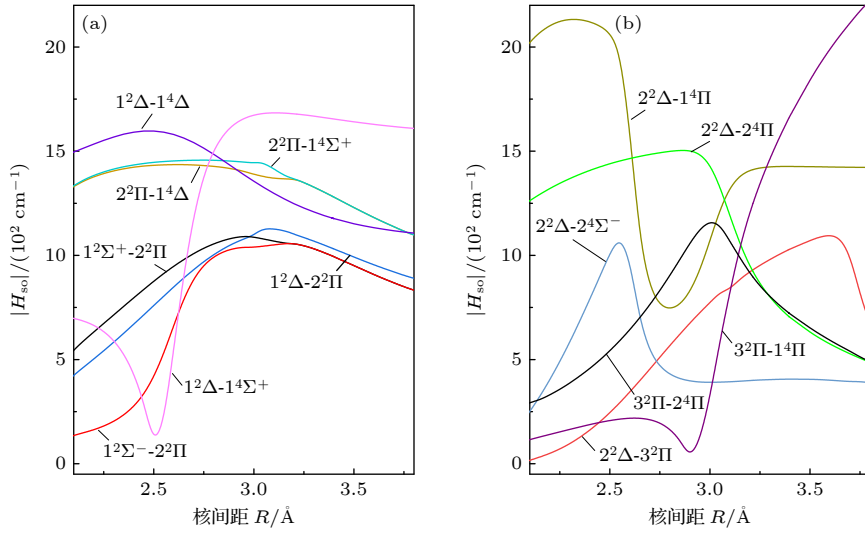

 图 5 包含 $2^2\Pi$, $1^2\Delta$ 态 (a) 和 $2^2\Delta$, $3^2\Pi$ 态 (b) 的自旋-轨道耦合矩阵元随核间距的变化

 Fig. 5. Variation curves of spin-orbit coupling matrix elements of $2^2\Pi$, $1^2\Delta$ states (a) and $2^2\Delta$, $3^2\Pi$ states (b) with internuclear distance.

附近, $2^2\Delta$ 态与 $1^4\Pi$, $2^4\Pi$, $3^2\Pi$ 相交, 相交点的 SOC 矩阵元绝对值均超过 454 cm^{-1} , 这导致 $2^2\Delta$ 态的振动能级通过 $2^2\Delta(\nu' \geq 1) \rightarrow 1^4\Pi$, $2^2\Delta(\nu' \geq 0) \rightarrow 2^4\Pi$, $2^2\Delta(\nu' \geq 0) \rightarrow 3^2\Pi$ 通道发生预解离. $3^2\Pi$ 态在振动能级 $\nu' = 0$, $\nu' = 1$ 和 $\nu' = 2$ 附近和 $1^4\Pi$, $2^4\Pi$ 态相交, 相交点的 SOC 矩阵元绝对值均超过 321 cm^{-1} , 同样满足发生预解离的条件, $3^2\Pi$ 态 $\nu' \geq 0$ 振动能级通过 $3^2\Pi \rightarrow 1^4\Pi$, $3^2\Pi \rightarrow 2^4\Pi$ 通道预解离.

3.3 ICl⁺分子离子 Ω 态势能曲线和光谱常数

SOC 效应会影响电子态的结构, 使具有相同 Ω 分量的 Λ -S 态在相互交叉处形成避免交叉现象, 进而使得这些避免交叉区域的 PECs 变得极为复杂. 通过对包含 ECP 算符的分子体系哈密顿量求

解其本征值方程, 从而获得了 Ω 态的能量. 表 3 列出了这些 Ω 态的解离关系和解离极限之间的能量. 其他解离极限相对于最低解离极限 $\text{I}^+(\text{}^3\text{P}_{g_2}) + \text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{u_{3/2}})$ 的能量差分别为 821 , 6433 , 6901 , 7254 , 7722 , 13950 和 14771 cm^{-1} , 与实验结果^[34] 的差值分别为 61 cm^{-1} (6.91%), 15 cm^{-1} (0.23%), 186 cm^{-1} (2.62%), 76 cm^{-1} (1.04%), 247 cm^{-1} (3.10%), 223 cm^{-1} (1.62%) 和 161 cm^{-1} (1.10%). 此外, $\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{3/2})-\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{1/2})$ 的 SOC 劈裂计算结果为 821 cm^{-1} , 这与 882 cm^{-1} 的实验测量结果吻合较好^[34]. SOC 效应导致 ICl⁺分子离子的 21 个 Λ -S 态劈裂成 42 个 Ω 态. 为了清晰可见, 相同对称性 $\Omega = 1/2$, $\Omega = 3/2$, $\Omega = 5/2$ 和 $\Omega = 7/2$ 的 PECs 分别如图 6(a), (d) 所示. 基于理论计算的 Ω 态的势能

 表 3 ICl⁺分子离子 Ω 态的解离关系

 Table 3. Dissociation relationships of Ω states of ICl⁺ molecular ion.

原子态(I ⁺ +Cl)	Ω 态	能量/cm ⁻¹	
		本文	实验 ^{a)}
$\text{I}^+(\text{}^3\text{P}_{g_2})+\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{u_{3/2}})$	$7/2, 5/2(2), 3/2(3), 1/2(4)$	0	0
$\text{I}^+(\text{}^3\text{P}_{g_2})+\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{u_{1/2}})$	$5/2, 3/2(2), 1/2(2)$	821	882
$\text{I}^+(\text{}^3\text{P}_{g_0})+\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{u_{3/2}})$	$3/2, 1/2$	6433	6448
$\text{I}^+(\text{}^3\text{P}_{g_1})+\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{u_{3/2}})$	$5/2, 3/2(2), 1/2(3)$	6901	7087
$\text{I}^+(\text{}^3\text{P}_{g_0})+\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{u_{1/2}})$	$1/2$	7254	7330
$\text{I}^+(\text{}^3\text{P}_{g_1})+\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{u_{1/2}})$	$3/2, 1/2(2)$	7722	7969
$\text{I}^+(\text{}^1\text{D}_{g_2})+\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{u_{3/2}})$	$7/2, 5/2(2), 3/2(3), 1/2(4)$	13950	13727
$\text{I}^+(\text{}^1\text{D}_{g_2})+\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{u_{1/2}})$	$5/2, 3/2(2), 1/2(2)$	14771	14610

注: ^{a)}文献^[34].

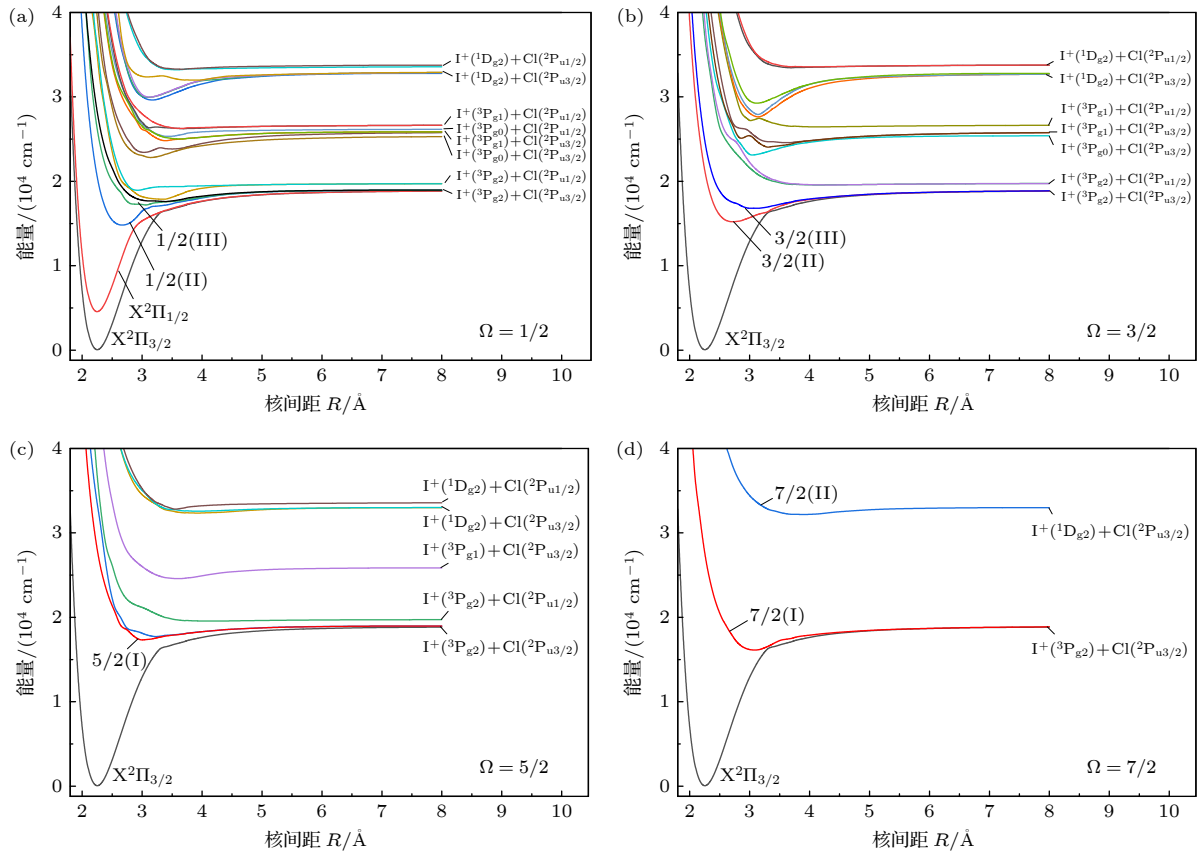

 图 6 ICl^+ 分子离子的 Ω 态势能曲线

 Fig. 6. Potential energy curves of the Ω states of ICl^+ molecular ion.

 表 4 ICl^+ 分子离子 Ω 态的光谱常数

 Table 4. Spectroscopic constants of Ω states of ICl^+ molecular ion.

Ω 态		T_e/cm^{-1}	D_0/eV	B_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$R_e/\text{Å}$	R_e 处主要的 Λ -S 成分/%
$X^2\Pi_{3/2}$	本文	0	2.31	0.1216	419	2.250	
	实验 ^{a)}				390		$X^2\Pi$ (98.1)
	实验 ^{b)}				429	2.240 ± 0.01	
	理论 ^{c)}				311	2.470	
$X^2\Pi_{1/2}$	本文	4501	1.75	0.1217	426	2.248	
	实验 ^{d)}	4680					$X^2\Pi$ (97.7)
	实验 ^{b)}	4670 ± 16			437	2.224 ± 0.001	
	理论 ^{c)}	5424			314	2.460	
1/2(II)	本文	14808	0.50	0.0864	244	2.666	$1^4\Sigma^-$ (79.7) $1^2\Sigma^+$ (12.5)
1/2(III)	本文	17191	0.21	0.0656	78	3.063	$1^2\Sigma^-$ (38.3) $1^4\Sigma^+$ (25.7) $3^2\Pi$ (10.8) $1^2\Pi$ (5.8)
3/2(II)	本文	15202	0.44	0.0831	156	1.518	$1^4\Sigma^-$ (80.7) $1^4\Sigma^+$ (6.7)
3/2(III)	本文	16795	0.21	0.0649	107	3.003	$1^4\Delta$ (58.3) $1^2\Delta$ (34.8)

 注: ^{a)}文献[6]; ^{b)}文献[12]; ^{c)}文献[16]; ^{d)}文献[33].

曲线, 应用数值积分方法获得了束缚 Ω 态光谱常数, 这些结果见表 4. 在 SOC 效应的影响下, 基态 $X^2\Pi$ 劈裂成两个 Ω 态 $X^2\Pi_{1/2}$ 和 $X^2\Pi_{3/2}$, 四重态 $1^4\Sigma$ 分裂为两个 Ω 态 1/2(II) 和 3/2(II), 1/2(II)-3/2(II) 的自旋-轨道分裂为 394 cm^{-1} .

考虑到 SOC 效应后, 我们计算的基态 $X^2\Pi_{3/2}$ 的 ω_e 为 419 cm^{-1} , 比实验结果 390 cm^{-1} 高 29 cm^{-1} (7.42%)^[6]. 比 Yench 等^[12] 观测的 ω_e 值 429 cm^{-1} 仅小 10 cm^{-1} (2.33%). 我们计算的 $X^2\Pi_{3/2}$ 的 R_e 为 2.250 Å 与实验结果 (2.240 ± 0.01) Å ^[12] 一致, 相

对之前的理论结果 2.470 \AA ^[16], 偏差有较为明显缩小. 对于 $X^2\Pi_{1/2}$, ω_e 和 $\omega_e x_e$ 的计算结果分别为 426 cm^{-1} 和 2.13 cm^{-1} , 与 Yenchu 等^[12] 实验值 437 cm^{-1} 和 2.08 cm^{-1} 仅仅相差 11 cm^{-1} (2.52%) 和 0.05 cm^{-1} (2.40%). 我们计算的 $X^2\Pi_{1/2}$ 的 R_e 为 2.248 \AA , 仅仅比实验结果 (2.224 ± 0.001) \AA ^[12] 高 0.024 \AA (1.08%), 与之前的理论结果 2.460 \AA ^[16] 相比, 误差有较为明显的减少. 我们计算的 $X^2\Pi_{1/2}$ - $X^2\Pi_{3/2}$ 的自旋-轨道分裂值为 4501 cm^{-1} , 仅比实验值 4680 cm^{-1} 和 $(4670 \pm 16) \text{ cm}^{-1}$ 小 179 cm^{-1} (3.82%)^[33] 和 169 cm^{-1} (3.62%)^[12].

与纯 Λ -S 态 $1^4\Sigma$ 相比, 计算的 $1/2(\text{II})$ 和 $3/2(\text{II})$ 的 T_e 分别增高 1191 和 1585 cm^{-1} . 考虑 SOC 效应的影响, $1^4\Sigma_{1/2}^-$ ($1/2(\text{II})$) 的 ω_e 值从 218 cm^{-1} 变化到 244 cm^{-1} , 增大了 26 cm^{-1} ; $1^4\Sigma_{3/2}^-$ ($3/2(\text{II})$) 的 ω_e 值变为 156 cm^{-1} , 减小了 62 cm^{-1} . 理论计算得到的 $1/2(\text{II})$ 和 $3/2(\text{II})$ 的 D_0 分别为 0.50 和 0.44 eV , 这明显小于纯 Λ -S 态 $1^4\Sigma$ 的结果 0.83 eV . 总之, 考虑到 T_e 和 D_0 的明显变化, 可以发现 SOC 效应对 Franck-Condon 区域激发态的 PECs 形状和解离能 D_0 具有显著影响.

3.4 ICl⁺分子离子的跃迁性质

根据 Franck-Condon 原理, Franck-Condon 因子可以表示 ν - ν' 跃迁光谱带的强度分布. 在 MRCI 水平上计算了其跃迁偶极矩 (transition

dipole moments, TDMs), 阐明了 ICl⁺分子离子的跃迁性质. 计算出的 $2^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$, $3^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$, $1^2\Delta$ - $X^2\Pi$ 和 $2^2\Delta$ - $X^2\Pi$ 的 TDMs 如图 7(a) 所示. 随着核间距的增大, $2^2\Delta$ - $X^2\Pi$ 跃迁的 TDM 逐渐减小, $1^2\Delta$ - $X^2\Pi$ 的跃迁曲线在核间距 2.00 — 2.50 \AA 之间逐渐减小, 之后增大再减小, 在核间距 2.90 \AA 处出现一个峰值为 0.018 a.u. 的波峰. $2^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$ 与 $3^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$ 在核间距 2.50 — 2.75 \AA 处跃迁曲线发生了变化, 这是由于相同对称性的电子态之间的避免交叉现象所致. 图 7(b) 给出了 $1/2(\text{II})$ - $X^2\Pi_{3/2}$, $1/2(\text{III})$ - $X^2\Pi_{3/2}$ 和 $3/2(\text{III})$ - $X^2\Pi_{3/2}$ 的 TDMs 曲线. 如图 7 所示, 当键长的增大超过 Franck-Condon 区域时, 所有 TDMs 都趋近于零. $1/2(\text{II})$ 主要的 Λ -S 成分是 $1^4\Sigma$ (79.7%), $3/2(\text{III})$ 主要的 Λ -S 成分是 $1^4\Delta$ (58.3%) 和 $1^2\Delta$ (34.8%), $1/2(\text{III})$ 主要的 Λ -S 成分包含了 $1^2\Sigma$ 在内的多个二重态. 根据电偶极跃迁选择规则, 双重态-双重态允许跃迁, 而四重态-双重态禁止跃迁, 所以 $1/2(\text{II})$ 态到基态平衡核间距附近的 TDM 比其他 $1/2(\text{III})$ 态和 $3/2(\text{III})$ 态到基态的跃迁小的多.

应用 LEVEL 程序^[26] 获得了 $2^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$, $3^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$, $1^2\Delta$ - $X^2\Pi$, $2^2\Delta$ - $X^2\Pi$ 和 $1/2(\text{II})$ - $X^2\Pi_{3/2}$, $1/2(\text{III})$ - $X^2\Pi_{3/2}$, $3/2(\text{III})$ - $X^2\Pi_{3/2}$ 跃迁的 Franck-Condon 因子, 相关的计算结果如表 5 所列. 随着振动能级 ν 和 ν' 的逐渐增大, 上述两个跃迁状态的 Franck-Condon 因子都在逐渐增大.

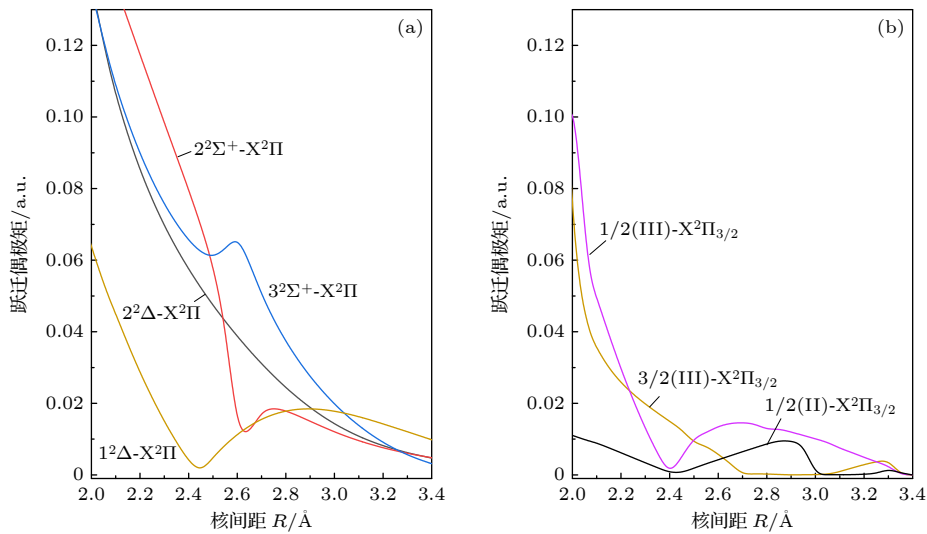


图 7 ICl⁺分子离子跃迁偶极矩曲线

Fig. 7. Transition dipole moments curves of ICl⁺ molecular ion.

表 5 ICl⁺分子离子跃迁的 Frank-Condon 因子
 Table 5. Frank-Condon factors for the transition of ICl⁺ molecular ion.

		$\nu'' = 0$	$\nu'' = 1$	$\nu'' = 2$	$\nu'' = 3$	$\nu'' = 4$
$1^2\Delta-X^2\Pi$						
$\nu' = 0$	本文	1.888×10^{-17}	8.612×10^{-16}	1.956×10^{-14}	2.919×10^{-13}	3.193×10^{-12}
$\nu' = 1$	本文	3.271×10^{-16}	1.436×10^{-14}	3.138×10^{-13}	4.501×10^{-12}	4.724×10^{-11}
$\nu' = 2$	本文	2.958×10^{-15}	1.252×10^{-13}	2.635×10^{-12}	3.635×10^{-11}	3.662×10^{-10}
$2^2\Delta-X^2\Pi$						
$\nu' = 0$	本文	4.361×10^{-27}	5.255×10^{-25}	2.996×10^{-23}	1.085×10^{-21}	2.796×10^{-20}
$\nu' = 1$	本文	1.373×10^{-25}	1.547×10^{-23}	8.325×10^{-22}	2.864×10^{-20}	7.046×10^{-19}
$\nu' = 2$	本文	2.081×10^{-24}	2.230×10^{-22}	1.149×10^{-20}	3.797×10^{-19}	8.989×10^{-18}
$2^2\Sigma^+-X^2\Pi$						
$\nu' = 0$	本文	5.553×10^{-27}	5.602×10^{-25}	2.715×10^{-23}	8.439×10^{-22}	1.889×10^{-20}
$\nu' = 1$	本文	2.304×10^{-25}	2.065×10^{-23}	9.017×10^{-22}	2.559×10^{-20}	5.290×10^{-19}
$3^2\Sigma^+-X^2\Pi$						
$\nu' = 0$	本文	4.161×10^{-18}	2.943×10^{-16}	1.010×10^{-14}	2.216×10^{-13}	3.456×10^{-12}
$\nu' = 1$	本文	4.071×10^{-17}	2.814×10^{-15}	9.431×10^{-14}	2.019×10^{-12}	3.067×10^{-11}
$\nu' = 2$	本文	2.033×10^{-16}	1.374×10^{-14}	4.503×10^{-13}	9.412×10^{-12}	1.394×10^{-10}
$1/2(\text{II})-X^2\Pi_{3/2}$						
$\nu' = 0$	本文	1.226×10^{-9}	3.102×10^{-8}	3.870×10^{-7}	3.155×10^{-6}	1.872×10^{-5}
$\nu' = 1$	本文	1.923×10^{-8}	4.431×10^{-7}	4.996×10^{-6}	3.649×10^{-5}	1.921×10^{-4}
$\nu' = 2$	本文	1.679×10^{-7}	3.501×10^{-6}	3.541×10^{-5}	2.296×10^{-4}	1.060×10^{-3}
$1/2(\text{III})-X^2\Pi_{3/2}$						
$\nu' = 0$	本文	1.314×10^{-22}	9.703×10^{-21}	3.517×10^{-19}	8.368×10^{-18}	1.457×10^{-16}
$\nu' = 1$	本文	5.532×10^{-21}	3.879×10^{-19}	1.346×10^{-17}	3.083×10^{-16}	5.184×10^{-15}
$\nu' = 2$	本文	2.944×10^{-20}	1.987×10^{-18}	6.647×10^{-17}	1.468×10^{-15}	2.379×10^{-14}
$3/2(\text{III})-X^2\Pi_{3/2}$						
$\nu' = 0$	本文	1.106×10^{-22}	5.929×10^{-21}	1.542×10^{-19}	2.607×10^{-18}	3.216×10^{-17}
$\nu' = 1$	本文	3.736×10^{-21}	1.836×10^{-19}	4.435×10^{-18}	7.052×10^{-17}	8.256×10^{-16}

 表 6 ICl⁺分子离子的辐射寿命
 Table 6. Radiative lifetimes of ICl⁺ molecular ion.

跃迁	辐射寿命/s			
		$\nu' = 0$	$\nu' = 1$	$\nu' = 2$
$1^2\Delta-X^2\Pi$	本文	5.69×10^{-3}	4.92×10^{-3}	4.40×10^{-3}
$2^2\Delta-X^2\Pi$	本文	5.83×10^{-5}	6.18×10^{-5}	6.99×10^{-5}
$2^2\Sigma^+-X^2\Pi$	本文	2.91×10^{-5}	3.28×10^{-5}	
$3^2\Sigma^+-X^2\Pi$	本文	1.58×10^{-5}	1.66×10^{-5}	1.83×10^{-5}
$1/2(\text{II})-X^2\Pi_{3/2}$	本文	3.73×10^{-2}	3.42×10^{-2}	3.09×10^{-2}
$1/2(\text{III})-X^2\Pi_{3/2}$	本文	1.38×10^{-2}	5.43×10^{-3}	7.61×10^{-3}
$3/2(\text{III})-X^2\Pi_{3/2}$	本文	3.28×10^{-2}	2.06×10^{-2}	

自发辐射的寿命计算公式为

$$\begin{aligned}
 \tau_{\nu'} &= (A_{\nu'})^{-1} \\
 &= \frac{3h}{64\pi^4 |a_0 e \text{TDM}|^2 \sum_{\nu''} q_{\nu', \nu''} (\Delta E_{\nu', \nu''})^3} \\
 &= \frac{4.936 \times 10^5}{|\text{TDM}|^2 \sum_{\nu''} q_{\nu', \nu''} (\Delta E_{\nu', \nu''})^3} \quad (1)
 \end{aligned}$$

其中, a_0 是玻尔半径, h 是普朗克常数, $q_{\nu', \nu''}$ 是 ν'

和 ν'' 振动态之间的 Franck-Condon 因子, TDM 是以 a.u. 为单位的跃迁偶极矩, $\Delta E_{\nu', \nu''}$ (单位: cm^{-1}) 是振动能级 ν' 与 ν'' 的能量间隔. 束缚态能量较低的振动能级的辐射寿命 $\tau_{\nu'}$ (以 s 为单位) 可以通过应用 (1) 式获得. 表 6 估算了 $2^2\Sigma^+-X^2\Pi$, $3^2\Sigma^+-X^2\Pi$, $1^2\Delta-X^2\Pi$, $2^2\Delta-X^2\Pi$ 和 $1/2(\text{II})-X^2\Pi_{3/2}$, $1/2(\text{III})-X^2\Pi_{3/2}$, $3/2(\text{III})-X^2\Pi_{3/2}$ 跃迁状态的辐射寿命. 其中 $1^2\Delta-X^2\Pi$ 和 $1/2(\text{II})-X^2\Pi_{3/2}$ 跃迁的辐射寿命随

振量子数的增加而明显降低. 由于 $1/2(\text{II})-X^2\Pi_{3/2}$ 平衡核间距附近的 TDM 比其 $1/2(\text{III})-X^2\Pi_{3/2}$, $3/2(\text{III})-X^2\Pi_{3/2}$ 跃迁小的多; 这使得 $1/2(\text{II})$ 态振动能级辐射寿命明显比 $1/2(\text{III})$ 态和 $3/2(\text{III})$ 态的长.

4 结 论

我们应用高精度的 MRCI+Q 方法计算了与 ICl^+ 分子离子两条最低解离极限相关的 21 个 Λ -S 态的电子结构. 计算中考虑了 SOC 效应和芯-价电子关联效应. 确定了 21 个 Λ -S 态和 42 个 Ω 态的 PECs. 在计算的 PECs 基础上, 计算了束缚态的光谱常数, 与实验结果吻合较好. 在避免交叉点附近, $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Pi/3^2\Pi$ 态的 DMs 突变是起因于相应态组态成分的变化. 借助理论计算的 SOC 矩阵元, 阐明了 $2^2\Pi$, $3^2\Pi$, $1^2\Delta$, $2^2\Delta$ 和邻近态之间复杂的相互作用. $2^2\Pi$ 态通过 $1^2\Delta$ 态在 $\nu' = 0$ 振动能级附近开始预解, $1^2\Delta$ 态通过 $1^4\Delta$ 态在 $\nu' = 0$ 振动能级附近开始预解, $2^2\Delta$ 态和 $3^2\Pi$ 态分别通过 $2^4\Pi$ 态和 $1^4\Pi$ 态在 $\nu' = 0$ 振动能级附近快速预解. 此外, 还计算了 $2^2\Sigma^+-X^2\Pi$, $3^2\Sigma^+-X^2\Pi$, $1^2\Delta-X^2\Pi$, $2^2\Delta-X^2\Pi$ 和 $1/2(\text{II})-X^2\Pi_{3/2}$, $1/2(\text{III})-X^2\Pi_{3/2}$, $3/2(\text{III})-X^2\Pi_{3/2}$ 跃迁的 TDMs、弗兰克-康登因子和辐射寿命.

数据可用性声明

支撑本研究数据的数据集可在补充材料 (online) 和科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00140> 中访问获取.

参考文献

[1] Sherwen T, Schmidt J A, Evans M J, Carpenter L J, Großmann K, Eastham S D, Jacob D J, Dix B, Koenig T K, Sinreich R, Ortega I, Volkamer R, Saiz-Lopez A, Prados-Roman C, Mahajan A S, Ordóñez C 2016 *Atmos. Chem. Phys.* **16** 12239

[2] Vogt R, Sander R, Glasow R V, Crutzen P J 1999 *J. Atmos. Chem.* **32** 375

[3] Calvert J G, Lindberg S E 2004 *Atmos. Environ.* **38** 5087

[4] Küpper F C, Feiters M C, Olofsson B, Kaiho T, Yanagida S, Zimmermann M B, Carpenter L J, Luther G W, Lu Z, Jonsson M, Kloo L 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 11598

[5] Evans S, Orchard A F 1971 *Inorg. Chim. Acta.* **5** 81

[6] Potts A W, Price W C 1971 *Trans. Faraday Soc.* **67** 1242

[7] Eland J H D 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 2926

[8] Dibeler V H, Walker J A, McCulloh K E, Rosenstock H M 1971 *Int. J. Mass Spectro. Ion Phys.* **7** 209

[9] Venkateswarlu P 1975 *Can. J. Phys.* **53** 812

[10] Tuckett R P, Castellucci E, Bonneau M 1985 *Chem. Phys.* **92** 43

[11] Kaur D, Yench A J, Donovan R J, Kvaran A, Hopkirk A 1993 *Org. Mass Spectrom.* **28** 327

[12] Yench A J, Lopes M C A, King G C 2000 *Chem. Phys. Lett.* **325** 559

[13] Ridley T, Beattie D A, Cockett M C R, Lawley K P, Donovan R J 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 1398

[14] Straub P A, McLean A D 1974 *Theoret. Chim. Acta* **32** 227

[15] Dyke J M, Josland G D, Sniijders J G, Boerrigter P M 1984 *Chem. Phys.* **91** 419.

[16] Balasubramanian K 1985 *Chem. Phys.* **95** 225

[17] Werner H, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schütz M 2012 *Wires Comput. Mol. Sci.* **2** 242

[18] Peterson K A, Yousaf K E 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 174116

[19] Peterson K A, Dunning Jr T H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10548

[20] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259

[21] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053

[22] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514

[23] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803

[24] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum. Chem.* **8** 61

[25] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823

[26] Le Roy R J 2017 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **186** 167

[27] Wu D L, Liu B K, Zhou W T, Chen J Y, Lai Z L, Liu B, Yan B 2025 *Chin. Phys. B* **34** 043101

[28] Liu M J, Tian Y L, Wang Y, Li X X, He X H, Gong T, Sun X C, Guo G Q, Qiu X B, Li C L 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 023101 (in Chinese) [刘铭婕, 田亚莉, 王瑜, 李晓筱, 和小虎, 宫廷, 孙小聪, 郭古青, 邱选兵, 李传亮 2025 物理学报 **74** 023101]

[29] Zhu Y H, Li R 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 053101 (in Chinese) [朱宇豪, 李瑞 2024 物理学报 **73** 053101]

[30] Li R, Lv H N, Sang J Q, Liu X H, Liang G Y 2024 *Chin. Phys. B* **33** 053101

[31] Wu D L, Guo Z Y, Zhou J J, Ruan W, Zeng X F, Xie A D 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 223101 (in Chinese) [伍冬兰, 郭自依, 周俊杰, 阮文, 曾学锋, 谢安东 2022 物理学报 **71** 223101]

[32] Chen C, Zhao G P, Qi Y Y, Wu Y, Wang J G 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 143102 (in Chinese) [陈晨, 赵国鹏, 祁月盈, 吴勇, 王建国 2022 物理学报 **71** 143102]

[33] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. IV) (New York: Van Nostrand Reinhold) p342

[34] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels* (Washington (DC): National Bureau of Standards Publications)

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Theoretical study on excited states of ICl^+ molecular ion considering spin-orbit coupling*

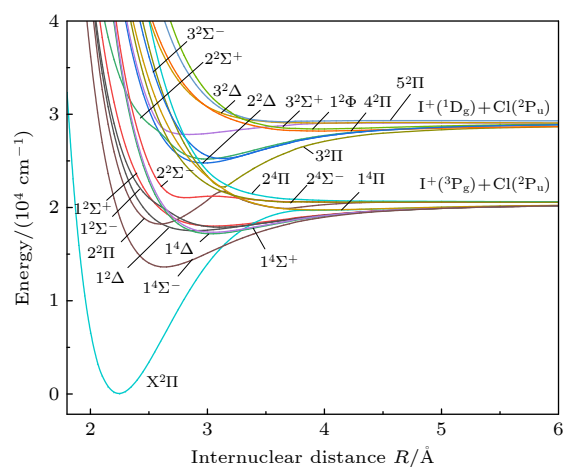
LI Rui[†] DOU Ronglong GAO Ting LI Qinan SONG Chaoqun

(Department of Physics, College of Science, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

(Received 20 April 2025; revised manuscript received 20 May 2025)

Abstract

The electronic structure of the ICl^+ molecular ion is investigated by using high-level multireference configuration interaction (MRCI) method. To improve computational accuracy, Davidson corrections, spin-orbit coupling (SOC), and core-valence electron correlations effects are incorporated into the calculations. The potential energy curves (PECs) of 21 Λ -S states associated with the two lowest dissociation limits $\text{I}^+(\text{}^1\text{D}_g)+\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_u)$ and $\text{I}^+(\text{}^3\text{P}_g)+\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_u)$ are obtained. The dipole moments (DMs) of the 21 Λ -S states of ICl^+ are systematically studied, and the variations of DMs of the identical symmetry state ($2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ and $2^2\Pi/3^2\Pi$) in the avoided crossing regions are elucidated by analyzing the dominant electronic configuration. When considering the SOC effect, the Λ -S states with the same Ω components may form new avoided crossing point, making the PECs more complex. With the help of calculated SOC matrix element, the interaction between crossing states can be elucidated. Spin-orbit coupling matrix elements involving the $2^2\Pi$, $3^2\Pi$, $1^2\Delta$ and $2^2\Delta$ states are calculated. By analyzing potential energy curves of these states and the nearby electronic states, the possible predissociation channels for $2^2\Pi$, $3^2\Pi$, $1^2\Delta$ and $2^2\Delta$ states are provided. Based on the computed PECs, the spectroscopic constants of bound Λ -S and Ω states are determined. The comparison of the spectroscopic constants between Λ -S and Ω states indicates that the SOC effect has an obvious correction to the spectroscopic properties of low-lying states. Finally, the transition properties between excited states and the ground state are studied. Based on the computed transition dipole moments and Franck-Condon factors, radiative lifetimes for the low-lying vibrational levels of excited states are evaluated. All the data presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j.00213.00140>.



Keywords: ICl^+ , MRCI+ Q method, spectroscopic constants, spin-orbit coupling, radiative lifetimes

PACS: 31.50.Df, 31.15.aj, 31.15.ag

DOI: 10.7498/aps.74.20250510

CSTR: 32037.14.aps.74.20250510

* Project supported by the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province, China (Grant No. LH2022A026), the Fundamental Research Funds in Heilongjiang Province Universities, China (Grant Nos. 145409330, 145309621), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 42371113).

[†] Corresponding author. E-mail: ruli06@mails.jlu.edu.cn

ICl⁺分子离子激发态的包含自旋-轨道耦合效应的理论研究

李瑞 窦荣龙 高婷 李奇楠 宋超群

Theoretical study on excited states of ICl⁺ molecular ion considering spin-orbit coupling

LI Rui DOU Ronglong GAO Ting LI Qinan SONG Chaoqun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 123102 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250510

CSTR: 32037.14.aps.74.20250510

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250510>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

含自旋-轨道耦合的光谱常数计算

Calculation of spectroscopic constants with spin-orbit coupling

物理学报. 2025, 74(2): 023101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241435>

SiH⁺(X¹Σ⁺)的势能曲线、光谱常数、振转能级和自旋-轨道耦合理论研究

Accurate theoretical study of potential energy curves, spectroscopic parameters, vibrational energy levels and spin-orbit coupling interaction on SiH⁺(X¹Σ⁺) ion

物理学报. 2021, 70(15): 153301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210450>

自旋-轨道耦合系统的电子涡旋

Electron vortices in spin-orbit coupling system

物理学报. 2022, 71(21): 210301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220751>

AlH分子10个Λ-S态和26个Ω态光谱性质的理论研究

Theoretical study on spectroscopic properties of 10 Λ-S and 26 Ω states for AlH molecule

物理学报. 2023, 72(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230615>

BH分子8个Λ-S态和23个Ω态光谱性质的理论研究

Theoretical study on spectroscopic properties of 8 Λ-S and 23 Ω states for BH molecule

物理学报. 2022, 71(10): 103101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220038>

电子在自旋-轨道耦合调制下磁受限半导体纳米结构中的传输时间及其自旋极化

Transmission time and spin polarization for electron in magnetically confined semiconductor nanostructure modulated by spin-orbit coupling

物理学报. 2024, 73(11): 118504 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240285>