

CH₃I 分子的光解离的自旋-轨道从头计算*

李 瑞 闫 冰[†] 赵书涛 郭庆群 连科研 田传进 潘守甫

(吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

(2007 年 9 月 27 日收到, 2007 年 10 月 26 日收到修改稿)

采用从头计算二阶自旋-轨道多组态准简并微扰理论计算了碘代甲烷 CH₃I 分子与基态²I_{3/2}⁰和激发态²I_{1/2}^{0*}原子解离极限相关联的势能曲线. 计算了 CH₃I 分子的吸收谱, 分析了 CH₃I 分子的光解离过程, 并估计了激发态碘原子²I_{3/2}^{0*}的量子产额. 计算结果表明, 该方法可用以解释光解离实验结果.

关键词: CH₃I 分子, 自旋-轨道耦合, 量子产额, 光解离

PACC: 3380G, 3270C, 8250C

1. 引 言

碘代甲烷 CH₃I 分子是最简单的烷基碘化物. 烷基碘化物解离可以产生作碘激光介质的²I_{3/2}^{0*}原子, 故而 CH₃I 分子光解离过程已成为烷基碘化物研究的焦点^[1-6]. 早在 1940 年, Mulliken^[2]就对 CH₃I 分子的光解离过程中的 A 吸收谱带进行了理论分析. Ajitha 等^[3]采用二阶自旋轨道多组态准简并微扰理论 (spin-orbit multiconfigurational quasidegenerate-perturbation theory, SO-MCQDPT) 计算了 CH₃I 分子的垂直激发能. 之后, Ajitha 等^[4]采用 MS-CASPT2 方法研究了 CH₃I 分子的势能曲线, 计算了³Q₀⁺与¹Q 的交叉, 分析了氟化作用对烷基碘化物光解离动力学的影响. 最近, Alekseyev 等采用 A-S 收缩的 SO-CI 方法计算了 CH₃I 分子的势能曲线^[5]和跃迁偶极矩^[6], 进而研究了 CH₃I 光解离动力学. 本文采用 SO-MCQDPT 方法计算了 CH₃I 分子的与²I_{3/2}⁰和²I_{1/2}^{0*}原子相关联的势能曲线, 利用文献 6 的跃迁偶极矩数据估计了振子强度, 得到了光吸收相对强度谱; 之后, 计算了²I_{1/2}^{0*}原子在不同波长下的量子产额, 并与实验值做了比较. 本文的结果可为碘激光的研制提供理论上的支持.

2. 计算方法

本文使用 GAMESS 程序包^[7]完成了势能曲线的计算. 所有的原子均使用 6-311G** 基组; 由于碘原子是重原子, 我们采用 Nakajima 等^[8]的方案, 重新优化了基组中较小的系数, 使基组中包含了与自旋无关的相对论效应. 计算中保持了 CH₃I 分子的 C_{3v} 几何对称性, 由于 C_{3v} 不是 Abel 群, 波函数采用了 C₁ 对称性. 活性空间包括 C—I 成键轨道 σ_{C-I} , 碘原子 2 个未成键 p 轨道, 以及 C—I 反键轨道 σ_{C-I}^* . 采用 SO-MCQDPT 方法^[9]计算了包含自旋-轨道耦合效应的电子势能曲线, 自旋-轨道耦合计算中包括了能量最低的 3 个单重态和 3 个三重态.

分子吸收谱的计算中, 我们考虑了电子态之间的跃迁即振子强度 f 和分子振动的影响即基态振动态波函数决定的概率分布 $P(\tilde{X}, v''=0)$ 的影响. 振子强度 f 由电子态间跃迁偶极矩 m 和电子态能量间隔 ΔE 决定, 即 $f = \frac{2}{3} m^2 \cdot \Delta E$. 基态振动态波函数计算中, 将 CH₃-I 分子当作准双原子分子, 基于甲基 CH₃ 结构优化的一维有效势能曲线, 求解 CH₃ 整体与 I 原子核的一维径向运动方程, 从而得到了分子在基态振动态上的概率分布 $P(\tilde{X}, v''=0)$. 进而得到了相对吸收强度 I , 即 $I \propto f \cdot P(\tilde{X}, v''=0)$.

* 国家自然科学基金(批准号: 10604022)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yanbinglu@yahoo.com.cn

3. 结果与讨论

3.1. 势能曲线

图 1 给出了 CH₃I 分子沿 C—I 键解离的等效势能曲线, 其中对于每一 C—I 键长, 我们重新优化了 CH₃ 的结构, 这样可以包含 CH₃ 的弛豫效应. 图中实线为自旋轨道劈裂前的势能曲线, 虚线为劈裂后的曲线. 解离曲线在碳碘键长 $R_{C-I} = 0.6$ nm 处的 ${}^2P_{1/2}^0 - {}^2P_{3/2}^0$ 能级差为 0.9472 eV, 这与碘原子基态自旋-轨道能级劈裂 0.9426 eV 十分接近. 劈裂前的激发态势能曲线都是排斥的, 而劈裂后的激发态曲线中 ${}^3Q_0^+$ 在 0.35 nm 附近有一浅势阱, 这与最近的研究结果符合^[5]. 在图 2 中, 我们给出了构成吸收谱带的主要跃迁电子态 1Q , 3Q_1 , ${}^3Q_0^+$ 的势能曲线. 其中跃迁到 1Q 和 3Q_1 会导致 CH₃I 分子解离, 生成基态碘原子 ${}^2I_{3/2}^0$, 跃迁到 ${}^3Q_0^+$ 会生成激发态 ${}^2I_{1/2}^0$ 原子, 其解离路径上经过与 1Q 的交叉点和 0.35 nm 处的浅势阱.

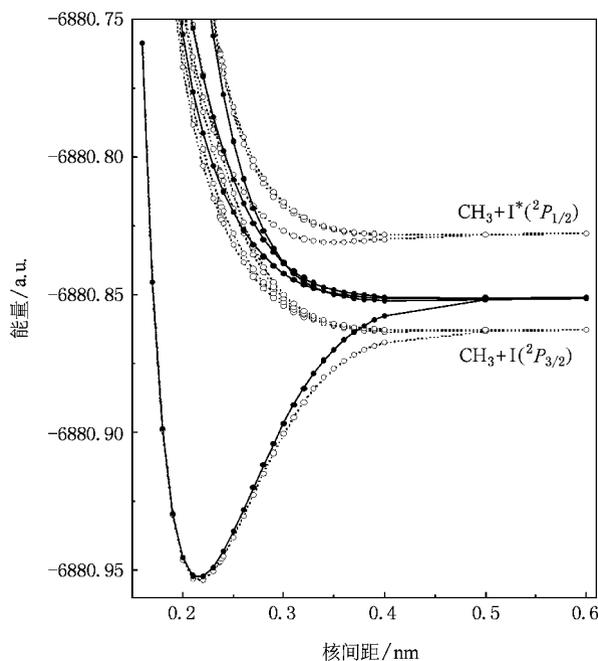


图 1 分子沿 C—I 解离方向的势能曲线(实线为未考虑自旋-轨道耦合效应, 虚线为自旋-轨道劈裂之后)

3.2. 吸收谱

由于 1Q , 3Q_1 , ${}^3Q_0^+$ 的势能曲线均为排斥的, 所以

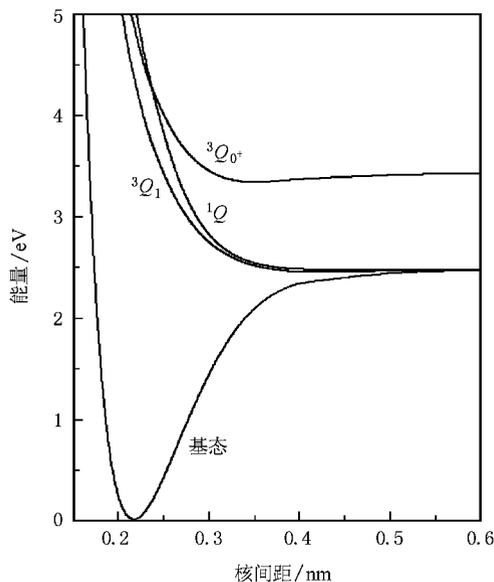


图 2 与 CH₃I 分子 A 吸收谱跃迁相关的电子态势能曲线

实验上较难直接观测到吸收谱. 基于图 2 中计算的一维等效势能曲线, 我们得到准双原子分子 CH₃—I 的基态振动波函数与概率分布 $P(R | \tilde{X}, v'' = 0)$; 同时从图 2 中可以得到 CH₃ ($\tilde{X}, v'' = 0$) 与跃迁上能级之间的能量间距 $\Delta E(R)$. 由于 $P(R | \tilde{X}, v'' = 0)$, $\Delta E(R)$ 以及跃迁偶极矩 $m(R)$ 均为 C—I 键长 R 的函数, 则可以得到吸收相对强度 $I(R)$, 进而得到 $I(\Delta E) \rightarrow I(\lambda)$ 其中 λ 对应实验中激光波长. 图 3 中给出了采用 Lorentz 线形拟合的光吸收相对强度谱以及各跃迁的贡献, 表 1 中列出了吸收谱参数. 由图 3 可见 ${}^3Q_0^+$ 对吸收谱的贡献最大, 1Q 次之, 3Q_1 最小; 由表 1 可知, 各个谱峰值处对应的能量 v_{max} 本文的计算结果与文献 [6] 符合较好, 差别约为 300

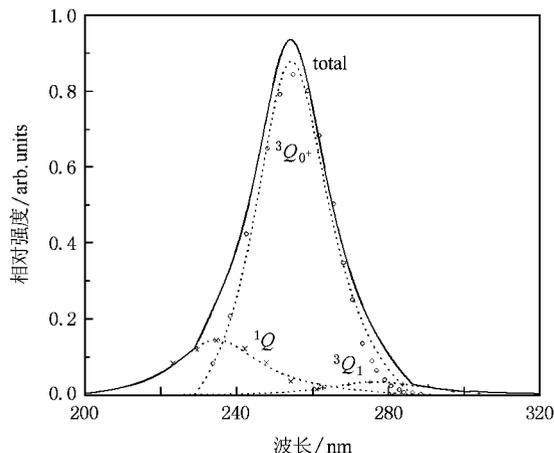


图 3 光吸收相对强度谱(Lorentz 线形拟合)

cm^{-1} , 说明本文采用的 SO-MCQDPT 与文献 [5] 的 Δ -S 收缩的 SO-CI 方法在能量计算上的一致性. 半高宽 FWHM 计算中, 3Q_1 与文献 [6] 的结果相差 1000 cm^{-1} 左右. 对于总的相对强度谱, 也有类似的现象, 即 v_{max} 符合较好, 而 FWHM 与文献值相差较大.

表 1 吸收谱峰值对应的能量 v_{max} 与半高宽 FWHM (单位: cm^{-1})

| 吸收谱 | v_{max} | FWHM |
|-------------|---------------------|--------------------|
| 3Q_1 | 36138 ^{a)} | 3958 ^{a)} |
| ${}^3Q_0^+$ | 39291 ^{a)} | 3935 ^{a)} |
| 1Q_1 | 42577 ^{a)} | 5179 ^{a)} |
| | 39434 ^{a)} | 3760 ^{a)} |
| 总的相对强度谱 | 38830 ^{b)} | 4610 ^{b)} |
| | 38820 ^{c)} | 4400 ^{c)} |
| | 38760 ^{d)} | 4390 ^{d)} |
| | 38775 ^{e)} | 4430 ^{e)} |

a) 本文结果; b) 文献 [6]; c) 文献 [10]; d) 文献 [11]; e) 文献

[12].

3.3. ${}^2I_{1/2}^0$ 的量子产额

由于 1Q 和 3Q_1 解离生成基态碘原子 ${}^2I_{3/2}^0$, ${}^3Q_0^+$ 解离生成激发态碘原子 ${}^2I_{1/2}^0$, 且可近似认为沿着排斥态发生完全解离而产生碘原子. 故而 ${}^2I_{1/2}^0$ 的量子产额可以采用下式估计:

$$\Phi_{1/2}^0 = \frac{[I^*]}{[I] + [I^*]} = \frac{\kappa({}^3Q_0^+)}{\kappa({}^3Q_1) + I(Q) + \kappa({}^3Q_0^+)}$$

即采用 ${}^3Q_0^+$ 的相对吸收强度与总的相对吸收强度的比值计算 ${}^2I_{1/2}^0$ 的量子产额. 量子产额与跃迁波长关系见图 4 所示, 同时给出了通过不同线形 (Gauss (虚线) 和 Lorentz (实线)) 拟合吸收谱得到的量子产额. 与实验值 (空心点) 比较可见, 量子产额在 240 nm 与 275 nm 附近与实验值一致, 在 248—266 nm 之间计算的量子产额略高于部分实验结果. 本文量子产额计算中没有考虑解离路径上 ${}^3Q_0^+$ 与 1Q 的交叉点处

的 ${}^3Q_0^+ \rightarrow {}^1Q$ 无辐射跃迁和 0.35 nm 处的浅势阱对解离效率的影响. 在交叉点 0.2370 nm 附近, ${}^3Q_0^+ \rightarrow {}^1Q$ 的跃迁矩约为 0.023 a. u. ${}^3Q_0^+ \rightarrow {}^1Q$ 跃迁会降低分子通过跃迁到 ${}^3Q_0^+$ 而解离的概率; 在 0.35 nm 处 ${}^3Q_0^+$ 的势阱阱深约为 670 cm^{-1} , 可以容纳几个 C—I 振动态, 尽管远离 Franck-Condon 区, 该浅势阱会降低沿 ${}^3Q_0^+$ 解离的效率. 因此, 忽略上述效应会导致 ${}^2I_{1/2}^0$ 量子产额计算值的升高.

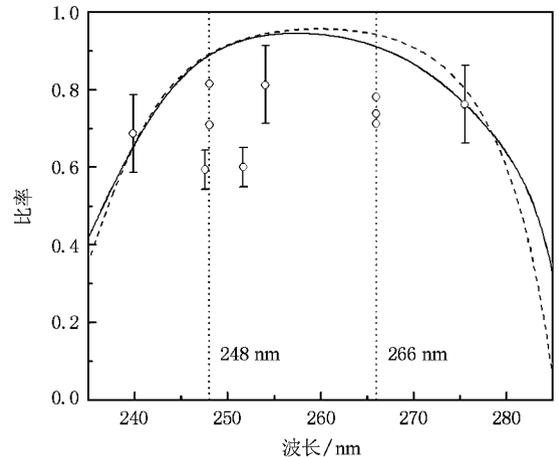


图 4 不同波长下的 ${}^2I_{1/2}^0$ 量子产额 (空心点为文献 [6] 中的实验值)

4. 结 论

采用 SO-MCQDPT 计算了碘代甲烷 CH_3I 分子的势能曲线, 计算了 CH_3I 分子的相对吸收谱和激发态 ${}^2I_{1/2}^0$ 原子的量子产额, 并分析了与实验的差别. 计算结果表明, SO-MCQDPT 和本文采用的方案可用于分子光解离动力学的理论研究.

感谢日本东京大学 Fedorov D. G. 博士提供了碘原子相对论基组.

[1] Xu H F, Liu S L, Ma X X, Dai D X, Xie J C, Sha G H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 240 (in Chinese) [徐海峰, 刘世林, 马兴孝, 戴东旭, 解金春, 沙国河 2002 物理学报 **51** 240]
 [2] Mulliken R S 1940 *J. Chem. Phys.* **8** 382
 [3] Ajitha D, Fedorov D G, Finley J P, Hirao K 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 7068

[4] Ajitha D, Wierzbowska M, Lindh R, Malmqvist P A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 5761
 [5] Alekseyev A B, Liebermann H, Buenker R J, Yurchenko S N 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 234102
 [6] Alekseyev A B, Liebermann H, Buenker R J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 234103

- [7] Schmidt M W , Baldrige K K , Boatz J A , Elbert S T , Gordon M S , Jensen J H , Koseki S , Matsunaga N , Nguyen K A , Su S J , Windus T L , Dupuis M , Montgomery J A 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1347
- [8] Nakajima T , Hirao K 1999 *Chem. Phys. Lett.* **302** 383
- [9] Fedorov D G , Finley J P 2001 *Phys. Rev. A* **64** 042502
- [10] Baughcum S L , Leone S R 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 6531
- [11] Rattigan O V , Shallcross D E , Cox R A 1997 *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.* **93** 2839
- [12] Jenkin M E , Murrels T P , Shalliker S J , Hayman G D 1993 *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.* **89** 433

Spin-orbit *ab initio* calculation of photodissociation of methyl iodide^{*}

Li Rui Yan Bing[†] Zhao Shu-Tao Guo Qing-Qun Lian Ke-Yan

Tian Chuan-Jin Pan Shou-Fu

(*Institute of Atomic and Molecular Physics , Jilin University , Changchun 130012 , China*)

(Received 27 September 2007 ; revised manuscript received 26 October 2007)

Abstract

The effective potential energy curves correlated to $^2I_{3/2}^0$ and $^2I_{1/2}^0$ * atom limits are calculated using second order spin-orbit multiconfigurational quasidegenerate perturbation theory (SO-MCQDPT). The absorption spectra of CH₃I molecule are calculated , photodissociation processes of CH₃I molecule are analyzed and the quantum yields of $^2I_{1/2}^0$ * atom are estimated. The present calculations can be used to interpret the experimental results.

Keywords : CH₃I molecule , spin-orbit coupling , quantum yields , photodissociation

PACC : 3380G , 3270C , 8250C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10604022).

[†] Corresponding author. E-mail : yanbingju@yahoo.com.cn