

两种烷基碘化物分子 C—I 键解离的从头计算*

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 7 月 29 日收到, 2007 年 9 月 22 日收到修改稿)

分别采用多组态自洽场方法和二阶多组态准简并微扰论方法, 计算了烷基碘化物分子 CF_3I 和 $C_2H_2F_3I$ 沿 C—I 键的绝热势能曲线和垂直激发能. 结果发现, 这两种分子的低激发态均为排斥态, 基态的解离能分别为 2.473 eV 和 2.835 eV, 其中前者与实验结果符合较好.

关键词: 烷基碘化物分子, 解离能, 势能曲线

PACC: 3520G, 3420, 3120E

1. 引 言

碘激光是由碘原子 $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ 态之间的磁偶极跃迁产生, 激光的波长为 $1.315 \mu m$. 该波长处于大气窗口, 因此适合在大气中传输; 另外碘激光的光纤传输性能良好, 同时具有较高的光纤耦合率与较低的光纤传输损耗, 适合用石英光纤远距离、高效率传输. 由于具有以上优点, 碘激光器在工业加工和大功率激光器等领域有着重要的应用价值^[1-5].

碘激光器在工作介质的选择可分为两类, 一类是化学氧碘激光器以碘分子作为工作介质, 另外一类是光解离碘原子激光器^[6-8]和电激励碘原子激光器^[9]都是以烷基碘化物分子作为工作介质. 目前, 作为激光器工作介质的烷基碘化物分子分为两类: 纯烷基碘化物 $C_nH_{2n+1}I$ ($n = 1, 2, \dots$) 和氢原子全部被氟原子取代的全氟烷基碘化物 $C_nF_{2n+1}I$ ($n = 1, 2, \dots$). 而部分氢原子被氟原子取代的氢氟混合烷基碘化物 $C_nH_mF_{2n+1-m}I$ ($n = 1, 2, \dots; m = 1, 2, \dots, 2n$) 尚未发现实验报道. 电激励碘原子激光器体积小, 重量轻, 且有较高的效率, 有着更广泛的应用前景. 在电激励碘原子激光器中, 电子与烷基碘化物激光介质碰撞后一部分直接解离产生基态碘原子, 一部分则通过分子受激激发分解产生激发态碘原子. 其中分子直接解离过程为 $e + RI \rightarrow R + I(P) + e$, 其中

RI 代表烷基碘化物, R 代表烷基, $I(P)$ 代表基态碘原子. 当考虑到分子体系的自旋-轨道相互作用时, 基态碘原子 $I(P)$ 会进一步劈裂为 $I(^2P_{3/2})$ 和 $I(^2P_{1/2})$ ^[10]. $I(^2P_{1/2}) \rightarrow I(^2P_{3/2})$ 的跃迁则会产生碘激光. 分子势能曲线的计算对于分子解离动力学的研究至关重要. 现有的报道主要是关于 CF_3I 分子 C—I 键方向的基态势能曲线和低激发态势能曲线以及 $C_2H_2F_3I$ 分子 C—I 键方向的基态势能曲线^[11], 本文给出了 CF_3I 分子和 $C_2H_2F_3I$ 分子基态及低激发态 C—I 键方向的势能曲线, 据我们所知, 后者的激发态势能曲线为首次计算.

本文是为了在理论上研究上述二分子作为电子碰撞激励产生磁偶极辐射激光的工作物质所需的分子参数的一系列论文的一篇. 正是用这些分子参数才能建立起分子产生激光的布居数变化的速率方程, 才能在理论上研究各种物理过程对产生激光的影响.

2. 计算方法

本文采用多组态自洽场 (multiconfiguration self-consistent field, MCSCF) 方法和二阶多组态准简并微扰论^[12-14] (multiconfiguration quasi-degenerate perturbation theory, MCQDPT) 方法, 分别计算了 CF_3I 分子和 $C_2H_2F_3I$ 分子基态到五个较低激发态垂直激

* 国家自然科学基金 (批准号: 10604022 和 60278009) 资助的课题.

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

‡ 通讯联系人. E-mail: pansfju@yahoo.com.cn

发能,并采用 MCQDPT 方法计算了这两种分子沿 C—I 键的绝热势能曲线. 本文的所有计算均使用了加上两个 d 极化函数的 SBKJCI^[15] 赝势基组,在 C_s 对称性下利用 GAMESS 程序包^[16] 在 IBM690 服务器上完成. 文中 C, H, F 和 I 使用相同的基组主要是考虑了基组平衡效应,即分子中有不同的原子,应该选择逼近程度相似的基组,这样可以提高运算的精确度. 因为 CF_3I 分子和 $C_2H_2F_3I$ 分子均含有重原子 I,所以我们在计算中采用了加上两个 d 极化函数的 SBKJCI^[15] 赝势基组.

对 CF_3I 和 $C_2H_2F_3I$ 分子的几何结构,我们采用了 MCSCF 方法进行优化. 其中 CF_3I 的活性空间取其基态电子组态 $(1-10a'^21-6a''^211a'^0)$ 的 17 个轨道,活性空间包括了 C 的 2S, 2P 轨道、F 的 2S, 2P 轨道、I 的 5S, 5P 轨道上的 32 个电子,能量较高的四个活化轨道为 $\sigma_{C-I}(9a')$, $\pi_{p_x}(10a')$, $\pi_{p_y}(6a'')$, $\sigma_{C-I}^*(11a')$; $C_2H_2F_3I$ 的活性空间取其基态电子组态 $(1-10a'^21-6a''^2)(11a'^212a'^27a''^213a'^014a'^08a''^0)$ 的最外层 6 个轨道,冻结了前 16 个轨道,活性空间包括了 C 的 2P 轨道和 I 的 5P 轨道上的 6 个电子,能量较低的 4 个活化轨道为 $\sigma_{C-I}(11a')$, $\pi_{p_x}(12a')$, $\pi_{p_y}(7a'')$, $\sigma_{C-I}^*(13a')$. 当烷基碘化物分子受到碰撞时, σ_{C-I} 键的电子易被激发 σ_{C-I}^* 键上, σ_{C-I}^* 键不稳定容易解离,而本文的目的是研究 CF_3I 分子和 $C_2H_2F_3I$ 分子沿 C—I 方向的解离,因此两种分子的活性空间都包括了 σ_{C-I} 和 σ_{C-I}^* . CF_3I 分子的电子数目比较少,故采用了较大的 17 个轨道的活性空间,以提高计算的精确度; $C_2H_2F_3I$ 分子的电子数目较多,为了保证计算结果精确同时考虑到计算机的运算能力,选取了较小的活性空间.

3. 结果及讨论

3.1. 分子的几何结构

两种烷基碘化物分子的几何结构见表 1,文中在计算 CF_3I 分子和 $C_2H_2F_3I$ 分子的垂直激发能以及这两种分子的势能曲线时,分子结构均采用表 1 的优化几何参数. 在表 1 中可以看出 CF_3I 分子的几何结构参数与实验值符合程度不如文献 [11],这是因为文献 [11] 用了较大的基组;而本文着重研究基态与激发态势能曲线的性质,故而采用了相对较小的

基组. 对于 $C_2H_2F_3I$ 分子,尚未有实验报道.

表 1 优化的 CF_3I 和 $C_2H_2F_3I$ 分子主要几何参数(单位: nm)

方法	CF_3I		$C_2H_2F_3I$			
	R(C-F)	R(C-I)	R(C-C)	R(C-F)	R(C-H)	R(C-I)
MP2 ^[11]	0.1333	0.2139	0.1510	0.1340	0.1090	0.2131
MCSCF	0.1307	0.2190	0.1522	0.1317	0.1093	0.2170
Exp. ^[11]	0.1330	0.2138	-	-	-	-

3.2. 分子垂直激发能

采用 MCSCF 方法和 MCQDPT 方法,分别计算了 CF_3I 分子和 $C_2H_2F_3I$ 分子的垂直激发能,并同相关实验结果进行比较,见表 2 和表 3. 其中表 2 的实验值是考虑自旋和轨道相互作用后的结果. 可以看出对于 CF_3I 分子的垂直激发能计算(见表 2), MCSCF 方法的结果与实验值有比较大的差别,经 MCQDPT 方法做二阶微扰修正后,由于考虑了电子动态相关效应,与实验值符合得比较好,同时还可以看到实验所给的两个较低的三重态的垂直激发能是简并的,而我们采用 MCSCF 方法和 MCQDPT 方法计算得到的两个较低的三重态的垂直激发能是非简并的,这是由于我们是在 C_s 对称性下优化 CF_3I 分子的几何结构导致 C_{3v} 对称性破坏, 3E 态分裂为 $^3A''$ 态和 $^3A'$ 态. 而对于 $C_2H_2F_3I$ 的计算(见表 3), MCSCF 方法和 MCQDPT 方法计算的结果同样存在较大差异,基于前面的分析比较,我们采用 MCQDPT 方法的计算结果. 根据表 2 和表 3 的结果,可以发现,

表 2 CF_3I 分子的垂直激发能(单位: eV)

电子态	主要跃迁	MCSCF	MCQDPT	实验值 ^[17]
$^3A''$	$6a'' \rightarrow 11a'$	4.796	4.054	4.109
$^3A'$	$10a' \rightarrow 11a'$	4.831	4.102	4.109
$^1A''$	$6a'' \rightarrow 11a'$	5.221	4.734	-
$^1A'$	$10a' \rightarrow 11a'$	5.676	4.731	-
$^3A'$	$9a' \rightarrow 11a'$	6.790	5.847	-

表 3 $C_2H_2F_3I$ 分子的垂直激发能(单位: eV)

电子态	主要跃迁	MCSCF	MCQDPT
$^3A''$	$7a'' \rightarrow 13a'$	4.805	4.465
$^3A'$	$12a' \rightarrow 13a'$	4.789	4.403
$^1A''$	$7a'' \rightarrow 13a'$	5.000	5.076
$^1A'$	$12a' \rightarrow 13a'$	5.689	4.924
$^3A'$	$11a' \rightarrow 13a'$	6.363	6.527

$C_2H_2F_3I$ 的垂直激发能明显高于 CF_3I 分子相应垂直激发能, 结合势能曲线的研究(见 3.3 节)表明 CF_3I 分子更容易被激发到排斥的低激发态, 从而导致解离.

3.3. 势能曲线

采用 MCQDPT 方法, 分别计算了 CF_3I 分子和 $C_2H_2F_3I$ 分子随 C—I 核间距 R 变化的绝热势能曲线, 见图 1 和图 2. 在图 1 中 $1^1A'$ 为 CF_3I 分子的基态势能曲线, $1^3A'$, $2^1A'$, $2^3A'$ 为三个较低激发态势能曲线; 在图 2 中 $1^1A'$ 为 $C_2H_2F_3I$ 分子的基态势能曲线, $1^3A'$, $1^1A''$, $2^1A'$, $2^3A'$ 为四个较低激发态势能曲线. 可以看出, 除了基态电子态外, CF_3I 和 $C_2H_2F_3I$ 分子的这些低激发态均为排斥态. 这表明烷基碘化物分子体系受到电子碰撞时, 很容易被激发到低激发态, 从而导致解离. 烷基碘化物分子将自动分解为 R 和 I 原子, 其中 R 为 $C_2H_2F_3$ 基团或 CF_3 基团. 在图 1 与图 2 中, CF_3I 和 $C_2H_2F_3I$ 分子的低激发态均对应于能量最低的解离极限, 因此将解离为基态烷基 R 与基态 I 原子.

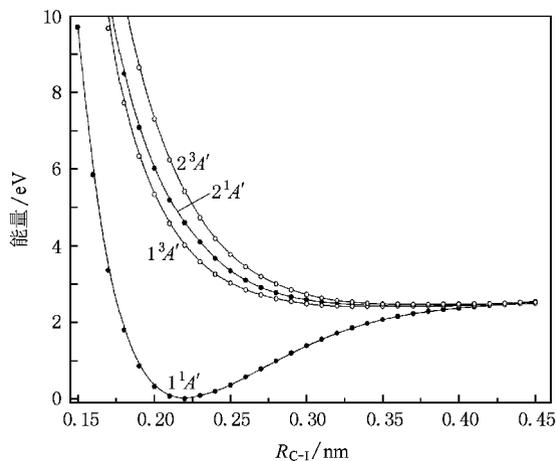


图 1 CF_3I 分子的势能曲线, 势能零点为 CF_3I 分子的平衡态 $1^1A'$ 的能量

3.4. 解离能

表 4 给出了我们计算的 CF_3I 分子和 $C_2H_2F_3I$ 分子的解离能, 并与相关结果进行了比较, 其中实验的结果是通过反应动力学方法测得的, 误差为 0.17 eV. 本文对 CF_3I 分子从理论上算得的解离能与实验符合得比较好. 关于 $C_2H_2F_3I$ 分子的解离能尚无

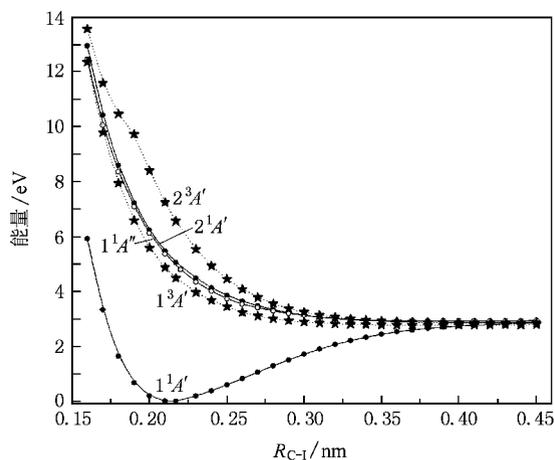


图 2 $C_2H_2F_3I$ 分子的势能曲线, 势能零点为 $C_2H_2F_3I$ 分子的平衡态 $1^1A'$ 的能量

实验报道, 本文用 MCSCF 和 MCQDPT 方法计算了 $C_2H_2F_3I$ 分子 C—I 键解离. MCQDPT 方法给出的理论解离能是在 MCSCF 优化波函数的基础上采用多组态准简并微扰理论进行计算, 解离能为 2.835 eV. 由表 4 可见, MCQDPT 方法计算得到的解离能略高于 MCSCF 方法的解离能, 这是因为烷基碘化物分子的电子动态相关效应在其形成稳定结构时比体系解离后更加显著. 通过比较 CF_3I 分子和 $C_2H_2F_3I$ 分子理论计算的解离能可以看出氢氟混合烷基碘化物分子的 C—I 键解离能较全氟烷基碘化物分子的 C—I 键解离能稍大, 这是因为 $C_2H_2F_3I$ 分子中两个氢对碘原子的排斥力比 CF_3I 分子氟原子对碘原子的排斥力小, 更易于形成稳定的键. 本文对 $C_2H_2F_3I$ 分子 C—I 键解离能的理论计算可以为其实验测量提供理论依据.

表 4 CF_3I 和 $C_2H_2F_3I$ 分子的解离能(单位: eV)

方法	CF_3I 分子的解离能	$C_2H_2F_3I$ 分子的解离能
MCSCF	2.242	2.217
MCQDPT	2.473	2.835
Exp. ^[18]	2.33 ± 0.17	-

4. 结 论

本文利用从头计算方法计算了 CF_3I 分子和 $C_2H_2F_3I$ 分子的垂直激发能, 对这两种分子 C—I 键解离进行了系统的理论计算, 给出了 C—I 键方向的势能曲线及其解离能的计算结果. 从 CF_3I 分子和

$C_2H_2F_3I$ 分子的势能曲线可以看到这两种分子除了基态为束缚态外, 激发态都为排斥态. 当电子碰撞分子体系时, 很容易使分子体系从稳定的束缚态激发到不稳定的排斥态而使分子体系的 C—I 键解离

产生基态的碘原子. CF_3I 分子和 $C_2H_2F_3I$ 分子 C—I 键解离能分别为 2.473 eV 和 2.835 eV, 解离能不大, 在实验上比较容易实现. 进一步的工作将研究包括相对论效应的势能曲线.

- [1] Cheng L, Shen Z C, Lu J Y, Gao H D, Lü Z W 2006 *Acta Phys. Chim. Sin.* **22** 864 (in Chinese) [程 丽、申作春、鲁建业、高惠德、吕志伟 2006 物理化学学报 **22** 864]
- [2] Cheng L, Shen Z C, Lu J Y, Gao H D, Lü Z W 2005 *Chem. Phys. Lett.* **416** 160
- [3] Hallada M R, Seiffert S L, Walker R F, Vetrovec J 2000 *Laser Focus World* **36** 205
- [4] Hallada M R, Seiffert S L, Walker R F, Vetrovec J 2001 *Proceedings of SPIE* **4184** 567
- [5] Latham W P, Kendrick K R, Quillen B 2000 *Proceedings of SPIE* **3887** 170
- [6] Aguirre F, Pratt S T 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 1175
- [7] Baklanov A V, Bogdanchikov G A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 11157
- [8] 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]
- [9] Pleasance L D, Weaver L A 1975 *Appl. Phys. Lett.* **27** 407
- [10] Ajitha D, Fedorov D G, Finley J P, Hirao K 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 7068
- [11] Cheng L 2007 *Ph. D. Thesis* (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)]
- [12] Nakano H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 7983
- [13] Nakano H 1993 *Chem. Phys. Lett.* **207** 372
- [14] Nakano H, Hirao K, Gordon M S 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 5660
- [15] Cundari T R, Stevens W J 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5555
- [16] 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, Windus T L, Dupuis M, Montgomery Jr J A 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1347
- [17] Ajitha D, Wierzbowska M, Lindh R, Malmqvist P A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 5761
- [18] Christophorou L G, Olthoff J k 2000 *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **29** 553

Ab initio calculation of C—I bond dissociation of two alkyl iodide molecules^{*}

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 29 July 2007 ; revised manuscript received 22 September 2007)

Abstract

Employing the multiconfiguration self-consistent field method and the multiconfiguration quasi-degenerate perturbation method , the adiabatic potential energy curves and vertical excitation energies of alkyl iodides CF_3I and $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{I}$ are calculated for the low-lying states , respectively. It is found that the low-lying excited states of the two molecules are repulsive , and the calculated dissociation energies for their ground states are 2.473 eV and 2.835 eV , respectively , in which the former one agrees well with the experimental results .

Keywords : alkyl iodide , dissociation energy , potential energy curve

PACC : 3520G , 3420 , 3120E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10604022 and 60278009).

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

[‡] Corresponding author. E-mail : pansfjl@ yahoo . com . cn