

HF⁺ 离子在旋轨耦合作用下电子态的特性*李桂霞¹⁾ 姜永超¹⁾ 凌翠翠²⁾ 马红章^{2)†} 李鹏¹⁾

1)(青岛农业大学理学与信息科学学院, 青岛 266109)

2)(中国石油大学理学院, 青岛 266580)

(2013年12月4日收到; 2014年3月6日收到修改稿)

采用多组态准简并微扰理论对旋轨耦合作用下 HF⁺ 离子的基态 X²Π_i 和第一激发态 A²Σ⁺ 的性质进行了研究, 得到了电子态 X²Π_{3/2} 和 ²Π_{1/2} 的垂直跃迁能 $v[{}^2\Pi_{1/2}(v=0) \rightarrow X^2\Pi_{3/2}(v=0)] = 285.176 \text{ cm}^{-1}$, 以及电子态 X²Π_{3/2} 和 ²Π_{1/2} 的势能曲线; 采用 Murrell-Sorbie 函数和最小二乘法拟合得到了这两个分裂电子态的解析势能函数; 并在此基础上推导出了电子态 X²Π_{3/2}, ²Π_{1/2} 和 A²Σ⁺ 的光谱常数, 而且首次给出了分裂电子态 X²Π_{3/2} 和 ²Π_{1/2} 的解析势能函数和光谱数据.

关键词: 激发态, 自旋轨道耦合, 解析势能函数, 光谱常数

PACS: 71.70.Ej, 31.50.Df, 95.30.Ky

DOI: 10.7498/aps.63.127102

1 引言

从20世纪70年代开始, HF⁺ 离子的势能函数和光谱常数一直是人们所关注的课题^[1,3-5]. Gewurtz 等^[3]通过光谱实验获得了 HF⁺ 的 A²Σ⁺ 到 X²Π 电子态跃迁发射的光谱数据, 并由此拟合出了 HF⁺ 的 X²Π 电子态的较低振动态的振动能级数值, 并由 Rydberg-Klein-Rees (RKR) 方法获得了该体系的势能曲线. 刘一丁等^[6]利用代数方法 (algebraic method, AM)^[7], 首次获得了 HF⁺ 电子态 X²Π 的精确振动光谱常数和完全振动能谱, 并基于体系精确的 AM 完全振动能谱, 首次获得了这个体系精确的全程 RKR 势能曲线. Chaudhuri 等^[1]利用基于量子力学从头计算 (*ab initio*) 的 IV-QCASCASI 方法获得了 HF⁺ 的 X²Π 电子态的势能曲线, 但这个体系的势能曲线在离解区和渐近区均不能精确反映体系的正确振动行为. Liu 等将文献^[8]的中性双原子分子势能曲线的能量自洽法 (energy consistent method, ECM) 推广到了双原子分子离

子体系, 由此提出了适用于描述双原子分子离子势能行为的 ECMI 势 (ECM for Ions)^[9]; 并将 ECMI 势应用于 HF⁺ 的 X²Π 电子态, 获得了该体系的 ECMI 势能曲线^[3]. 基于 ECM 方法的研究结果表明, HF⁺ 的 X²Π 电子态 ECMI 势^[4]与 Morse 势^[10]和 Huxley-Murrell-Sorbie (HMS) 势^[11]等经验解析势相比, 与基于实验的 RKR 势定量地符合得更好, 特别是在体系的离解区和渐近区.

尽管已对 HF⁺ 离子做了比较多的研究, 然而上述的研究都没有考虑到自旋轨道耦合作用, 自旋-轨道耦合^[12,13]作为一种相对论效应, 引起光谱支项, 在化学、物理、生物等方面具有重要的作用, 旋轨耦合对研究分子的光谱支项及其电子状态^[14]有着重要的作用. 为此本文采用旋轨耦合作用下多组态准简并微扰理论 (SO-MCQDPT) 研究了 HF⁺ 分子的基态 X²Π_i 和第一激发态 A²Σ⁺ 的性质, 得到了基态 X²Π_i 的分裂电子态的势能曲线和光谱常数, 我们之前已经用氧原子为例来验证了 SO-MCQDPT 方法的可行性^[15,16]. 本文对氢原子和氟原子分别采用 6-311+g(3p) 和 6-311+g(3df)

* 国家自然科学基金 (批准号: 41201336) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 14CX021018A) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: mahzh@upc.edu.cn

基组, 所有的计算均在 Gamess-US2004^[17] 程序包进行.

2 计算方法

2.1 Murrell-Sorbie 解析势能函数和光谱常数公式

对于双原子离子 HF^+ 势能曲线的拟合, 本文采用 5 参量的 Murrell-Sorbie (M-S) 势能函数^[18,19], 该函数是最好的分析势能函数之一, 其表达式为

$$V(\rho) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3) \times \exp(-a_1\rho), \quad (1)$$

其中 $\rho = R - R_e$, R 和 R_e 分别是分子核间距和平衡核间距, D_e 是离解能, a_i 为拟合参数. M-S 势能函数 (1) 式中各参数与力常数的关系如下:

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2), \quad (2)$$

$$f_3 = D_e(a_1a_2 - a_3 - a_1^3/3), \quad (3)$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3). \quad (4)$$

由势能函数及 f_2 , f_3 和 f_4 各阶力常数算出对应电子态的光谱常数公式为

$$B_e = h/(8\pi^2c\mu R_e^2), \quad (5)$$

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2\mu c^2}}, \quad (6)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(\frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right), \quad (7)$$

$$\omega_e \chi_e = \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2} \right)^2 \right]. \quad (8)$$

其中是 u 分子的约化质量, c 为真空中的光速, ω_e 和 $\omega_e \chi_e$ 分别为谐振频率和非谐振频率, B_e, α_e 为转动常数.

2.2 自旋-轨道耦合势方程式

对分子量子化学来说大部分用到的程序是单组元编码去解非相对论 Schrödinger 方程, 对于包含自旋-轨道耦合相互作用的 Hamiltonian 的计算, 本文采用的是 Foldy-Wouthuysen^[20] 转换方式, 通

过这种转换可以得到总的 Hamiltonian 算符的表达式

$$H = H^{\text{NR}} + H^{\text{MV}} + H^{\text{D}} + H^{\text{SO}}, \quad (9)$$

第一项是通常的非相对论 Schrödinger 算符,

$$H^{\text{NR}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha Z_\alpha e^2/r_{i\alpha} + \sum_i \sum_j e^2/r_{ij} + \sum_\alpha \sum_\beta Z_\alpha Z_\beta e^2/r_{\alpha\beta}. \quad (10)$$

不含自旋的质量-速度和达尔文效应修正分别为

$$H^{\text{MV}} = -\frac{\hbar^4}{8c^2m^3} \sum_i \nabla_i^4, \quad (11)$$

$$H^{\text{D}} = -\frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \left[\sum_i \sum_\alpha Z_\alpha e^2 \delta(r_{i\alpha}) + \sum_i \sum_j e^2 \delta(r_{ij}) \right]. \quad (12)$$

(10)–(12) 式是标量相对论效应, 可以用于定义不含自旋项的 Hamiltonian, 也被叫作 Gowan-Griffin 算符, 表达式如下:

$$H^{\text{SF}} = H^{\text{NR}} + H^{\text{MV}} + H^{\text{D}}. \quad (13)$$

H 的最后一项是自旋-轨道耦合项, 即 Breit-Pauli 自旋-轨道算符, 表达式为

$$H^{\text{SO}} = \frac{1}{2m^2c^2} \left[\sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}^3} \mathbf{I}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_i - \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}^3} \mathbf{I}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i + 2\mathbf{S}_j) \right], \quad (14)$$

(14) 式包含的单电子和双电子算符是一个全 Breit-Pauli 算符. 在这个公式中, $\mathbf{I}$ 和 $\mathbf{S}$ 是空间和自旋角动量算符, 其中 $\mathbf{I}_{i\alpha} \equiv (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha) \times \mathbf{P}_i$, $\mathbf{I}_{ij} \equiv (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \times \mathbf{P}_i$, 罗马和希腊下标分别表示电子和核.

本文计算采用的全 Breit-Pauli 算符, 在 Gamess-US 中对应的是 HSO2, 它保留了所有的活动电子对能量的贡献, (13) 和 (14) 式是本文计算的含自旋-轨道的总 Hamiltonian 算符, 这优于 Fedorov 和 Gordon^[21] 采用的 HSO2P (partial two electron and full one electron SOC) 方法. SO-MCQDPT 方法是一种多参考微扰理论, 它基于完全活动空间的单双激发, 微扰被包含在 SOC Hamiltonian 量

中, 已经证明该方法比其他的多参考方法要好. 首先, 它比MR-CI (multi-reference configuration interaction) 和MR-CC (MR coupled cluster) 更有效, 因为它不需要多次对角化循环计算; 其次, 它的计算结果比较准确; 再次, 它可以描述开壳层或者激发态, 也可以描述在单体系中的闭壳层.

3 结果与讨论

HF⁺ 离子属于线性分子, 对于自旋轨道耦合作用下的线性分子, 耦合电子态^[22]可以表示为

$$\Omega = |A + \Sigma|, \quad (15)$$

式中, A 和 Σ 分别代表分子的自旋角动量和轨道角动量.

对于HF⁺ 离子, 我们研究旋轨耦合作用下它的两个电子态, 即基态X²Π_{*i*}和第一激发态A²Σ⁺. 对于电子态X²Π_{*i*}, 其 A 和 Σ 数值分别为1和±1/2, 由线型分子自旋轨道耦合(15)式可以得到 Ω 的数值分别为1/2和3/2, 所以该电子态在自旋轨道耦合作用下分裂为²Π_{1/2}和²Π_{3/2}两个电子态; 对于第一激发态A²Σ⁺, 其中 $A = 0$, $\Sigma = \pm 1/2$, 所以该激发态在自旋轨道作用下没有分裂. 下面对电子态²Π_{1/2}, ²Π_{3/2}和A²Σ⁺的势能函数和光谱性质进行定量研究.

在本文的计算中, 给出了基态X²Π_{*i*}的两个分裂态²Π_{1/2}和²Π_{3/2}在平衡核间距处的能量

$$E(^2\Pi_{3/2}) = -99.6651766108 \text{ a.u.},$$

$$E(^2\Pi_{1/2}) = -99.6638772738 \text{ a.u..}$$

由这两个数据可以看出, 电子态X²Π_{*i*}分裂后²Π_{3/2}为基态, ²Π_{1/2}为第一激发态, 电子态X²Π_{*i*}分裂后²Π_{3/2}和²Π_{1/2}能量的高低与HF⁺的电子组态有关, 其电子组态为(1sσ)²(2sσ)²(2pσ)²(2pπ)³. 由洪特第二定则可知, 对于同一支壳层的同科电子, 如果电子数超过满壳层电子数的一半, 总角量子数 J 越大, 能级越低, 称为倒转次序, 由此可以得出分裂后²Π_{3/2}为低能级, 而²Π_{1/2}为高能级, 计算结果与该理论一致.

下面就旋轨耦合作用下的²Π_{3/2}, ²Π_{1/2}和A²Σ⁺三个电子态的光谱数据以及势能函数等性质展开讨论. 我们用SO-MCQDPT方法对HF⁺离子进行单点能的计算, 得到的离散点的势能曲线用正规方程拟合为M-S分析势能函数((1)式), 拟合参数结果见表1.

X²Π_{3/2}, ²Π_{1/2}和A²Σ⁺这三个电子态的势能曲线如图1所示, 同时分别给出了电子态X²Π_{3/2}, ²Π_{1/2}的势能曲线拟合图像如图2和图3所示.

表1 HF⁺ 分子离子的电子态X²Π_{3/2}, ²Π_{1/2}和A²Σ⁺的M-S势能函数与离解能

态	数据出处	$a_1/\text{\AA}^{-1}$	$a_2/\text{\AA}^{-2}$	$a_3/\text{\AA}^{-3}$	D_e/eV	R_e/nm	T_e/cm^{-1}
X ² Π _{3/2}	本文	3.9983	3.3409	3.7282	3.53	0.1000	0
² Π _{1/2}	本文	4.0158	3.4049	3.7682	3.53	0.1000	285.176
X ² Π _{<i>i</i>}	文献[23] ^a	—	—	—	4.66	0.1001	0
X ² Π _{<i>i</i>}	文献[24] ^a	—	—	—	3.61	0.1120	—
X ² Π _{<i>i</i>}	文献[25] ^a	—	—	—	3.61	0.1028	—
X ² Π _{<i>i</i>}	文献[26] ^b	—	—	—	3.56	0.9925	—
X ² Π _{<i>i</i>}	文献[27] ^b	—	—	—	3.70	0.1002	—
X ² Π _{<i>i</i>}	文献[27] ^b	—	—	—	3.47	0.9845	—
X ² Π _{<i>i</i>}	文献[5] ^b	—	—	—	3.47	0.1120	—
A ² Σ ⁺	本文	6.5769	10.313	5.9766	3.53	0.1200	26631.100
A ² Σ ⁺	文献[23] ^a	—	—	—	—	0.1224	25449.800

注: a 为实验, b 为理论.

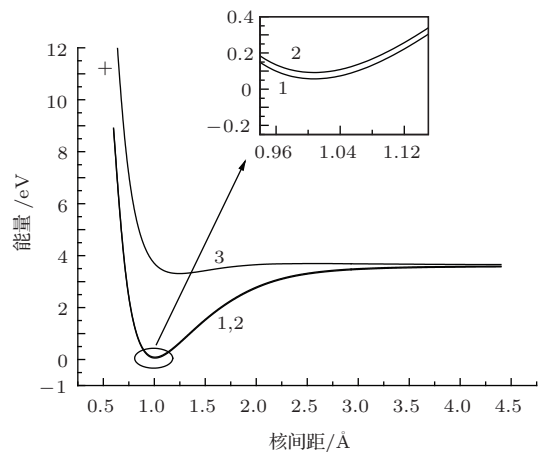


图1 HF⁺ 分子离子电子态 X²Π_{3/2} (1), ²Π_{1/2} (2) 和 A²Σ⁺ (3) 的势能曲线及分裂态部分曲线放大图

基于 M-S 分析势能函数, 根据参数 a_i 和 D_e 与力常数和光谱数据的关系, 计算出光谱常数见表 2, 各阶力常数见表 3.

对于基态 X²Π_{*i*} 的分裂电子态 X²Π_{3/2} 和 ²Π_{1/2}, 到目前为止, 在实验上和理论上还没有关于它们的光谱数据的报道, 本文给出了它们的理论计算值, 同时也给出了这两个分裂电子态的势能曲线. 本文计算出了电子态 X²Π_{3/2} 到电子态 ²Π_{1/2} 跃迁的绝热激发能为 285.1764 cm⁻¹, 这个数值说明自旋轨道耦合在电子态 X²Π_{*i*} 上的作用是非常显著的. 图 1 中给出了电子态 X²Π_{3/2} 和 ²Π_{1/2} 在平衡间距附近部分势能曲线的放大图像来显示 X²Π_{3/2} 和 ²Π_{1/2} 能量的差别, 在图 2 和图 3 中分别给出了

完整的电子态 X²Π_{3/2} 和 ²Π_{1/2} 的势能曲线拟合图像, 我们计算所得到的光谱数据的计算值与实验值符合得比较好.

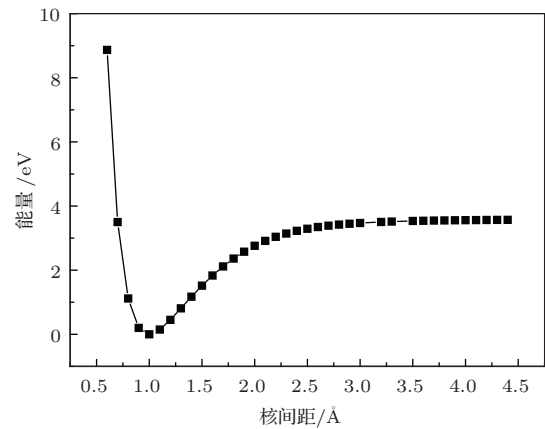


图2 电子态 X²Π_{3/2} 的势能曲线拟合图

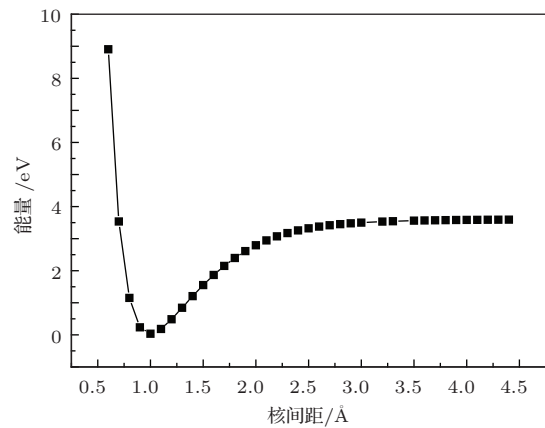


图3 电子态 ²Π_{1/2} 的势能曲线拟合图

表2 HF⁺ 分子离子的电子态 X²Π_{3/2}, ²Π_{1/2} 和 A²Σ⁺ 的光谱数据

态	数据出处	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	ν_{ee}/cm^{-1}
X ² Π _{3/2}	本文	3056.52	93.614	17.6141	0.91951	285.1764
² Π _{1/2}	本文	3054.58	93.1968	17.6141	0.91881	
X ² Π _{<i>i</i>}	文献 [23] ^a	3090.48	88.996	17.5771	0.8863	
X ² Π _{<i>i</i>}	文献 [24] ^a	3090.5	88.996	17.577	0.886	
X ² Π _{<i>i</i>}	文献 [25] ^a	3016	75	—	—	
X ² Π _{<i>i</i>}	文献 [26] ^b	3492	—	17.9	—	
X ² Π _{<i>i</i>}	文献 [27] ^b	3230	—	17.6	—	
X ² Π _{<i>i</i>}	文献 [27] ^b	3355	—	18.2	—	
X ² Π _{<i>i</i>}	文献 [5] ^b	2796.8	80.61	14.083	0.620	
A ² Σ ⁺	本文	1581.12	88.723	12.2319	1.4180	
A ² Σ ⁺	文献 [23] ^a	1496.070	93.614	11.7836	1.0261	

注: a 为实验, b 为理论.

表3 HF⁺ 分子离子的 X²Π_{3/2}, ²Π_{1/2} 和 A²Σ⁺ 电子态的各阶力常数 (1 aJ = 1 × 10⁻¹⁸ J)

态	数据出处	$f_2/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-4}$
X ² Π _{3/2}	本文	5.2680	-39.6643	273.7606
² Π _{1/2}	本文	5.2613	-39.5807	273.5770
A ² Σ ⁺	本文	1.4097	-12.3258	74.95990

4 结 论

本文采用 MCQDPT 方法来计算旋轨耦合作用对体系能量的影响. 计算得到了 HF⁺ 离子 X²Π_i 的分裂电子态和第一激发态的势能曲线, 然后通过 M-S 函数拟合计算得到了分裂电子态相应的光谱数据, 理论计算给出了两个分裂态 X²Π_{3/2} 和 ²Π_{1/2} 之间的垂直跃迁能为 285.176 cm⁻¹. 到目前为止, 还没有关于这两个分裂态光谱数据的报道, 本文给出了它们的光谱数据的确切数值. 在理论上给出的确切的数值.

参考文献

- [1] Chaudhuri R K, Freed K F, Abrash S A, Potts D M 2001 *J. Mole. Struct.* **547** 83
- [2] Lotrich V F, Wormer P E S, Avoird A V D 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 93
- [3] Gewurtz S, Lew H, Flainek P 1975 *Can. J. Phys.* **53** 1097
- [4] Liu G Y, Sun W G, Feng H 2007 *J. At. Mol. Phys.* **24** 57 (in Chinese) [刘国跃, 孙卫国, 冯灏 2007 原子与分子物理学报 **24** 57]
- [5] Tantardini G F, Simonetta M 1977 *Int. J. Quantum Chem.* **XII** 515
- [6] Liu Y D, Sun W G, Zhang J P 2008 *J. Sichuan Univ. (Natural Science Edition)* **45** 864 (in Chinese) [刘一丁, 孙卫国, 张建平 2008 四川大学学报 (自然科学版) **45** 864]
- [7] Sun W G, Hou S L, Feng H, Ren W Y 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **215** 93
- [8] Sun W G, Feng H 1999 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **32** 5109
- [9] Liu G Y, Sun W G, Feng H 2004 *Sci. China G: Phys. Astron.* **47** 154
- [10] Morse P M 1929 *Phys. Rev.* **34** 57
- [11] Murrell J N, Sorbie K S 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **70** 1552
- [12] Marian C M 2001 *Rev. Comput. Chem.* **17** 99
- [13] Dmitri G F, Shiro K, Michael W S, Mark S G 2003 *Int. Rev. Phys. Chem.* **22** 551
- [14] Chang Y W, Sun H 2003 *Bull. Korean Chem. Soc.* **24** 723
- [15] Li G X, Gao T, Chen D, Li Y X, Zhang Y G, Zhu Z H 2006 *Chin. Phys.* **15** 998
- [16] Li G X, Gao T, Zhang Y G 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2040
- [17] Schmidt M W, Baldridge K K 2004 <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html> [2013-06-01]
- [18] Yuan W, Hu Q L, Xie A D, Yu X G, Luo W L, Zhu Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8188 (in Chinese)[阮文, 胡强林, 谢安东, 余晓光, 罗文浪, 朱正和 2009 物理学报 **58** 8188]
- [19] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) p109 (in Chinese) [朱正和, 俞华根 1997 分子结构与分子势能函数 (北京: 科学出版社) 第109页]
- [20] Foldy L L, Wouthuysen S A 1950 *Phys. Rev.* **78** 29
- [21] Fedorov D G, Koseki S, Schmidt M W, Gordon M S 2003 *Int. Rev. Phys. Chem.* **22** 551
- [22] Herzberg G 1957 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (New York: D. Van Nostrand Company) p212
- [23] Herzberg G, Huber K P 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* **4** 308
- [24] Gewurtz S, Lew H, Flainek P 1975 *Can. J. Phys.* **53** 1097
- [25] Berkowitz J 1971 *Chem. Phys. Lett.* **11** 21
- [26] Julienne P S, Krauss M, Wahl A C 1971 *Chem. Phys. Lett.* **11** 16
- [27] Bondybey V, Pearson P K, Schaefer H F 1972 *J. Chem. Phys.* **57** 1123

The characteristics of excited states for HF^+ ion under spin-orbit coupling*

Li Gui-Xia¹⁾ Jiang Yong-Chao¹⁾ Ling Cui-Cui²⁾ Ma Hong-Zhang²⁾[†] Li Peng¹⁾

1) (Science and Information Science College, Qingdao Agriculture University, Qingdao 266109, China)

2) (College of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

(Received 4 December 2013; revised manuscript received 6 March 2014)

Abstract

The characteristics of ground state $X^2\Pi_i$ and the first excited state $A^2\Sigma^+$ of HF^+ under spin-orbit coupling are studied by using the multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory. The vertical excited energy is $v[{}^2\Pi_{1/2}(v=0) \rightarrow X^2\Pi_{3/2}(v=0)] = 285.176 \text{ cm}^{-1}$, and the potential energy curves of the splitting electronic states $X^2\Pi_{3/2}$, ${}^2\Pi_{1/2}$ of $X^2\Pi_i$ are obtained. The analytical potential functions of these states are derived by employing the Murrell-Sorbie function (M-S) and the least-square fitting method, and then the spectroscopic constants for $X^2\Pi_{3/2}$, ${}^2\Pi_{1/2}$ and $A^2\Sigma^+$ are derived from the M-S function. All the spectroscopic data and the analytical potential functions for states $X^2\Pi_{3/2}$ and ${}^2\Pi_{1/2}$ are given for the first time in our calculation.

Keywords: excited states, spin-orbit coupling, analytical potential functions, spectroscopic constants

PACS: 71.70.Ej, 31.50.Df, 95.30.Ky

DOI: 10.7498/aps.63.127102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41201336) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 14CX021018A).

[†] Corresponding author. E-mail: mahzh@upc.edu.cn