

## 五氟吡啶激发态非绝热弛豫过程中的分子结构\*

李多多<sup>1)2)</sup> 张嵩<sup>1)2)†</sup>

1) (中国科学院精密测量科技创新研究院, 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2023 年 9 月 26 日收到; 2023 年 11 月 3 日收到修改稿)

利用量子化学计算研究了五氟吡啶分子的激发态非绝热弛豫路径中一些关键点的分子结构和能量. 计算确定了五氟吡啶分子基态及两个最低激发态的结构和相应电子态的垂直和绝热激发能, 其中基态是具有  $C_{2v}$  对称性的平面结构, 而激发态结构为平面外畸变的半船型结构. 同时确定了 3 个锥形交叉  $S_2/S_1$ ,  $S_1/S_0$ ,  $S_2/S_0$  的拓扑结构和能量. 在分支空间中, 锥形交叉  $S_2/S_1$ ,  $S_1/S_0$ ,  $S_2/S_0$  的结构都是尖峰不对称结构, 分别为船型、半船型和椅式结构, 其能量分别为 6.39, 5.16 和 8.51 eV. 计算结果表明五氟吡啶分子的非辐射弛豫主要是  $S_2$  态上的波包经锥形交叉  $S_2/S_1$  快速内转换到  $S_1$  态, 再通过  $S_1/S_0$  弛豫到基态的路径, 而直接通过  $S_2/S_0$  衰减到基态的概率较小.

**关键词:** 量化计算, 锥形交叉, 激发态, 结构演化**PACS:** 31.10.+z, 31.50.Gh, 78.47.da, 31.15.ae**DOI:** 10.7498/aps.73.20231570

## 1 引言

Born-Oppenheimer (BO) 近似假设了分子中原子核和电子的运动可以分离, 波函数可以分解为电子和核的两部分<sup>[1]</sup>. 然而, 由于电子和核之间存在较强的耦合, BO 近似会失效, 电子态之间发生非绝热跃迁. 非绝热跃迁会导致波包从在不同激发态之间发生快速转换. 激发态非绝热耦合形成的锥形交叉在非绝热跃迁过程中表现出独特的动态特性<sup>[2-6]</sup>, 为分子提供有效的快速弛豫途径, 在分子激发态的非绝热动力学过程中具有非常重要的作用<sup>[7-11]</sup>.

氟是电负性较强的元素, 由于其强吸电子能力可降低材料的氧化速率, 这使得含有氟原子取代的有机材料分子在航空航天工业和生物医学中通常具有很好性能和应用前景<sup>[12-17]</sup>. 五氟吡啶分子是

重要的全氟芳香烃化合物之一, 氟原子及杂原子的引入会对分子的结构和电子分布产生明显的影响, 使得五氟吡啶分子具有特殊的物理化学性质, 对分子受激后的反应机理及弛豫过程产生影响. 由于原子或自由基引入芳香族结构会增加原子核的权重并导致激发能量的降低, 氟代苯的吸收谱相对于苯的吸收谱出现明显的红移<sup>[18]</sup>. 此外, 氟原子引入芳香环或杂环中会增强  $\pi$  键及其反键特征. 且随着氟原子数目的增加, C—F 键的键长逐渐变短, 使得氟取代的芳香族化合物的分子结构会更稳定、芳香性更强<sup>[19]</sup>. 这些结构变化引起的分子物理化学性质的差异与氟原子的强电负性密切相关, 氟取代导致了电子密度从芳香环向氟原子扩展<sup>[20-22]</sup>.

氟苯和五氟吡啶分子的飞秒时间分辨的光电子影像研究, 揭示了  $\pi\pi^*$  态与相邻的  $\pi\sigma^*$  态的振动相互作用<sup>[20,21]</sup>. 研究者观察到  $1^1B_2$  ( $\pi\pi^*$ ) 态和  $1^1A_2$  ( $\pi\sigma^*$ ) 态之间有 9 ps 的振动相干性, 分子在光激发

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFA0307700)、国家自然科学基金 (批准号: 12274418, 22273116, 11974381, 12074389, 21873114) 和武汉基础研究知识创新计划 (批准号: 2022010801010134) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangsong@wipm.ac.cn

后发生的弛豫动力学过程受到了振动耦合的影响. 这些振动耦合驱动了五氟吡啶分子电子态之间的非绝热耦合, 并通过锥形交叉快速弛豫, 但是关于五氟吡啶分子的锥形交叉结构和能量等相关信息并不全面, 尤其是不同电子态之间由非绝热耦合形成的锥形交叉结构对弛豫过程的影响. 本工作基于密度泛函方法和多参考自洽场方法研究了五氟吡啶分子基态和两个低电子激发态的结构和能量, 以及分子被激发到不同电子态后在弛豫演化路径中的锥形交叉的结构特性, 通过分析弛豫演化路径中所有关键点的结构和能量, 讨论了五氟吡啶分子激发态的经锥形交叉后的无辐射弛豫过程的机制.

## 2 计算方法

本文使用 B3LYP, M062X, SA-CASSCF 等方法结合 6-311G\* 基组, 对五氟吡啶分子的  $S_0$  态、 $S_1$  态和  $S_2$  态的结构进行优化. 其中, SA-CASSCF 方法选取了由 3 个  $\pi$  轨道、3 个  $\pi^*$  轨道、1 个  $\sigma^*$  轨道以及孤立氮原子的一个  $n$  轨道组成的 8 个轨道和 8 个电子的活化空间, 标记为 SA-CASSCF(8, 8). 此外, 采用 M062X 方法结合 6-311G\* 基组对  $S_2$  态进行几何优化时, 结构不收敛, 而采用 6-31G\* 基组对  $S_2$  态进行优化以获得稳定结构. 采用 B3LYP, M062X, SA-CASSCF(8, 8) 和 CASPT2 方法计算了五氟吡啶分子  $S_1$  态和  $S_2$  态的垂直激发能 (vertical excitation energies VEEs) 以及绝热激发能 (adiabatic excitation energies, AEEs), 其中  $S_2$  态的 AEE 是在 M062X/6-311G\* 水平下进行. 在 SA-CASSCF(8, 8)/6-31G\* 水平对锥形交叉  $S_2/S_1$  的几何结构进行优化, 同时, 采用 SA-CASSCF(8, 8)/6-311G\* 水平对锥形交叉  $S_1/S_0$  和  $S_2/S_0$  的结构进行了优化, 并获得 3 个锥形交叉点的相应能量. 在 B3LYP/6-311G\* 水平下, 利用 NEB (nudged elastic band) 方法计算了势能面上连接  $S_2$  态和锥形交叉  $S_2/S_1$  之间的最小能量路径. 本工作为证实所有优化得到的结构为全局最优结构, 在每个优化后的构型下还进行了频率计算, 确保没有虚频. 此外, 对 AEEs 都进行了零点能量校正.

本工作中, 密度泛函和多参考自洽场方法分别使用 Gaussian09<sup>[23]</sup> 和 Molpro<sup>[24]</sup> 计算软件进行. NEB 最小能量路径计算使用 Ocar 软件进行<sup>[25]</sup>. 不同激发态的优化结构和锥形交叉点的结构由

Gaussview<sup>[26]</sup>, Multiwfn<sup>[27]</sup> 和 Molden<sup>[28]</sup> 等可视化软件生成.

## 3 结果与讨论

### 3.1 五氟吡啶分子的几何结构

利用 B3LYP, M062X 和 SA-CASSCF(8, 8) 等方法结合 6-311G\* 基组对基态  $S_0$  态的几何结构进行了优化, 如图 1 所示. 计算结果表明, 在不同的方法下优化获得的基态的几何结构相似, 都是具有  $C_{2v}$  对称性的平面结构. 在不同计算水平下, 五氟吡啶分子  $S_0$  态的 C—C 键和 C—F 键的键长分别在 1.38—1.39 Å 和 1.31—1.33 Å 范围. 而五氟吡啶分子  $S_0$  态的 C—N 键的键长都是 1.31 Å, 略短于 C—C 键的键长.

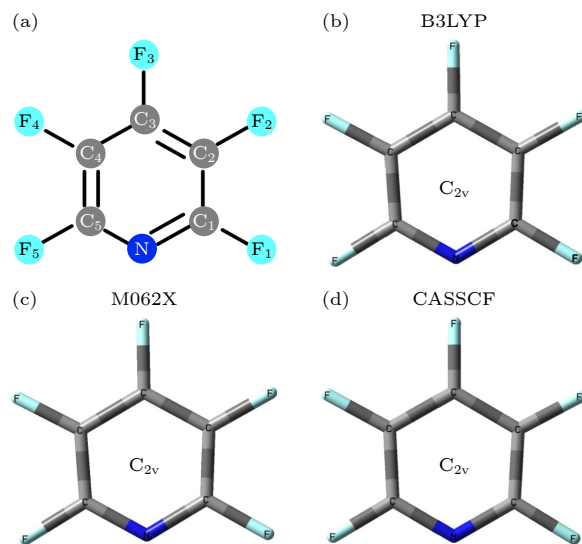


图 1 (a) 五氟吡啶分子的结构和对应的原子序号; (b)–(d) 利用 B3LYP, M062X 和 SA-CASSCF(8, 8) 方法下获得的  $S_0$  态的几何结构

Fig. 1. (a) Molecular structures and corresponding atomic numbers of pentafluoropyridine; (b)–(d) geometric structure of the  $S_0$  state was calculated under B3LYP, M062X and SA-CASSCF(8, 8) methods.

在 B3LYP, M062X 和 SA-CASSCF(8, 8) 计算水平下,  $S_1$  态和  $S_2$  态的几何结构都是明显地具有芳香环平面外畸变的非平面构型.  $S_1$  态和  $S_2$  态的几何结构分别如图 2 所示, 具体的结构参数列在表 1 中. 在 B3LYP, M062X 和 SA-CASSCF(8, 8) 计算方法下得到的  $S_1$  态的几何结构相似的, 都是具有  $C_s$  对称性的半船型结构.  $S_1$  态的  $C_3$ — $F_3$  的键长略长于其他 C—F 键, 而且  $S_1$  态的芳香环

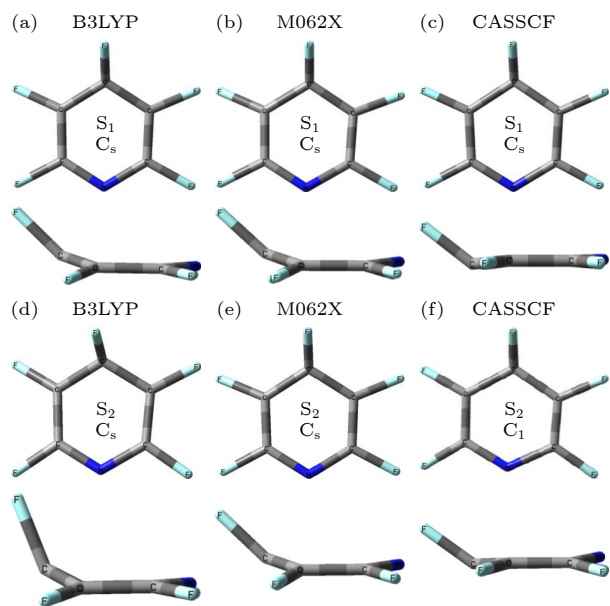


图 2 利用 B3LYP, M062X 和 SA-CASSCF(8, 8) 方法优化得到  $S_1$  态 (上图) 和  $S_2$  (下图) 的几何结构

Fig. 2. Geometric structures of the  $S_1$  (upper) and  $S_2$  (lower) states were calculated under B3LYP, M062X and SA-CASSCF(8, 8) methods.

骨架与  $S_0$  态的相似的, 键长没有发生太大变化. 在 SA-CASSCF(8, 8) 方法下计算得到的二面角  $C_3-C_2-C_1-C_4$ ,  $F_3-C_3-C_4-C_1$ ,  $F_4-C_4-C_5-C_1$  和  $F_5-C_5-C_4-C_2$  比 B3LYP, M062X 计算方法得到的结果略低. 值得注意的是, 在 RI-SCS-CC2 方法下计算的结果也表明  $S_1$  态的结构是具有明显的平面外畸变的非平面结构, 且二面角  $C_3-C_2-C_1-C_4$  和  $F_3-C_3-C_4-C_1$  分别为  $2.5^\circ$  和  $35^\circ$ <sup>[22]</sup>, 这些数值与利用 SA-CASSCF(8,8) 方法得到的结果较为接近.

同样, 在 B3LYP, M062X 和 SA-CASSCF(8,8) 计算方法下,  $S_2$  态也是具有平面外弯曲的半船型结构. 利用 SA-CASSCF(8, 8) 方法计算得到的几何结构和 B3LYP, M062X 方法得到的结果略有不同. 利用 SA-CASSCF(8, 8) 方法计算得到  $S_2$  态的构型具有  $C_1$  对称性, 而 DFT 方法下 B3LYP 和 M062X 给出的结构具有  $C_s$  对称性. 在 B3LYP 和 M062X 计算水平下, 结果显示  $S_2$  态的  $C_3-F_3$  的键长略长于其他 C—F 键的键长, 这与  $S_1$  态的

表 1 利用 B3LYP, M062X, SA-CASSCF(8, 8) 方法, 得到五氟吡啶分子的  $S_1$  态和  $S_2$  态的结构参数 (键长单位 Å, 二面角单位  $^\circ$ )

Table 1. Structural parameters of the  $S_1$  and  $S_2$  states were obtained by B3LYP, M062X and SA-CASSCF(8, 8) methods, respectively (Bond length and dihedral angle are Å,  $^\circ$ ) in units, respectively).

结构参数	$S_1$			$S_2$		
	B3LYP/ 6-311G*	M062X/ 6-311G*	SA-CASSCF/ 6-311G*	B3LYP/ 6-311G*	M062X/ 6-311G*	SA-CASSCF/ 6-311G*
$C_1-F_1$	1.32	1.31	1.31	1.34	1.31	1.29
$C_2-F_2$	1.34	1.33	1.33	1.34	1.33	1.33
$C_3-F_3$	1.41	1.37	1.37	1.39	1.37	1.29
$C_4-F_4$	1.34	1.33	1.33	1.34	1.33	1.32
$C_5-F_5$	1.32	1.31	1.31	1.34	1.31	1.30
$C_1-N$	1.32	1.32	1.32	1.33	1.32	1.44
$C_5-N$	1.32	1.32	1.32	1.33	1.32	1.36
$C_1-C_2$	1.43	1.43	1.43	1.38	1.43	1.35
$C_2-C_3$	1.40	1.40	1.40	1.44	1.40	1.43
$C_3-C_4$	1.40	1.40	1.40	1.44	1.40	1.47
$C_4-C_5$	1.43	1.43	1.43	1.38	1.43	1.34
$C_1-C_5$	2.20	2.18	2.21	2.29	2.18	2.36
$C_2-C_4$	2.28	2.28	2.36	2.45	2.28	2.52
$N-C_1-C_2-C_5$	3.83	5.31	1.13	3.07	5.42	20.69
$C_3-C_2-C_1-C_4$	13.26	13.33	0.30	16.25	13.16	20.64
$F_3-C_3-C_4-C_1$	54.38	52.09	45.11	75.49	51.89	55.04
$F_4-C_4-C_5-C_1$	13.68	14.05	3.13	12.19	14.58	32.02
$F_5-C_5-C_4-C_2$	6.96	9.10	2.96	7.32	9.66	18.20

情况一样. 而 SA-CASSCF(8, 8) 方法得到的  $S_2$  态的  $C_3-F_3$  的键长是在所有 C—F 键中最短的, 而且两个 C—N 键的键长不再一致, 这也导致了对称性的降低. 利用 B3LYP 方法得到的二面角  $F_3-C_3-C_4-C_1$  是  $75.49^\circ$ , 远大于其他两种方法的结果. 有趣的是, 在 SA-CASSCF(8, 8) 方法下, 二面角  $F_4-C_4-C_5-C_1$  和  $F_5-C_5-C_4-C_2$  几乎是在 B3LYP, M062X 方法下所获得的结果的两倍. 同样地, 在 SA-CASSCF(8, 8) 方法下, 二面角  $N-C_1-C_2-C_5$  是  $20.69^\circ$ , 远大于 B3LYP 和 M062X 方法的结果. 通过比较吡啶、六氟苯和五氟吡啶分子的几何结构之间的差异<sup>[21,22,29-32]</sup>, 表明具有较高对称性的芳香族分子的激发态通常具有非平面结构.

### 3.2 吸收光谱

利用 B3LYP, SA-CASSCF(8, 8), M062X, CASPT2 等方法分别计算了五氟吡啶分子  $S_1$  态和  $S_2$  态的 VEEs 和 AEEs, 获得的能量列在表 2 中. 由表 2 可以看出, 由于计算对  $S_1$  的绝热激发能做了零点能修正, 相对于垂直激发能, 绝热激发能与实验值的偏差相比较小, 仅在 4% 左右. B3LYP 方法计算得到的吸收谱中两个吸收带的中心分别位于 5.33 eV 和 6.28 eV, 而 M062X 方法得到的两个吸收带的中心分别位于 5.63 eV 和 6.50 eV. 此外, 利用 SA-CASSCF(8, 8) 计算方法,  $S_1$  态的 VEE 和 AEE 分别为 5.47 eV 和 4.84 eV,  $S_2$  态的 VEE 和 AEE 分别为 6.92 eV 和 6.69 eV. 利用 CASPT2 方法获得的激发态的能量小于其他方法所得到的能量,  $S_1$  态的 VEE 和 AEE 分别为 5.02 eV 和

4.41 eV,  $S_2$  态的 VEE 为 6.33 eV. 此外, 由于  $S_2$  的激发能缺少实验数据, 表 2 中没有给出 VEE 和 AEE 的偏差. 图 3 给出了 B3LYP 和 M062X 方法下获得的五氟吡啶分子的吸收光谱, 虚线代表计算不同方法下的各个能量位置, 吸收谱使用高斯函数展宽, 展宽参数为 0.5. 从计算的吸收光谱可以观察到, 五氟吡啶分子在紫外波长范围内存在两个较宽的吸收带, 计算得到的吸收光谱与实验结果<sup>[22]</sup>相吻合. 相对于 M062X 方法获得的吸收谱, B3LYP 方法获得的吸收谱向长波方向偏移.

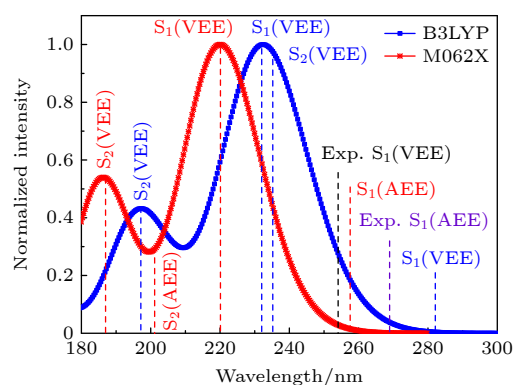


图 3 利用 B3LYP 和 M062X 方法计算得到的五氟吡啶分子吸收光谱

Fig. 3. Absorption spectra of pentafluoropyridine by B3LYP and M062X levels.

### 3.3 锥形交叉结构和性质

利用 SA-CASSCF 方法计算了锥形交叉  $S_2/S_1$ ,  $S_1/S_0$  和  $S_2/S_0$  的结构, 结构如图 4 所示, 结构的具体参数列在表 3 中. 计算表明锥形交叉  $S_2/S_1$ ,  $S_1/S_0$  和  $S_2/S_0$  的结构都是非平面结构, 分别是船型、半船型和椅式结构. 在 3 个锥形交叉的结构中

表 2 B3LYP, SA-CASSCF(8, 8), M062X 和 CASPT2 方法结合 6-311G\* 基组计算得到五氟吡啶分子  $S_1$  态和  $S_2$  态的 VEEs 和 AEEs (单位为 eV)

Table 2. VEEs and AEEs (in eV) of pentafluoropyridine in the  $S_1$  and  $S_2$  states calculated at B3LYP, SA-CASSCF(8, 8), M062X and CASPT2 levels with the 6-311G\* basis set.

Methods	$S_1$				$S_2$	
	VEEs	Dev/%	AEEs	Dev/%	VEEs	AEEs
Exp. <sup>a)</sup>	4.88	—	4.60	—	—	—
RI-SCS-CC2 <sup>a)</sup>	5.10	4.5	4.60	0	6.35	—
XMCQDPT2 <sup>a)</sup>	4.89	0.2	4.41	4.1	6.23	5.26
B3LYP	5.33	9.2	4.41	4.1	6.28	5.26
SA-CASSCF(8, 8)	5.47	12.1	4.84	5.2	6.92	6.69
M062X	5.63	9.8	4.80	4.3	6.50	6.15 <sup>b)</sup>
CASPT2	5.02	2.9	4.41	4.1	6.33	—

注: <sup>a)</sup> 来自参考文献<sup>[22]</sup>; <sup>b)</sup> 基于 M062X/6-31G\* 的结果



所有 C—F 键的键长相似, 键长是 1.30—1.32 Å. 除锥形交叉  $S_2/S_1$  中的  $C_2—C_3$  键的键长是 1.39 Å 之外, 其余锥形交叉的 C—C 键的键长是 1.45—1.49 Å. 锥形交叉  $S_2/S_1$  结构的  $C_1—N$  键和  $C_5—N$  键的键长相差 0.26 Å, 分别是 1.45 Å 和 1.29 Å, 而锥形交叉  $S_1/S_0$  和  $S_2/S_0$  结构的  $C_1—N$  键和  $C_5—N$  键的键长是接近的, 仅相差 0.2 Å 和 0.6 Å. 锥形交叉  $S_2/S_1$  的结构和本工作中的其他非平面的结构也略有不同. 锥形交叉  $S_2/S_1$  的  $C_1, C_2, C_4$  和  $C_5$  四个原子不再在同一个平面内,  $C_1$  原子和  $C_4$  原子相对 N,  $C_5, C_3$  和  $C_2$  组成的芳香环平面是平面外

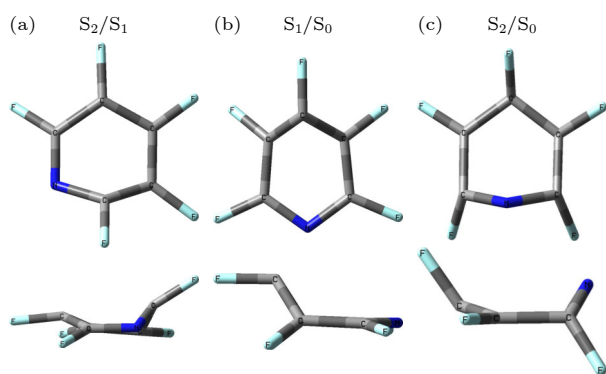


图 4 SA-CASSCF 水平下的锥形交叉的结构 (a)  $S_2/S_1$ ; (b)  $S_1/S_0$ ; (c)  $S_2/S_0$

Fig. 4. Structures of conical intersections under the SA-CASSCF level: (a)  $S_2/S_1$ ; (b)  $S_1/S_0$ ; (c)  $S_2/S_0$ .

表 3 SA-CASSCF 水平下的锥形交叉的结构参数 (键长单位 Å, 二面角单位  $^\circ$ )

Table 3. Structural parameters of conical intersections were obtained by SA-CASSCF(8, 8) methods (Bond length and dihedral angle are Å,  $^\circ$  in units).

参数	$S_2/S_1$	$S_1/S_0$	$S_2/S_0$
$C_1—F_1$	1.30	1.30	1.31
$C_2—F_2$	1.32	1.31	1.30
$C_3—F_3$	1.30	1.32	1.32
$C_4—F_4$	1.32	1.31	1.30
$C_5—F_5$	1.30	1.30	1.31
$C_1—N$	1.45	1.31	1.48
$C_5—N$	1.29	1.33	1.42
$C_1—C_2$	1.47	1.46	1.49
$C_2—C_3$	1.39	1.46	1.48
$C_3—C_4$	1.49	1.47	1.47
$C_4—C_5$	1.45	1.45	1.49
$N—C_1—C_2—C_5$	29.72	2.15	22.59
$C_3—C_2—C_1—C_4$	10.90	46.24	12.28
$F_3—C_3—C_4—C_1$	11.57	36.30	64.87
$F_4—C_4—C_5—C_1$	9.84	30.71	0.81

弯曲的, 且与芳香环平面所形成的二面角  $C_1—C_2—C_3—N$  和  $C_4—C_3—C_2—N$  分别是  $28.64^\circ$  和  $11.80^\circ$ . 此外, 和  $C_1$  原子和  $C_4$  原子相连的  $F_1$  原子和  $F_4$  原子对应的二面角  $F_1—C_1—C_2—C_3$  和  $F_4—C_4—C_3—C_2$  分别是  $35.29^\circ$  和  $11.65^\circ$ .  $S_1/S_0$  的结构是半船型的, 只有  $C_3$  相对  $C_1, C_2, C_4$  和  $C_5$  四个原子所在的芳香环平面是平面外弯曲的, 所形成的二面角  $C_3—C_2—C_1—C_4$  和  $F_3—C_3—C_4—C_1$  分别是  $46.24^\circ$  和  $36.30^\circ$ . 锥形交叉  $S_2/S_0$  结构中的  $C_3$  原子和 N 原子相对  $C_1, C_2, C_4, C_5$  四个原子组成芳香环平面向上弯曲, 而  $F_1$  原子和  $F_5$  原子相对往下弯曲, 锥形交叉  $S_2/S_0$  所形成的结构是椅式的. 锥形交叉  $S_2/S_0$  结构中的二面角  $C_3—C_2—C_1—C_4$  和  $F_3—C_3—C_4—C_1$  分别是  $12.28^\circ$  和  $64.87^\circ$ , 而二面角  $N—C_1—C_2—C_5$  以及  $F_1—C_1—C_2—C_4$  分别是  $22.59^\circ$  和  $60.00^\circ$ . 利用 SA-CASSCF 方法计算了锥形交叉  $S_2/S_1, S_1/S_0$  和  $S_2/S_0$  的能量分别是 6.39, 5.16 和 8.51 eV. 相同的计算水平下,  $S_2$  态的能量仅比锥形交叉  $S_2/S_1$  的能量高 0.30 eV, 但是远低于锥形交叉  $S_2/S_0$  的能量 1.82 eV. 这表明处于  $S_2$  态势能面的波包可以较容易地通过锥形交叉  $S_2/S_1$  弛豫到  $S_1$  态, 然而  $S_2$  态需要更多的能量才能到达锥形交叉  $S_2/S_0$ , 所以通过锥形交叉  $S_2/S_0$  直接弛豫到  $S_0$  态的过程很难发生. 锥形交叉  $S_2/S_1$  的能量比  $S_1/S_0$  的能量大 1.23 eV, 波包在通过锥形交叉  $S_2/S_1$  后会携带较多的过剩能量, 尽管锥形交叉  $S_1/S_0$  的能量比  $S_1$  态稳定结构的能量高出 0.32 eV, 这些携带较高的能量的波包弛豫到  $S_1$  态最小能量点后, 很容易再通过锥形交叉  $S_1/S_0$  弛豫衰减到  $S_0$  态.

此外, 根据文献 [33–36] 中的公式:

$$E = d_{gh} \left[ \sigma_x x + \sigma_y y \pm \sqrt{\frac{1}{2} (x^2 + y^2) + \frac{\Delta_{gh}}{2} (x^2 - y^2)} \right], \quad (1)$$

提取了分支空间中的  $S_2/S_1, S_1/S_0$  和  $S_2/S_0$  的 4 个拓扑参数  $\sigma_x, \sigma_y, \Delta_{gh}$  和  $d_{gh}$ , 其中  $\sigma_x$  和  $\sigma_y$  代表锥形交叉偏离垂直方向的斜率,  $\Delta_{gh}$  和  $d_{gh}$  分别描述锥形交叉的对称性偏差程度和倾斜率 [33]. 这 4 个拓扑参数列在表 4 中. 由 4 个拓扑参数描绘地锥形交叉  $S_2/S_1, S_1/S_0$  和  $S_2/S_0$  在分支空间中的结构如图 5 所示. 3 个锥形交叉  $S_2/S_1, S_1/S_0$  和  $S_2/S_0$  的

$\sigma_x$  和  $\sigma_y$  的值比较小, 都具有尖峰且不对称的结构. 由于锥形交叉  $S_2/S_1$  和  $S_1/S_0$  的  $\sigma_x$  和  $\sigma_y$  值相差较小,  $S_2/S_1$  和  $S_1/S_0$  分别在  $y$  方向和  $x$  方向略有倾斜. 而  $S_2/S_0$  的  $\sigma_x$  比  $\sigma_y$  值大  $0.40 \text{ eV/\AA}$ , 在分支空

表 4 锥形交叉在分支空间中的拓扑参数

Table 4. Topological parameters of conical intersections in branching space.

参数	$S_1/S_0$	$S_2/S_1$	$S_2/S_0$
$\sigma_x/(\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-1})$	-0.0047	0.1413	0.4016
$\sigma_y/(\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-1})$	-0.0207	0.0757	-0.0001
$\Delta_{\text{gh}}$	-0.9904	-0.9796	-0.8647
$d_{\text{gh}}$	1.5000	1.0212	0.6159

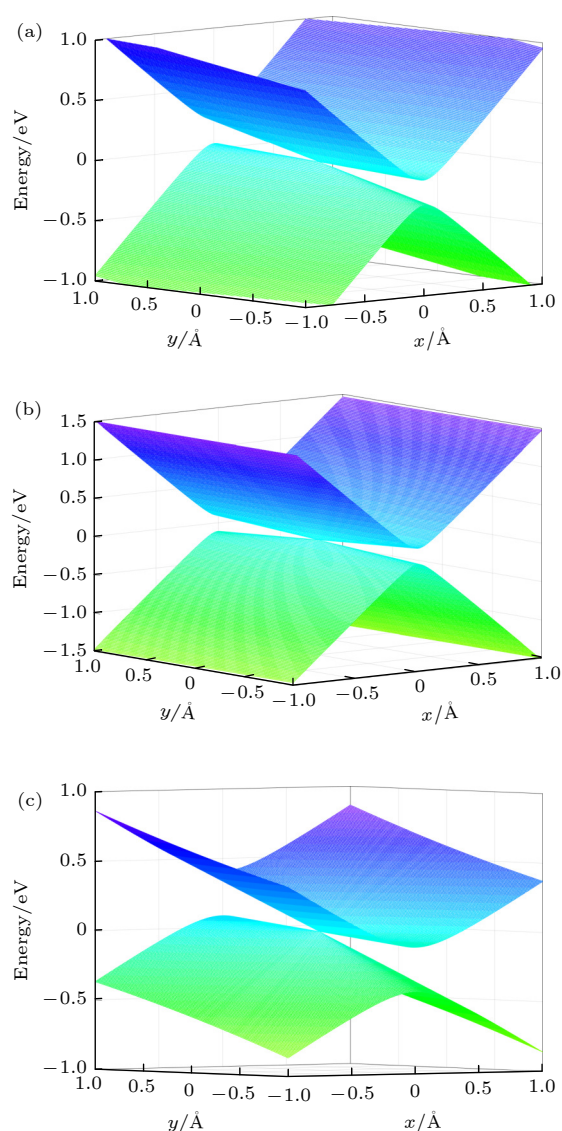


图 5 分支空间中锥形交叉的拓扑结构 (a)  $S_2/S_1$ ; (b)  $S_1/S_0$ ; (c)  $S_2/S_0$ . 能量单位: eV;  $x$  和  $y$  单位:  $\text{\AA}$

Fig. 5. Topological structure of conical crossover in bifurcation space: (a)  $S_2/S_1$ ; (b)  $S_1/S_0$ ; (c)  $S_2/S_0$  in the branching space. Energy in eV;  $x$  and  $y$  in  $\text{\AA}$ .

间中明显地观察到  $S_2/S_0$  向  $x$  方向倾斜. 参数  $d_{\text{gh}}$  表明, 经锥形交叉  $S_2/S_1$  和  $S_1/S_0$  所形成的锥形交叉面更加陡, 而经  $S_2/S_0$  的锥形交叉面相对平坦, 呈不对称的尖峰形式. 上述结果表明, 从  $S_2$  态直接非绝热转移到  $S_0$  态的效率比较低.

### 3.4 激发态的弛豫机制

通过分析不同电子态之间的锥形交叉结构和能量, 进一步阐明了五氟吡啶分子在激发后所经历的弛豫过程, 如图 6 所示. 通过 NEB 方法基于 B3LYP/6-311G\* 水平计算了势能面上连接  $S_2$  态和锥形交叉  $S_2/S_1$  之间的最小能量路径. B3LYP/6-311G\* 方法结果表明  $S_2$  态和锥形交叉  $S_2/S_1$  的能量分别为  $5.71 \text{ eV}$  和  $5.41 \text{ eV}$ , 其能差为  $0.30 \text{ eV}$ , 这与 CASSCF 方法计算得到的能差  $0.30 \text{ eV}$  一致. 同时 NEB 路径表明, 在势能面演化过程中存在着  $0.06 \text{ eV}$  的较小势垒. 综合先前的分析可知, 五氟吡啶分子被激发到  $S_2$  态后, 波包会在势能面上演化. 由于  $S_2$  态稳定结构下的能量略高于锥形交叉  $S_2/S_1$  的能量, 这个演化是一个几乎无势垒的过程, 很容易发生. 最终波包通过锥形交叉  $S_2/S_1$  快速弛豫到  $S_1$  态. 另外, 五氟吡啶分子的锥形交叉  $S_2/S_1$  和  $S_1/S_0$  的能差较大, 计算得到的差值是  $1.23 \text{ eV}$ . 先前研究表明, 苯分子激发态弛豫过程所经历的两个锥形交叉  $S_2/S_1$  和  $S_1/S_0$  的结构相似, 被激发到  $S_2$  态后波包可以在  $50 \text{ fs}$  内快速地连续通过两个锥

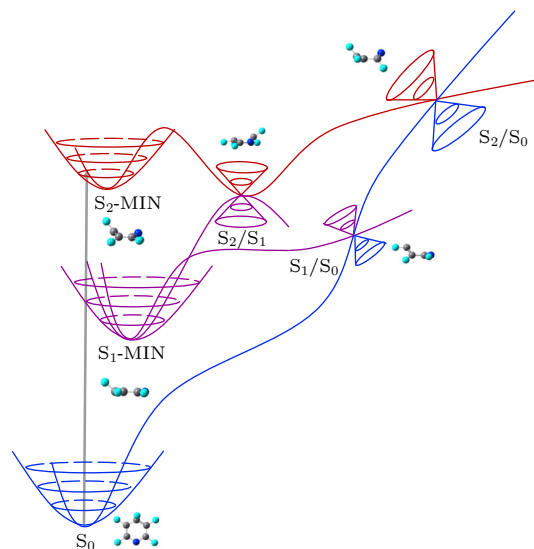


图 6 五氟吡啶分子的非辐射弛豫动力学

Fig. 6. Nonradiative relaxation dynamics of pentafluoropyridine.

形交叉  $S_2/S_1$  和  $S_1/S_0$  直接弛豫到  $S_0$  态<sup>[2,37,38]</sup>. 而五氟吡啶分子在激发态上演化过程中涉及的这两个锥形交叉的结构分别是船型和半船型, 具有较大的差别, 在演化过程中会发生核结构的变化, 这说明五氟吡啶分子的  $S_2$  态弛豫路径与苯不同, 且寿命大于苯的  $S_2$  态的寿命. 此外, 飞秒瞬态吸收光谱实验结果表明<sup>[31]</sup>, 吡啶被激发到  $S_2$  态后将在  $>10$  ps 的时间尺度上弛豫到  $S_1$  态, 随后以 9—23 ps 的时间衰减到基态. 同时,  $S_2$  态弛豫还存在经中间体结构以  $>2$  ns 的时间尺度直接弛豫到基态的路径. 由于氟原子取代后的五氟吡啶的激发态结构发生了较大的面外畸变, N 原子相对的  $C_3$  和  $F_3$  原子翘起形成了半船型结构, 且锥形交叉  $S_2/S_1$  的能量比  $S_1$  态稳定结构的能量高出 1.55 eV, 且  $S_1$  态稳定结构和锥形交叉  $S_1/S_0$  的能差相对较小, 这导致五氟吡啶分子在通过锥形交叉  $S_2/S_1$  到达  $S_1$  态时仍携带了大量的过剩能量, 波包先演化到其稳定结构, 还可继续再次通过锥形交叉  $S_1/S_0$  弛豫到  $S_0$  态. 此外, 当五氟吡啶分子被激发到  $S_1$  态后, 处于  $S_1$  态的波包将通过锥形交叉  $S_1/S_0$  直接衰减到  $S_0$  态. 先前 CASSCF(8, 7) 结合 6-31G(d) 或 STO-3G 基组的计算结果<sup>[29,31]</sup> 证实, 吡啶的锥形交叉  $S_1/S_0$  的结构为半船型结构, 其中 6-31G(d) 基组下结构是与 N 原子相邻的 C 原子翘起, 且能量低于  $S_1$  态 1.56 kcal/mol, 而 STO-3G 基组下结构为 N 原子偏离杂环平面. 如前所述, 我们计算得到五氟吡啶的锥形交叉  $S_1/S_0$  是 N 原子相对的  $C_3$  原子翘起的半船型结构. CASSCF(8, 7)/6-31G(d) 的理论结果表明吡啶的  $S_1$  态衰变是通过锥形交叉  $S_1/S_0$  弛豫至  $S_0$  态的过程<sup>[29]</sup>. 参照先前研究分别得到的苯和吡啶中 6.7 ps 和 9—23 ps 的  $S_1$  态寿命<sup>[2,22,30,37,39–43]</sup>, 五氟吡啶分子  $S_1$  态的寿命估计为 ps 量级. 值得一提的是, 锥形交叉  $S_2/S_0$  的存在可能会导致  $S_2$  态的波包会直接弛豫到  $S_0$  态, 但是锥形交叉  $S_2/S_0$  的能量要远大于  $S_2$  态稳定结构的能量, 结合分支空间中锥形交叉的拓扑结构可以推断出五氟吡啶分子通过  $S_2/S_0$  直接从  $S_2$  态弛豫到  $S_0$  态的过程很难发生.

## 4 结 论

本文利用 B3LYP, M062X, SA-CASSCF(8, 8) 和 CASPT2 等方法结合 6-311G\* 基组研究了五

氟吡啶分子的激发态的结构和能量以及涉及锥形交叉的非辐射弛豫动力学过程. 五氟吡啶分子的  $S_0$  态几何结构是具有  $C_{2v}$  对称性的平面结构, 而激发态  $S_1$  态和  $S_2$  态的几何结构都是具有较强的平面外畸变的半船型. 此外, 锥形交叉  $S_2/S_1$ ,  $S_1/S_0$  和  $S_2/S_0$  的拓扑结构分别确定为船型、半船型和椅式结构. 同时, 计算了这些结构相应的能量, 这些能量值与实验值测量值相吻合. 锥形交叉  $S_1/S_0$ ,  $S_2/S_1$  和  $S_2/S_0$  的能量分别估计为 5.16, 6.39 和 8.51 eV. 根据分子的稳定结构和能量以及分支空间中锥形交叉的拓扑结构, 分析了激发态演化涉及到锥形交叉的非辐射弛豫途径. 五氟吡啶分子被激发到  $S_2$  态后, 波包主要通过锥形交叉  $S_2/S_1$  快速演化到  $S_1$  态势能面的最小能量处, 再通过锥形交叉  $S_1/S_0$  直接衰减到  $S_0$  态. 而  $S_2$  态的波包直接通过  $S_2/S_0$  弛豫到基态的途径发生的概率较小.

## 参考文献

- [1] Lim J S, Kim S K 2010 *Nat. Chem.* **2** 627
- [2] Adachi S, Suzuki T 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 2814
- [3] Woo K C, Kang D H, Kim S K 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 17152
- [4] Anand N, Isukapalli S V K, Vennapusa S R 2020 *J. Comput. Chem.* **41** 1068
- [5] Zgrablic G, Novello A M, Parmigiani F 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 955
- [6] Lee H, Kim S Y, Kim S K 2020 *Chem. Sci.* **11** 6856
- [7] Adachi S, Schatteburg T, Humeniuk A, Mitric R, Suzuki T 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 13902
- [8] Chang K F, Reduzzi M, Wang H, Poullain S M, Kobayashi Y, Barreau L, Prendergast D, Neumark D M 2020 *Nat. Commun.* **11** 4042
- [9] Pracht P, Bannwarth C 2022 *J. Chem. Theory Comput.* **18** 6370
- [10] Benda Z, Jagau T C 2018 *J. Chem. Theory Comput.* **14** 4216
- [11] De Sio A, Sommer E, Nguyen X T, Gross L, Popovic D, Nebgen B T, Fernandez-Alberti S, Pittalis S, Rozzi C A, Molinari E, Mena-Osteritz E, Bauerle P, Frauenheim T, Tretiak S, Lienau C 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 63
- [12] Bhebe M N, De Eulate E A, Pei Y, Arrigan D W, Roth P J, Lowe A B 2017 *Macromol. Rapid Comm.* **38** 1600450
- [13] Corley C A, Kobra K, Peloquin A J, Salmon K, Gumireddy L, Knoerzer T A, McMillen C D, Pennington W T, Schoffstall A M, Iacono S T 2019 *J. Fluorine Chem.* **228** 109409
- [14] Houck M B, Fuhrer T J, Phelps C R, Brown L C, Iacono S T 2021 *Macromolecules* **54** 5586
- [15] Iacono S T, Budy S M, Jin J, Smith D W 2007 *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **45** 5705
- [16] Moore L M J, Greeson K T, Stewart K A, Kure D A, Corley C A, Jennings A R, Iacono S T, Ghiassi K B 2020 *Macromol. Chem. Phys.* **221** 2000100
- [17] Seyb C, Kerres J 2013 *Eur. Polym. J.* **49** 518
- [18] Miller W K, Samuel B, Roe A 1950 *J. Am. Chem. Soc.* **72** 1629



- [19] Fuhrer T J, Houck M, Iacono S T 2021 *ACS Omega* **48** 32607
- [20] Hütter O, Sala M, Neumann H, Zhang S, Studzinski H, Egorova D, Temps F 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 014302
- [21] Studzinski H, Zhang S, Wang Y, Temps F 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 164314
- [22] Kus J A, Hütter O, Temps F 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 013938
- [23] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. 2009 Gaussian Inc, Revision B.01, Wallingford CT
- [24] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, et al. 2010 MOLPRO
- [25] Neese F 2022 *Wires Comput. Chem.* **12** 1606
- [26] Dennington R, Keith T A, Millam J M 2016 Semichem Inc. Shawnee Mission, KS, GaussView, Version 6
- [27] Lu T, Chen F 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [28] Schaftenaar G, Noordik J H 2000 *J. Comput. Aid. Mol. Des.* **14** 123
- [29] Varras P C, Gritzapis P S, Fylaktakidou K C 2017 *Mol. Phys.* **116** 154
- [30] Nagaoka S I, Nagashima U 1990 *J. Chem. Phys.* **94** 4467
- [31] Chachisvilis M, Zewail A H 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 7408
- [32] Cox J M, Bain M, Kellogg M, Bradforth S E, Lopez S A 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 7002
- [33] Galvan I F, Delcey M G, Pedersen T B, Aquilante F, Lindh R 2016 *J. Chem. Theory Comput.* **12** 3636
- [34] Boeiye Y, Olivucci M 2023 *Chem. Soc. Rev.* **52** 2643
- [35] Paulami G, Arpita G, Debshree G 2021 *J. Phys. Chem. A* **125** 5556
- [36] Barbatti M, Aquino J A A, Lischka H 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 5168
- [37] Li D, Zhang S 2022 *Chin. Phys. B* **31** 083103
- [38] Suzuki T 2012 *Int. Rev. Phys. Chem.* **31** 265
- [39] Palmer I J, Ragazos I N, Bernardi F, Olivucci M, Robb M A 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 673
- [40] Suzuki Y, Horio T, Fuji T, Suzuki T 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 184313
- [41] Radloff W, Stert V, Freudenberg T, Hertel I V, Jouvet C, Dedonder-Lardeux C, Solgadi D 1997 *Chem. Phys. Lett.* **281** 20
- [42] Radloff W, Freudenberg T, Ritze H H, Stert V, Noack F, Hertel I V 1996 *Chem. Phys. Lett.* **261** 301
- [43] Enomoto K, LaVerne J A, Seki S, Tagawa S 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 9874

# Molecular structures in the non-adiabatic relaxation processes of excited states of pentafluoropyridine\*

Li Duo-Duo<sup>1)2)</sup> Zhang Song<sup>1)2)†</sup>

1) (State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

( Received 26 September 2023; revised manuscript received 3 November 2023 )

## Abstract

In this work, the molecular structure and energy of some critical points in nonradiative relaxation process of the excited state of pentafluoropyridine are studied through quantum chemistry calculation. The structures and the vertical excitation energies and adiabatic excitation energies of the ground state and two lowest excited states are calculated. The geometry of the ground state is a planar structure with  $C_{2v}$  symmetry, while the geometries of the two lowest excited states are half-boat structures with out-of-plane distortions. Furthermore, the topology structures and energy of the conical intersections of  $S_2/S_1$ ,  $S_1/S_0$  and  $S_2/S_0$  are determined. The topology structures of the conical intersections  $S_2/S_1$ ,  $S_1/S_0$  and  $S_2/S_0$  in the branching space are all peaked with asymmetric structures, and are determined to be structure of boat, half-boat, and chair, respectively. Their corresponding energy values are estimated at 6.39, 5.16 and 8.51 eV, respectively. The results show that the primary non-adiabatic relaxation pathway is the wavepacket of the  $S_2$  state rapidly evolving into the  $S_1$  state via the  $S_2/S_1$ , and then directly relaxing to the ground state via the  $S_1/S_0$ . In addition, the probability of directly relaxing to the ground state through  $S_2/S_0$  is smaller.

**Keywords:** quantum chemical calculations, conical intersection, excited states, structure evolution

**PACS:** 31.10.+z, 31.50.Gh, 78.47.da, 31.15.ae

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231570

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2019YFA0307700), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12274418, 22273116, 11974381, 12074389, 21873114), and the Knowledge Innovation Program of Wuhan-Basic Research, China (Grant No. 2022010801010134).

† Corresponding author. E-mail: zhangsong@wipm.ac.cn





## 五氟吡啶激发态非绝热弛豫过程中的分子结构

李多多 张嵩

## Molecular structures in the non-adiabatic relaxation processes of excited states of pentafluoropyridine

Li Duo-Duo Zhang Song

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 043101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231570

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231570>

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

#### 激发态丰质子核的双质子发射

Two-proton emission from excited states of proton-rich nuclei

物理学报. 2022, 71(6): 062301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211839>

#### 铯原子激发态双色偏振光谱

Investigation of the two-color polarization spectroscopy between the excited states based on cesium atoms

物理学报. 2019, 68(11): 113201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181872>

#### 多原子分子简正振动频率的量化计算

Quantum chemical calculation of normal vibration frequencies of polyatomic molecules

物理学报. 2022, 71(9): 093101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212108>

#### TiAl电子态结构的*ab initio*计算

*Ab initio* calculation of electronic state structure of TiAl

物理学报. 2019, 68(24): 243101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191341>

#### 苯乙炔分子电子激发态超快动力学研究

Ultrafast dynamics of electron excited states of phenylacetylene

物理学报. 2021, 70(5): 053302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201473>

#### 2-甲基吡嗪分子激发态系间交叉过程的飞秒时间分辨光电子影像研究

Intersystem crossing of 2-Methylpyrazine studied by femtosecond photoelectron imaging

物理学报. 2020, 69(10): 103301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200092>