

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## CS<sub>2</sub><sup>+</sup>离子 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 跃迁的 Franck-Condon 因子计算以及 与光解离谱的比较

马玉超 张立敏\* 庄秀娟 王金婷 杨茂萍 俞书勤

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

**摘要** 将线性三原子分子离子 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>的对称伸缩振动简化为 SC 和 S 之间的简谐振动, 用谐振子的势能曲线和波函数对 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>分子离子 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 和 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 电子态(对称伸缩)振动能级间跃迁的 Franck-Condon 因子进行了计算, 得到的结果与 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 跃迁的光解离谱实验强度进行了比较, 对前人给出的分子数据(转动常数、分子平衡核间距)进行了验证和分析, 讨论了经由 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 电子态振动能级间跃迁的光解离机理。

**关键词:** CS<sub>2</sub><sup>+</sup>离子, Franck-Condon 因子, 光解离谱

**中图分类号:** O641

## Calculation of the Franck-Condon Factors for the $\tilde{C}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$ Transitions of CS<sub>2</sub><sup>+</sup> Ions and Comparison with Related Photodissociation Spectra

MA, Yu-Chao ZHANG, Li-Min\* ZHUANG, Xiu-Juan

WANG, Jin-Ting YANG, Mao-Ping YU, Shu-Qin

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

**Abstract** On the basis of the approximation of harmonic oscillation between SC and S for the symmetric stretching vibration of the CS<sub>2</sub><sup>+</sup> ions, the Franck-Condon factors for the  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$  transitions of CS<sub>2</sub><sup>+</sup> ions have been calculated using the potential curves and wavefunctions of the harmonic oscillator. The calculation results have been used for comparison with the photodissociation spectra *via* the  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$  transition, and to estimate the validity of the rotation constants and the bond length of  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  state given in the previous studies. The photodissociation mechanism *via* the  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$  transitions of CS<sub>2</sub><sup>+</sup> ions has also been discussed.

**Keywords:** CS<sub>2</sub><sup>+</sup> ions, Franck-Condon factors, Photodissociation spectra

随着量子化学计算技术的发展, 已经可以用相当精确的方法计算三原子分子的势能曲面, 但对于开壳层的分子离子的电子态, 尤其是电子激发态而言, 计算的难度大并且精确度较低. 因此, 对于束缚电子态的低振动能级而言, 采用谐振子势能曲线近似仍不失为一种简便易行的方法. 对于我们感兴趣

的线性三原子分子XY<sub>2</sub>, 可以采用简化的 YX-Y 核间距坐标来给出势能曲线, 例如 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>分子离子随核间距 SC-S 变化的势能曲线<sup>[1]</sup>. 给定分子的势能曲线, 就可以解量子力学方程获得电子态的振动能级和振动波函数.

基于 Franck-Condon 原理的假设, 在两个势能

Received: June 12, 2006; Revised: August 20, 2006. \*Correspondent, E-mail: lmzha@ustc.edu.cn; Tel: 0551-3601119.

国家自然科学基金(20373067)资助项目

曲线之间垂直向上或向下的跃迁几率最大,此即垂直跃迁原理,此时振动谱带的强度  $I_{v',v''}$  的量子力学表述为

$$I_{v',v''} \propto \bar{R}_c^2 \left[ \int \Psi_{v'} \Psi_{v''}^* dr \right]^2 = \bar{R}_c^2 q_{v',v''}$$

其中已经假定电子跃迁矩  $R_c$  随核间距  $r$  的改变很慢,因而可以用平均值  $\bar{R}_c$  代替,  $\Psi_{v'}$  和  $\Psi_{v''}$  分别是上下电子态的振动波函数,振动量子数分别为  $v'$  和  $v''$ , 振动重叠积分的平方项  $q_{v',v''}$  称为 Franck-Condon 因子. 因此振动谱带的强度分布  $I_{v',v''}$  和 Franck-Condon 因子  $q_{v',v''}$  仅相差一个常数因子,分布完全相同. 一般可以采用适当的理论模型计算 Franck-Condon 因子  $q_{v',v''}$ , 再将计算结果和实验测得的振动谱带的强度分布  $I_{v',v''}$  进行比较,进而验证计算参数和计算结果的正确性.

分子的两个电子态间的 Franck-Condon 因子和振动光谱序列的强度分布强烈地依赖于电子态的平衡核间距(键长),因此在计算两个电子态间的 Franck-Condon 因子时可以通过调整电子态的平衡核间距(键长)达到与实验的振动光谱序列的强度分布尽可能一致,这是一种估算分子电子态的平衡核间距(键长)的简便有效方法. 例如,早在1973年, Frost等人<sup>[2]</sup>就通过光电子谱各个谱带的测量和相应的 Franck-Condon 因子的计算估算出 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>分子离子 $\tilde{X}^2\Pi_g$ 、 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 和 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 电子态的平衡核间距分别为  $r_X=0.1555$  (0.1554) nm,  $r_B=0.1569$  (0.1564) nm 和  $r_C=0.1569$  nm, 即 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 和 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 电子态的平衡核间距是相等的. 当然,这种方法估算出的 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>各个电子态的核间距必须由其它方法得到的结果来验证和修正. 另一方面,两个电子态间的振动光谱如果能达到转动分辨,就能得到振动带的转动常数,则由此也可以推导出可靠的分子平衡核间距(键长). Maier 等人<sup>[3]</sup>给出的 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 电子态(000)振动能级和 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 电子态(000, 100, 200)振动能级的转动常数分别为 0.10776 和 0.1112 (0.1113), 由此数据计算得到的 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 和 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 电子态的键长分别为  $r_B=0.15635$  nm 和  $r_C=0.15391$  nm. 同时,分子的量子化学计算也是获得分子结构参数(如电子态的势能曲面、平衡核间距等)的重要途径,不仅可以对实验获得的光谱进行验证,还可以得到难以用光谱方法达到的电子态的信息. 当然,量子化学计算会受到计算难度和精度的制约,尤其是对于结构复杂的分子和电子激发态. 最近, Li 和 Huang<sup>[4]</sup>给出了 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 和 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 电子态平衡核间距的理论计算值  $r_B=$

0.1587 nm 和  $r_C=0.1538$  nm. 用转动常数计算的键长和理论计算的键长都表明 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 和 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 电子态的键长(平衡核间距)是显著不同的,这和 Frost 等人<sup>[2]</sup>早期给出的 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 和 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 电子态的键长相等的结论形成鲜明的对比. 因此, CS<sub>2</sub><sup>+</sup>离子的各电子态平衡核间距(键长)的可靠值仍需要进一步的实验确认.

本文将简化的谐振子势能曲线和波函数用于 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>分子离子 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 跃迁的 F-C 因子计算. 通过选择不同的分子参数,以使计算所得的 Franck-Condon 因子和我们最近获得的 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 跃迁的振动序列的强度分布尽可能一致,进而对已经有的这两个电子态的分子参数进行验证,并分析相关的光解机理.

## 1 理论模型与计算方法

本工作采用的简化理论模型是将线性三原子分子离子 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>的对称伸缩振动简化为 SC 和 S 之间的简谐振动,用谐振子的势能曲线和波函数对 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>分子离子 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 和 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 电子态振动能级间的 F-C 因子进行计算. SC 和 S 之间的简谐振动波函数  $R(q)$  所满足的波动方程<sup>[5]</sup>为:

$$\frac{d^2R(q)}{dq^2} + \left[ \frac{\alpha}{\beta} - q^2 \right] R(q) = 0 \quad (1)$$

其中  $\alpha = \frac{2\mu}{\hbar^2} E_v$ ,  $\beta = \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar}$ ,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $\mu = \frac{m_{SC}m_S}{m_{SC}+m_S}$ ,  $E_v$  是量子数为  $v$  的振动能级能量,  $k$  是力常数,  $h$  是 Planck 常数,  $\mu$  是与 SC-S 振动相关的折合质量,  $q = \beta(r - r_0)$  是简谐振动的简正坐标,  $r_0$  是平衡核间距.

以 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 电子态为例,我们有

$$q_B = \sqrt{\beta_B} (r - r_B) \quad (2)$$

$$\beta_B = \frac{2\pi\sqrt{\mu k_B}}{h} \quad (3)$$

$$k_B = 4\pi^2 c^2 \nu_B^2 \mu \quad (4)$$

其中  $r_B$  和  $\nu_B$  分别是 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 电子态的平衡核间距和对称伸缩振动频率.

$\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 电子态的简正坐标  $q_C$  可由类似 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 电子态的方法给出(用下标  $C$  代替  $B$ ).

利用量子力学给出的结果,电子态的振动波函数  $R(q)$  为<sup>[5]</sup>

$$R_v(q) = N_v H_v(q) e^{-\frac{q^2}{2}} \quad (5)$$

其中  $N_v$  是归一化常数,  $H_v(q)$  是厄米多项式,分别由如下公式计算:

$$N_v = \left[ \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{1}{2^v v!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$H_v(q) = \sum_{n=0}^{\lfloor \frac{v}{2} \rfloor} \frac{(-1)^n v!}{(v-2n)! n!} (2q)^{v-2n} \quad (7)$$

$$\left(\lfloor \frac{v}{2} \rfloor\right) = \frac{v}{2} \quad (v \text{ 为偶数}), \quad \frac{v}{2} - \frac{1}{2} \quad (v \text{ 为奇数}).$$

振动能级间跃迁的 Franck-Condon 因子的计算公式为:

$$F_{v',v''} = \left| \int R_{v'}(q) R_{v''}(q) dq \right|^2 \quad (8)$$

其中  $v'$  和  $v''$  分别代表跃迁上电子态和下电子态的振动量子数.

计算时采用的输入参数是  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  和  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  电子态的平衡核间距  $r_B$  和  $r_C$ , 对称伸缩振动频率为  $\nu_B$  和  $\nu_C$ . 由此输入参数和 SC-S 振动相关的折合质量  $\mu$ , 就可以用公式(2)~(4)计算出力常数  $k$ ,  $\beta$  和简谐振动的简正坐标  $q$ . 给定跃迁的振动量子数  $v$  后, 就可以用公式(5)~(7)计算出相应的振动波函数  $R(q)$ , 最后再用公式(8)计算出 Franck-Condon 因子.

## 2 计算结果与讨论

图 1 给出了我们最近获得的  $\text{CS}_2^+$  分子离子  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  ( $v_1, 00$ )  $\leftarrow$   $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  ( $000$ ) 和  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  ( $v_1, 00$ )  $\leftarrow$   $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  ( $100$ ) 两个跃迁序列的光解离谱<sup>[6]</sup>. 为了和图1 的实验结果比较, 采用谐振子势能曲线和波函数对  $\text{CS}_2^+$  分子离子上述两个跃迁序列的 F-C 因子进行了计算.

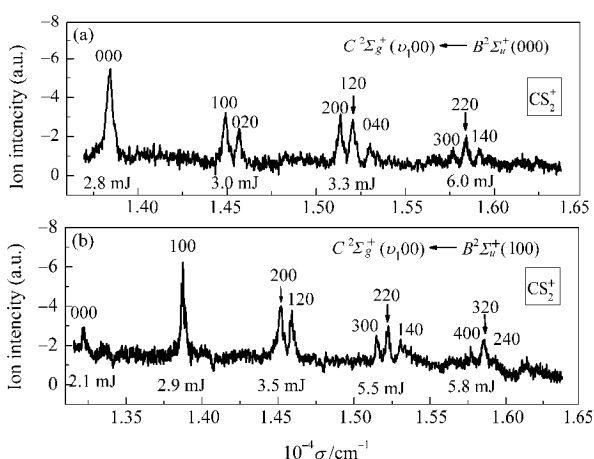


图 1  $\text{CS}_2^+$  分子离子 (a)  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1, 00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(000)$  和 (b)  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1, 00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(100)$  两个跃迁序列的光解离谱<sup>[6]</sup>

Fig.1 The photodissociation spectra of  $\text{CS}_2^+$  ions for two series of (a)  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1, 00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(000)$  transitions and (b)  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1, 00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(100)$  transitions<sup>[6]</sup>

计算正确与否的关键是选用可靠的输入参数. 这里分子的对称伸缩振动频率  $\nu_B$  和  $\nu_C$  采用我们最新的光解离谱实验结果<sup>[6]</sup>,

$$\nu_B = 613 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_C = 666 \text{ cm}^{-1} \quad (9)$$

需要着重讨论的是  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  和  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  电子态的平衡核间距  $r_B$  和  $r_C$  的确定. 比较 Frost 等人<sup>[2]</sup>的数据,  $r_X = 0.1555$  (0.1554) nm,  $r_B = 0.1569$  (0.1564) nm,  $r_C = 0.1569$  nm 与 Li 和 Huang<sup>[4]</sup>的理论计算值,  $r_X = 0.1578$  nm,  $r_B = 0.1587$  nm,  $r_C = 0.1538$  nm; 两套平衡核间距值有着显著的差别. 通过光电子谱估算的  $r_B = 0.1569$  (0.1564) nm 和  $r_C = 0.1569$  nm 都大于电子基态的  $r_X = 0.1555$  (0.1554) nm. 理论计算的  $r_B = 0.1587$  nm 大于  $r_X = 0.1578$  nm,  $r_C = 0.1538$  nm 小于  $r_X = 0.1578$  nm. 正确的平衡核间距值不仅应当由实验获得的  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$  跃迁的带强度来证明, 而且应该与光谱带的转动常数(如果能得到的话)计算出的平衡核间距相一致. 我们可以通过采用不同的平衡核间距计算出相应的  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$  跃迁的 Franck-Condon 因子, 然后和实验获得的振动带强度分布比较, 以判断所选用的平衡核间距是否合理. 首先用 Frost 等人<sup>[2]</sup>给出的第一套值计算这两个跃迁序列的 Franck-Condon 因子, 所取的  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  和  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  电子态核间距相同, 即  $r_B = r_C = 0.1569$  nm, 振动频率取  $\nu_B = 613 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_C = 666 \text{ cm}^{-1}$  (见(9)式). 计算结果表明, 只有上下电子态的振动量子数相同的能级间的跃迁带(如 0-0, 1-1 等)有接近 1 的 Franck-Condon 因子, 而不同量子数的振动波函数几乎正交, Franck-Condon 因子接近 0. 这正是  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  和  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  电子态取相似的势能曲线和相同的核间距, 由垂直跃迁原理预言的结果, 这样的计算结果显然不符合我们实验获得的  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$  跃迁的振动带强度分布, 实验得到的上下电子态振动量子数不相同的能级间的跃迁带有明显的强度(不为 0 的 Franck-Condon 因子). 然后采用 Li 和 Huang<sup>[4]</sup>给出的, 电子态核间距有较大不同的第二套数值计算, 结果表明, 除了能得到强的 0-0、1-1 跃迁带等, 还得到较多的弱的量子数不相同的振动能级间的跃迁带, 这与我们实验获得的  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$  跃迁的振动带强度分布也有较大不同, 此时的振动谱带只有少数几个. 因此, Frost 等人<sup>[2]</sup>给出的第一套  $r_B = 0.1569$  (0.1564) nm 和  $r_C = 0.1569$  nm 值显然是不合适的, 用 Li 和 Huang<sup>[4]</sup>给出的理论计算值  $r_B = 0.1587$  nm 和  $r_C = 0.1538$  nm 进行计算得到的结果也不能令人满意.

为了计算出与CS<sub>2</sub><sup>+</sup>分子离子 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1,00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(000)$ 和 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1,00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(100)$ 两个跃迁序列的光解离谱符合的 Franck-Condon 因子,从振动带的转动常数推导出平衡核间距应该是一种合理的选择.由于我们的实验没有得到转动分辨的振动谱带,这里采用 Evard 等人<sup>[7]</sup>给出的 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>分子离子 $\tilde{X}^2\Pi_g, \tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 和 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$   $v=0$  振动带的转动常数计算相应的平衡核间距.计算公式和计算结果如下.线形的 SCS 分子的转动惯量  $I$  为

$$I = m_S r_{s,c}^2 + m_S r'_{s,c}^2$$

其中  $m_S$  为硫原子的质量,  $r_{s,c}$  为硫原子和中心碳原子的核间距.按照刚性转子模型,转动惯量  $I$  和转动常数  $B$  满足

$$I = \frac{h}{8\pi^2 B}$$

由上面两式解得

$$r_{s,c} = \sqrt{\frac{I}{2m_S}} = \sqrt{\frac{h}{16\pi^2 B m_S}} \quad (10)$$

$r_{s,c}$  正是本文采用的简化理论模型下 SC 和 S 之间平衡核间距  $r_0$ (依据不同的电子态,分别表示为  $r_X, r_B$  和  $r_C$  等).用 Evard 等人<sup>[7]</sup>给出的电子态的转动常数和公式(10)计算出的平衡核间距为

$$r_X = 0.1554 \text{ nm}, r_B = 0.1563 \text{ nm} \text{ 和 } r_C = 0.1539 \text{ nm} \quad (11)$$

以(9)和(11)式给出的振动频率和平衡核间距作为输入,用第1节给出的计算方法算出 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1,00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(000)$ 和 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1,00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(100)$ 两个跃迁序列的 Franck-Condon 因子(见图2).图2同时给出了校正后的 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1,00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(000)$ 和 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1,00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(100)$ 两个跃迁序列的光解离谱的实验强度.这里已经将光解离谱的实验强度分别归一化到最强的跃迁 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(000) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(000)$ 和 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(100) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(100)$ .从图2可以看到,计算的 Franck-Condon 因子和实验强度的大致分布是相似的,说明计算所采用的平衡核间距是合理的.我们也试图通过改变两个电子态的核间距以便使两者更加符合,例如将  $r_B$  和  $r_C$  之间的差别再扩大 0.001 nm,发现计算结果对实验的符合稍有改进,但是再进一步扩大  $r_B$  和  $r_C$  之间的差别将使计算结果对实验分布的符合变差,说明合理的核间距的确应位于  $r_B = 0.1563 \text{ nm}$  和  $r_C = 0.1539 \text{ nm}$  处.

需要指出,光解离谱实验强度不仅取决于 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+ \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 跃迁的 Franck-Condon 因子,而且和 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 电子态的预解离速率(能级寿命)相关.一般认为 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 是一

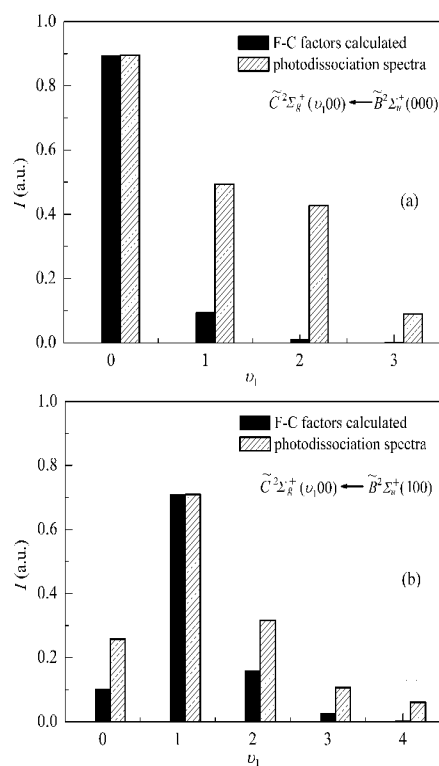


图2 计算出的(a)  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1,00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(000)$ 和(b)  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1,00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(100)$ 两个跃迁序列的 Franck-Condon 因子

Fig.2 The Franck-Condon factors for two series of (a)  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1,00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(000)$  transitions and (b)  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1,00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(100)$  transitions

个预解离态<sup>[7-9]</sup>,  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 电子态和 $^4\Sigma^+$ 排斥态的强自旋轨道耦合导致了CS<sup>+</sup>( $X^2\Sigma^+$ )+S( $^3P$ )和CS( $X^1\Sigma^+$ )+S( $^4S$ )产物通道的预解离, $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 较高的振动激发态也可能和 $^2\Sigma^+$ 排斥态经由电子振动耦合产生预解离.由于处在CS<sub>2</sub><sup>+</sup>分子离子基态之上约4.60 eV的CS( $X^1\Sigma^+$ )+S( $^4S$ )解离通道比处在基态之上5.85 eV<sup>[10]</sup>的CS<sup>+</sup>( $X^2\Sigma^+$ )+S( $^3P$ )解离通道低约1.25 eV,CS<sub>2</sub><sup>+</sup>分子离子通过 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 电子态解离时,碎片离子S<sup>+</sup>将比CS<sup>+</sup>获得更大动能而有更宽的时间飞行质谱峰<sup>[9]</sup>.Evard等人<sup>[7]</sup>指出, $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 电子态的 $v_1=0, 1$ 振动能级寿命为11 ps, $v_1=2$ 振动能级寿命为5.9 ps,因此预解离速率将随振动能级的提高而增加.图2中随振动量子数的增加,光解离谱的强度明显大于所计算的 Franck-Condon 因子,尤其是对于 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(v_1,00) \leftarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+(000)$ 跃迁序列,这与高振动量子态寿命短、解离速率大的规律是一致的.

本文的模型相对较为粗糙,没有考虑对称伸缩振动和弯曲振动之间的 Fermi 共振,所以只能作为

对实验光谱强度的半定量的考察. 尽管如此, 用谐振子模型计算 Franck-Condon 因子仍是预测电子态跃迁的振动谱带强度分布, 估算电子态平衡核间距的有效方法, 可用于对实验数据进行分析.

### References

- 1 Turner, D. W. *Molecular photoelectron spectroscopy*. London: John Wiley & Sons Ltd. Press, 1970: 112
- 2 Frost, D. C.; Lee, S. T.; McDowell, C. A. *J. Chem. Phys.*, **1973**, **59**: 5484
- 3 Danis, P. O.; Wyttenbach, T.; Maier, J. P. *J. Chem. Phys.*, **1988**, **88** (6): 3451
- 4 Li, W. Z.; Huang, M. B. *Chem. Phys.*, **2004**, **304**: 253
- 5 Li, J. Q.; He, T. J.; Wang, J.; Liu, F. Z. *Introduction to matter structure*. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1990: 358 [李俊清, 何天敬, 王 俭, 刘凡镇. 物质结构导论. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1990: 358]
- 6 Zhuang, X. J.; Zhang, L. M.; Wang, J. T.; Ma, Y. C.; Yu, S. Q.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 6256
- 7 Evard, D. D.; Wyttenbach, T.; Maier, J. P. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**: 3522
- 8 Hwang, W. G.; Kim, H. L.; Kim, M. S. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **113**: 4153
- 9 Momigny, J.; Mathieu, G.; Wankenne, H.; Ferreira, M. A. A. *Chemical Physics Letters*, **1973**, **21**(3): 606
- 10 Zhang, L. M.; Wang, F.; Wang, Z.; Yu, S. Q.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 1342