CH₃F-Ar 体系的高精度势能面及预测的振转光谱

马永涛, 李辉*

吉林大学理论化学研究所, 长春 130000

*通讯作者, E-mail: prof_huili@jlu.edu.cn

收稿日期: 2015-06-23; 接受日期: 2015-07-27; 网络版发表日期: 2015-11-27

doi: 10.1360/N032015-00103

摘要 本文在从头算 CCSD(T)/AVQZ 水平上计算了 CH₃F-Ar 体系包含 CH₃F 分子 Q_3 振动的四维势能面. 以摩斯长程势(MLR)为模型, 分析的三维高精度分子间势能面通过非线性拟合振动平均的基态($v_3=0$)和激发态($v_3=1$)的能量而得到. 其中对 2038 个格点拟合的方差仅为 0.08 cm^{-1} . 我们发现, 该体系相互作用能的主要贡献来源于短程的交换排斥能和长程的色散能, 势能面有 3 个极小值点, 在 θ 方向表现出强烈的各向异性, 而在 φ 方向各向异性比较弱. 与 CH₃F-He 体系相比, 分子间相互作用较强, 分子间相互作用对单个分子的束缚较明显, CH₃F 和 Ar 表现得更像紧束缚的超分子. 随后, 采用径向离散变量表象(DVR)和角度有限基组表象(FBR)相结合的杂化基函数方法进行展开, 用 Lanczos 迭代的方法计算了该体系的振转能级, 并首次报道了该体系的微波、红外光谱. 值得指出的是, 由于相互作用比较强, 形成的势阱较深, 该体系在两个不同的势阱中分别形成了分子间振动基态和激发态, 这与 CH₃F-He 体系中全空间离域的能级态形成鲜明的对比.

关键词摩斯长程势
振转光谱
对称陀螺分子
CH₃F-Ar

1 引言

在所有的分子-惰性气体分子体系的研究中, He、Ar 最受关注^[1-20]. He 作为外太空中最丰富的元素之一(仅次于氢), 其最简单的闭壳层分子以及其超流性质一直受天文、光谱、实验、理论等各方面的青睐^[14-20]. Ar 分子的极化率是 He 的 7.97 倍^[17], 这给了分子-Ar 体系更强的弱相互作用, 以及更深的势阱(大约是分子-He 体系的 5 倍)^[21], 让实验工作者能够探测到很清晰的谱线. 基于此, Ar 一直是理论工作者检验势能模型的最佳物质之一. 在对 CH₃F-He 体系的研究中^[16], 我们发现了很多有意思的现象. 例如, 体系的基态所对应的不是势能最低的构型而是体系的 T-型构型, 好像 He 原子更喜欢待在与 CH₃F 的转动主轴成 90° 夹角的位置. 而纵观体系所有能级, 分子间相互作用

对 CH₃F 分子影响比较小. CH₃F 分子表现得更像一个自由转子. 这引发了我们的疑问, 在其他惰性分子的体系中, 这些现象还能保留吗? 与类似体系进行对比, 可以帮助进一步理解这些现象发生的物理本质. 因此, 我们展开了对 CH₃F-Ar 体系的研究.

长期以来, 困扰理论工作者的一个很大问题是构建精确的势能面或者力场. Le Roy 等^[22]于 2007 年发展的摩斯长程势(Morse/long-range, MLR)势能函数在精度与效率方面都满足了振转光谱计算的要求. 本课题组将其运用于线性分子-原子^[23,24]和线性分子-线性分子^[25,26]体系中, 得到了很好的结果. 在 CH₃F-He 研究中^[16], 我们成功地将其扩展到非线性分子-原子分子体系(对 3150 个从头算点的拟合方差 RMS 仅 0.04 cm^{-1}). 正如前文指出的, Ar 原子体系的分子间作用力更强, 势阱更深. 这给了我们验证 MLR 模型

在非线性分子-原子分子体系的应用普适性的机会. 基于此, 我们用 MLR 函数来描述体系的弱相互作用势能. 随后, 解体系的非含时薛定谔方程以获得振转能级及体系的振转光谱. 具体做法是: 用离散变量表象(DVR)^[27]下的基函数来描述体系径向部分的运动, 用有限基组表象(FBR)描述体系角度部分的运动, 两者杂化为体系的基函数. 最后用 Lanczos 迭代方法^[28,29]获得体系的本征值和本征函数.

在过去几十年中, 人们对 CH₃F-Ar 体系进行了很多实验与理论研究^[30-37], 其中主要以惰性气体 Ar 基质环境对 CH₃F 振动(以红外活性强、易于被实验观察到的 C-F 伸缩振动即 ν_3 振动为主)的影响为主. 关注的焦点在于能否以 CH₃F 分子的某个振动模比如 ν_3 振动为探针来定量标定环绕在探针分子周围的 Ar 团簇中 Ar 原子的个数^[36,37]. 实验结论表明, 这种标定是可行的. 这种可行的根本原因在于, CH₃F 分子和 Ar 原子的分子间相互作用会影响 CH₃F 分子的分子内振动. 在基质中, 不仅 CH₃F 分子的转动受阻, CH₃F 分子的分子内振动也是受微扰影响的, 并且这种影响随着 Ar 原子数目增多而产生量的积累效果. 当然, 要想在理论上深刻理解其本质需要有包含 CH₃F 分子内振动的分子间相互作用的全局势能面, 需要精确的分子动力学模拟. 遗憾的是, 直到现在, 对该体系还没有势能面方面的报道. 所以, 本文首次给出了包含分子内振动的 CH₃F-Ar 体系高精度势能面的分析表达式, 并首次报道了该体系的红外、微波光谱.

2 计算方法

2.1 振动平均及从头算方法

如上文所言, 为理论计算体系的红外光谱, 必须考虑 CH₃F 的分子内振动对体系分子间势能的影响, 即势能面要包含 CH₃F 分子内振动的信息. 而在 CH₃F 分子的 $3N-6=9$ 个简振模中(ν_1, ν_2, ν_3 为 A_1 对称; ν_4, ν_5, ν_6 为双重兼并的 E 对称)^[38], 最关注 C-F 反对称伸缩振动(ν_3). 这样, 我们的势能面包含有 4 个维度, 在 Jacobi 坐标中表示为(R, θ, φ, Q_3)如图 1(a)所示. 其中 R 表示 CH₃F 质心到 Ar 原子的距离; θ 表示向量 $\vec{R}$ 与 C-F 键的夹角, φ 是 CH₃F 分子转动的方位角, 当 H₁、Ar 位于 C-F 键同侧且 H₁、C、Ar 共平

图 1 (a) CH₃F-Ar 体系的 Jacobi 坐标; (b) 体系用于能级计算的坐标系

面时, φ 为 0° .

具体的计算方法细节, 在以前的文章中已有详细介绍^[16,23-26]. 本文只进行简单介绍.

CH₃F-Ar 体系的包含分子间相互作用坐标总的势能函数可以写作:

$$\begin{aligned} V(R, \theta, \varphi, Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5, Q_6) \\ = V_{\text{CH}_3\text{F}}(Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5, Q_6) \\ + \Delta V(R, \theta, \varphi, Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5, Q_6) \end{aligned} \quad (1)$$

式中 $V_{\text{CH}_3\text{F}}(Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5, Q_6)$ 表示 CH₃F 分子的 6 维势能, $\Delta V(R, \theta, \varphi, Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5, Q_6)$ 表示分子间 9 维相互作用能. 由于我们最关注的是 CH₃F 分子的 ν_3 振动, 并且计算高精度的 9 维势能面需要大量机时, 所以对该 9 维势能面进行了约化处理, 使分子间势能面只包含精确的 Q_3 振动, 而固定 CH₃F 分子的其他振动模于其平均位置. 此近似的准确性已经被我们先前预测 CO₂ 和 OCS 分子在氢簇和仲氢簇中的振动位移工作所证实^[23,24]. 最后, 4 维势能面可以写作:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{v_m}^{(3)}(Q_m) | V(R, \theta, \varphi, Q_3, Q_m) | \psi_{v_m}^{(3)}(Q_m) \rangle \\ \approx V(R, \theta, \varphi, Q_3; \bar{Q}_m^{(v_3)}) \\ = V_{\text{CH}_3\text{F}}(Q_3; \bar{Q}_m^{(v_3)}) + \Delta V(R, \theta, \varphi, Q_3; \bar{Q}_m^{(v_3)}) \end{aligned} \quad (2)$$

如式(2)所示, Q_m 的平均值依赖于 ν_3 伸缩振动. 而描述 CH₃F 分子的 Q_3 振动的 1 维势能面和描述分子间相互作用势能面的 $\Delta V(R, \theta, \varphi, Q_3; \bar{Q}_m^{(v_3)})$ 均不仅依赖于 Q_3 坐标, 还依赖于 Q_m 的平均坐标 $\bar{Q}_m^{(v_3)}$.

采用高精度的 CCSD(T)-F12a^[39]/ACVTZ^[40]方法优化 CH₃F 分子得到其 Q_3 的简振模. 在该简振模下在 $-1.0 \sim 1.0$ 范围内均匀取 41 个点. 用 CCSD(T)-F12/ACVTZ 方法计算单点能. 其中, $Q_3=0$ 时的构型为 CH₃F 分子的基态振动平均构型($(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6) = (0, 0, 0, 0, 0, 0)$), 其来源于实验值($r_{\text{C-F}} = 1.0987 \text{ \AA}$, $r_{\text{CH}} =$

1.3857 Å, $\angle\text{HCF}=109.24^\circ$)^[41,42]. 随后, 用势能优化的离散变量表示(PODVR)方法^[27]解 CH_3F 的 1D 薛定谔方程, 以得到 CH_3F 振动基态和振动激发态的波函数及相对应的 PODVR 点.

最后, 体系的相互作用势能面由 CCSD(T)^[43]/AVQZ^[44]水平下计算得到. 具体是在径向部分从 2.0~10.0 Å 范围内非均匀的取 20 个格点, 在 θ 部分从 $0^\circ\sim 180^\circ$ 范围内每隔 15° 均匀的取 13 个点, 在 φ 部分取 $0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$. 其他构型的势能可以通过对称性得到. 所有的格点单点能计算时都包含了键函数^[45,46] (3s3p2d1-f1g) (被置于 $R/2$ 处, 其中对 s 和 p 轨道 $\alpha=0.9, 0.3, 0.1$; 对 d 轨道 $\alpha=0.6, 0.2$; 对 f 和 g 轨道 $\alpha=0.3$) 同时对体系做超级分子^[47]近似以消除 BSSE 误差. 所有的单点能计算都在 molpro2012 程序包^[48]中进行.

当然, 该 4D 势能面 $\Delta V(R, \theta, \varphi, Q_3; \bar{Q}_m^{(v_3)})$ 中分子间相互作用与 CH_3F 分子的 Q_3 振动相互耦合. CH_3F 分子的 v_3 振动能量^[38]为 1048.17 cm^{-1} , 而分子间的转动能才 10 cm^{-1} 左右, 于是类似于波恩-奥本海默(B-O)近似, 我们对体系做分子内振动和分子间相互作用分离. 体系的总波函数可以写成 $\Psi_{v_3}(R, \theta, \varphi, Q_3; \bar{Q}_m^{(v_3)}) = \varphi_{v_3}(R, \theta, \varphi) \psi_{v_3}(Q_3; \bar{Q}_m^{(v_3)})$, 其中的 1D 振动波函数 $\psi_{v_3}(Q_3; \bar{Q}_m^{(v_3)})$ 通过解薛定谔方程得到:

$$\left[\frac{-1}{2M} \cdot \frac{d^2}{dQ_3^2} + V_{\text{CH}_3\text{F}}(Q_3; \bar{Q}_m) \right] \psi_{v_3}(Q_3; \bar{Q}_m^{(v_3)}) = E_{v_3} \psi_{v_3}(Q_3; \bar{Q}_m^{(v_3)}) \quad (3)$$

所以, 体系最后的势能是在 v_3 振动平均下的相互作用势能即

$$\bar{V}_{\{v_3\}}(R, \theta, \varphi) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{v_3}^*(Q_3; \bar{Q}_m) \Delta V(R, \theta, \varphi, Q_3; \bar{Q}_m) \psi_{v_3}(Q_3; \bar{Q}_m) dQ_3 \quad (4)$$

2.2 分析势能函数

采用三维摩斯长程势(MLR)函数来拟合体系振动平均后的相互作用势能 $\bar{V}_{\{v_3\}}(R, \theta, \varphi, Q_3)$, 其具体形式^[22,23]是:

$$\bar{V}(R, \theta, \varphi) = \text{De}(\theta, \varphi) \times \left[1 - \frac{u_{\text{LR}}(R, \theta, \varphi)}{u_{\text{LR}}(\text{Re}(\theta, \varphi))} e^{-\beta(R, \theta, \varphi) y_p^{\text{eq}}(R, \theta, \varphi)} \right]^2 \quad (5)$$

式中 $\text{De}(\theta, \varphi)$ 表示势阱深, $u_{\text{LR}}(R, \theta, \varphi)$ 函数在 1D 势

能的长程极限行为下获得:

$$\bar{V}(R, \theta, \varphi) \cong \text{De}(\theta, \varphi) - u_{\text{LR}}(R, \theta, \varphi) + \dots \quad (6)$$

由于 CH_3F 是极性分子, 而 Ar 是非极性的原子分子, 因此 $u_{\text{LR}}(R, \theta, \varphi)$ 可以表示为:

$$u_{\text{LR}}(R, \theta, \varphi) = \frac{\bar{C}_6(\theta, \varphi)}{R^6} + \frac{\bar{C}_7(\theta, \varphi)}{R^7} + \frac{\bar{C}_8(\theta, \varphi)}{R^8} \quad (7)$$

式中 $\bar{C}_n$ 是关于 CH_3F 分子 Q_3 振动平均后的长程系数. 在 MLR 中的指数项中径向距离变量是无量纲的量, 其具体形式为:

$$y_p^{\text{eq}}(R, \theta, \varphi) = \frac{R^p - \text{Re}(\theta, \varphi)^p}{R^p + \text{Re}(\theta, \varphi)^p} \quad (8)$$

式中 p 取大于长程指数项之差的正整数, 即 $p > (8-6) = 2$. 指数项系数函数 $\beta(R, \theta, \varphi)$ 是 R 的约束多项式函数:

$$\beta(R, \theta, \varphi) = y_p^{\text{ref}}(R, \theta, \varphi) \beta_\infty(\theta, \varphi) + [1 - y_p^{\text{ref}}(R, \theta, \varphi)] \times \sum_{i=0}^N \beta_i(\theta, \varphi) y_p^{\text{ref}}(R, \theta, \varphi)^i \quad (9)$$

式中, 两个新的径向变量的具体形式为:

$$y_p^{\text{ref}}(R, \theta, \varphi) = \frac{R^p - R_{\text{ref}}^p}{R^p + R_{\text{ref}}^p}$$

$$y_q^{\text{ref}}(R, \theta, \varphi) = \frac{R^q - R_{\text{ref}}^q}{R^q + R_{\text{ref}}^q}$$

其中 $R_{\text{ref}} = f_{\text{ref}} \times \text{Re}(\theta, \varphi)$.

参数 $\text{De}(\theta, \varphi)$, $\text{Re}(\theta, \varphi)$ 和指数项系数 $\beta_i(\theta, \varphi)$ 都用田谐函数展开:

$$A(\theta, \varphi) = \sum_{\lambda=0} \sum_{k=0} A^{\lambda,k} Y_{\lambda}^k(\theta, \varphi) \quad (10)$$

式中 $A = \text{De}, \text{Re}, \beta_i$. k 的最大值被限制到 6, 且 $\text{mod}(k, 3) = 0$ (当 $k > 6$ 时, 势能面的拟合值对系数的变化敏感度降低, 当 $\lambda < 6, k_{\text{max}} = \lambda$).

长程系数 $\bar{C}_6$ 由色散和诱导两部分组成: $\bar{C}_6 = \bar{C}_{6,\text{disp}} + \bar{C}_{6,\text{induce}}$, 色散部分 $\bar{C}_{6,\text{disp}}$ 通过实验的偶极谐振子强度得到^[42]. 诱导部分由下式计算得到:

$$\bar{C}_{6,\text{induce}} = \langle \mu_{\text{CH}_3\text{F}}^2(Q_3) \rangle \alpha_{\text{Ar}} \quad (11)$$

式中 $\mu_{\text{CH}_3\text{F}}(Q_3)$ 是与 Q_3 有关的 CH_3F 分子的偶极子. 该偶极子通过有限场的方法在 CCSD(T)^[43]/AVQZ^[44]精度计算得到. α_{Ar} 是 Ar 原子的极化率. 振动平均的长程系数 $\bar{C}_{6(7,8)}(\theta, \varphi)$ 与体系的角度和拉伸相关, 这部分值还没有相关报道, 我们也通过田谐函数展开:

$$\bar{C}_{6(7,8)}(\theta, \varphi) = \sum_k \bar{C}_{\lambda=6(7,8)}^k Y_{\lambda}^k(\theta, \varphi) \quad (12)$$

通过拟合体系振动平均势能面 $R > 6.0 \text{ \AA}$ 的部分得到其展开系数. 最终值在表 1 中列出.

表 1 CH₃F ($\nu_3=0$)-Ar 体系 3D 势能面的拟合参数

De	Re	β	β
De ^{0,0}	476.12	Re ^{0,0}	14.0631
De ^{1,0}	25.62	Re ^{1,0}	-0.96057
De ^{2,0}	-33.41	Re ^{2,0}	0.59066
De ^{3,0}	-56.41	Re ^{3,0}	0.45712
De ^{3,3}	25.85	Re ^{3,3}	-0.25698
De ^{4,0}	42.18	Re ^{4,0}	-0.27681
De ^{4,3}	-20.58	Re ^{4,3}	-0.19107
De ^{5,0}	19.73	Re ^{5,0}	-0.09258
De ^{5,3}	-4.57	Re ^{5,3}	-0.01438
De ^{6,0}	2.32	Re ^{6,0}	0.00527
De ^{6,3}	0.96	Re ^{6,3}	-0.0046
De ^{6,6}	4.9	Re ^{6,6}	-0.01993
De ^{7,0}	-18.33	Re ^{7,0}	0.06563
De ^{7,3}	9.72	Re ^{7,3}	-0.03525
De ^{7,6}	-3.98	Re ^{7,6}	0.02082
De ^{8,0}	0.4	Re ^{8,0}	-0.00664
De ^{8,3}	-3.2	Re ^{8,3}	0.01795
De ^{8,6}	0.71	Re ^{8,6}	-0.00883
De ^{9,0}	4.02	Re ^{9,0}	-0.01393
De ^{9,3}	-2.92	Re ^{9,3}	0.00553
De ^{9,6}	0.11	Re ^{9,6}	0.00122
De ^{10,0}	4.41	Re ^{10,0}	-0.00644
De ^{10,3}	-0.62	Re ^{10,3}	0.0003
De ^{10,6}	1.04	Re ^{10,6}	-0.00195
De ^{11,0}	-2.61	Re ^{11,0}	0.00549
De ^{11,3}	2.95	Re ^{11,3}	-0.00709
De ^{11,6}	-0.81	Re ^{11,6}	0.00266
De ^{12,0}	-0.66	Re ^{12,0}	0.00106
De ^{12,3}	-1.03	Re ^{12,3}	0.00264
De ^{12,6}	-0.11	Re ^{12,6}	-0.00105
C_6^0	510456.262	C_6^2	-0.47272×10^6
C_7^1	0.3503×10^7	C_7^3	0.3584×10^6
C_7^5	0.342×10^6	C_8^0	-0.103813×10^9
C_8^2	0.1781×10^8	C_8^4	0.138×10^7
C_8^6	-0.1555×10^7		

2.3 非线性拟合

在非线形拟合中, 合适的尝试参数值对任何的参数拟合都很重要. 该体系的初始猜测值通过以下步骤得到:

(1) 固定 (θ, φ) 值, 在正常的 1 维 MLR 函数下用 betaFIT 程序^[49]拟合以 R 为自变量的振动平均能. 我们进行了一系列拟合以确定最合适的 p 和 q 值, 以及出现在定义径向变量 $y_p^{\text{eq}}(R; \theta, \varphi)$ 和 $y_p^{\text{ref}}(R; \theta, \varphi)$ 中出现的因子 f_{ref} 与 β 函数中的 N 值. 对该体系, 我们选择 $p=q=3$, $f_{\text{ref}}=1.3$ 和 $N=3$.

(2) 上过程拟合的结果 $\text{De}(\theta, \varphi)$, $\text{Re}(\theta, \varphi)$ 和 $\beta_i(\theta, \varphi)$ ($i=0-N$) 用式(10)拟合, 所得的田谱函数的系数作为拟合振动平均能的尝试参数.

(3) 在拟合时赋予不同振动平均能不同的权重以得到最好的拟合结果. 对该体系, $V(R, \theta, \varphi) \leq 0 \text{ cm}^{-1}$ 的吸引部分拟合权重分派拟合不确定度 $u_i=0.1 \text{ cm}^{-1}$ 和对 $V(R, \theta, \varphi) > 0 \text{ cm}^{-1}$ 的排斥部分分派拟合不确定度 $u_i = [V(R, \theta, \varphi) + 1.0] / 10.0 \text{ cm}^{-1}$.

在最终的拟合时, 我们共用 120 个参数拟合 2038 个小于 500 cm^{-1} 振动平均能格点, 方差为 0.08 cm^{-1} . 最后的 $\text{CH}_3\text{F}(\nu_3=0)$ -Ar 势能面的参数值展示在表 1 中, $\text{CH}_3\text{F}(\nu_3=1)$ -Ar 势能面的参数值展示在表 S1 (补充材料) 中. 该体系势能面的 FORTRAN 程序可以参见本文的补充材料, 也可以给我们写信获得.

2.4 体系的哈密顿与矩阵元

在 B-O 近似下, CH_3F -Ar 体系在雅科比坐标下的振转哈密顿量写作^[50,51]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{(\hat{J} - \hat{j})^2}{2\mu R^2} + \hat{H}_{\text{CH}_3\text{F}} + \bar{V}(R, \theta, \varphi) \quad (13)$$

式中 $\hat{J}$ 表示体系的总角动量, $\hat{j}$ 表示 CH_3F 分子转动的角动量, μ 代表体系的约化质量; $\bar{V}$ 是体系的分子间势能面, $\hat{H}_{\text{CH}_3\text{F}}$ 代表 CH_3F 分子作为刚性转子的哈密顿量:

$$\hat{H}_{\text{CH}_3\text{F}} = B\hat{j}_z^2 + (A-B)\hat{j}_x^2 + D_J\hat{j}^4 + D_{JK}\hat{j}_z^2\hat{j}^2 - D_K\hat{j}_z^4 \quad (14)$$

式中 CH_3F 分子的转动常数 (A, B) 及离心常数 $(D_J, D_{JK}$ 和 $D_K)$ 在计算时都来源于实验值^[52-54].

体系总的基函数由径向函数与角度函数的乘积组成. 在本体系中我们用正弦离散变量表象^[27] (DVR)

函数 $\{\text{Rn}\}$ 作为径向部分的基函数, 用对称陀螺本征态的乘积 $|jkK\rangle|JKM\rangle$ 作为角度部分的基函数. 如图 1(b) 所示, $|jkK\rangle$ 描述 CH_3F 分子在双体固定坐标系 (DFF) ($X'-Y'-Z'$) 中的转动, $|JKM\rangle$ 描述 DFF 坐标系在空间固定坐标系 (SFF) ($X-Y-Z$) 中的转动. M 量子数表示总角动量在 SFF 坐标系 Z 轴的投影, K 量子数表示总角动量在 DFF 坐标系 Z' 上的投影, k 表示 CH_3F 转动角动量 j 在自身坐标系 (MFF) Z 轴上 (C_3 转动主轴) 的投影. 这些角度基函数在欧拉角表示下写作:

$$\begin{aligned} \langle \alpha, \beta, 0 | JK M \rangle &= \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} D_{MK}^J(\alpha, \beta, 0)^* \\ \langle \varphi, \theta, \chi | jk K \rangle &= \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} D_{Kk}^j(\varphi, \theta, \chi)^* \end{aligned} \quad (15)$$

式中 D_{Kk}^j 是 Wigner 函数^[55].

本体系 CH_3F -Ar 属于 $C_{3v}(M)$ 分子对称群. 该群包含 6 个元素 3 种不可约表示. 经相同核置换操作 (类似于对称操作) 后, 体系角度部分的基函数在不同限制条件及不可约表示下可收缩为不同形式, 如表 2 所示. 所以体系的包含对称性的基函数可分成两类:

$$|\Theta_{jkK}^{JMP}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{k,0}\delta_{K,0})}} \left[|jkKJM\rangle + (-1)^{J+k+P} |j-k-KJM\rangle \right] \quad (16)$$

$$|\Theta_{EjkK}^{JMP}\rangle = |jkK\rangle |JKM\rangle (j-k-KJM) \quad (17)$$

式(16)的限制条件为 k 取 3 的倍数, 式(17)的限制条件为 k 不取 3 的倍数. 式(16)中, $P=0$ 和 $P=1$ 分别对应在 A_1 和 A_2 不可约表示下的基函数. 这与属于 $C_{2v}(M)$ 分子对称群的体系如 H_2O -稀有气体分子体系^[18-20]、 H_2O - pH_2 体系^[50]的基函数相同. 式(17)对应在 E 不可约表示下的角度基函数, 该基函数是 2 重兼并的, 故

表 2 不同不可约表示下的基函数表^[51]

不可约表示	基函数	限制条件
A1	$ j00JM\rangle$	J 为偶数
	$\frac{1}{\sqrt{2}} [jkKJM\rangle + (-1)^{J+k} j-k-KJM\rangle]$	k 为 3 倍数
A2	$ j00JM\rangle$	J 为奇数
	$\frac{1}{\sqrt{2}} [jkKJM\rangle + (-1)^{J+k} j-k-KJM\rangle]$	k 为 3 倍数
E	$ jkKJM\rangle$	k 不被 3 整除
	$ j-k-KJM\rangle$	k 不被 3 整除

有两种基函数. 如前面讨论, 根据体系 H 原子总的核自旋 I 的不同可以将 CH₃F 分子分为两类: *para*-CH₃F ($I=1/2$) 和 *ortho*-CH₃F ($I=3/2$). 它们对应于转动量子数 k 取 3 倍数和不取 3 的倍数. 因此, 包含对称性的角度基函数分别对应于 *para*-CH₃F-He 和 *ortho*-CH₃F-He. 在这 3 种不可约表示的基函数将体系的矩阵元分成 3 块, 矩阵元与 CH₃F-He 体系基本相同, 具体表达式可参看文献[16]的补充材料.

体系的键态通过 Lanczos 迭代法^[28,29]计算得到. 其中 C、H、F、Ar 等原子的原子质量分别取 12.0、1.00782503207 u、18.99840322 u、39.9623831225 u. 径向部分共用 80 个取值为 4.0~30.0 a_0 的 sin-DVR 格点, 角度部分 j 取值为 0~25. 我们分别用 30 个 Gauss-Legendre 点和 32 个 Gauss-Chebyshev 点完成角度部分的积分.

体系在不同振转态的线跃迁强度由下式计算得到^[55]:

$$S_{ii'} = 3 \sum_{M_i, M_{i'}} \left| \left\langle \Theta_i' \left| \mu_z^{\text{SFF}} \right| \Theta_i \right\rangle \right|^2 \quad (18)$$

式中 μ_z^{SFF} 代表体系偶极矩在空间固定坐标系 Z 轴分量的算符, Θ_i 代表体系的振转态. 对于 CH₃F-He 体系, 我们假定 CH₃F 分子的电偶极就是体系的偶极矩. 该部分矩阵元的具体形式也可以在文献[16]补充材料中找到. 假定体系的散射在热力学平衡态在温度 T 时被吸收, 则从基态 i 到激发态 i' 的相对跃迁强度可以表示为:

$$I_{ii'} \propto e^{-E_i'/k_B T} \times S_{ii'} \quad (19)$$

式中 E_i' 为基态的相对能量.

3 结果与讨论

3.1 体系的相互作用势能面

图 2 和 3 展示了 CH₃F($v_3=0$)-Ar 体系的势能面情况. 图 2(a)所示为 $\bar{V}(R, \theta, \varphi)$ 在优化 φ 的势能面情况, 图 2(b)所示为 $\bar{V}(R, \theta, \varphi)$ 在优化 R 的情况. 如图 2 所示, 整个体系形成了 3 个势能最低点和两个鞍点. 体系的全局最低点(global minimum)标为 M₁, 其势阱深度为 190.807 cm⁻¹, 相对应的构型为($R=3.447$ Å, $\theta=83.36^\circ$, $\varphi=60^\circ$), 在这种构型下 Ar 原子与 CH₃F 的 C₃ 轴成 T-型结构, 通常把其标记为 T-shape 构型. 体系另外两

个势能最低点分别在 $\theta=180^\circ$ 和 0° 的位置. 阱深为 186.266 和 126.789 cm⁻¹, 按阱深分别标为 M₂ 和 M₃. 按照通常标记方法, 在 $\theta=180^\circ$ 的构型 M₂ 称为线型(Linear), 在 $\theta=0^\circ$ 的构型 M₃ 称为反线型(Anti-linear). 从图 2(a)可以看出, 与 M₁ 相比, M₂ 和 M₃ 的构型下, 两体间的距离明显增大. 从图 2(b)可以看出, 这两个势能极值点中间有两个过渡态, 分别标为 TS₁₂ (M₁ 和 M₂ 间的过渡态)和 TS₁₃ (M₁ 和 M₃ 间的过渡态). 从图中也可以看出, 这两个过渡态的能量很接近. 通过程序搜索可以得到, 其 TS₁₂ 能量为 -122.724 cm⁻¹ (构型为 $R=4.299$ Å, $\theta=138.89^\circ$, $\varphi=60^\circ$), TS₁₃ 能量为 -120.786 cm⁻¹ (构型为 $R=3.895$ Å, $\theta=29.49^\circ$, $\varphi=0.0^\circ$). CH₃F 分子 v_3 振动基态和第一激发态体系势能面的极值点和过渡态的详细信息展示在表 3 中.

图 3 表示的是势能函数 $\bar{V}(R, \theta, \varphi)$ 在优化 R , φ 后 De 与 θ 的曲线(图 3(a)) 和 Re 与 θ 的曲线(图 3(b)). 在图 3(a)中可以清晰看出, 体系在 T-shape 构型和 Linear 构型下形成了两个很深的势阱. 具体来说, TS₁₃ 过渡

图 2 CH₃F($v_3=0$)-Ar 体系 $\bar{V}(R, \theta, \varphi)$ 在优化 φ (a) 和优化 R (b) 的势能面

表 3 CH₃F-Ar 体系势能面的详细信息

极值点	v_3	构型及能量 ^{a)}
Linear	0	{3.943, 0.00, ..., -126.789}
	1	{3.938, 0.00, ..., -123.748}
T-shape	0	{3.447, 83.36, 60.00, -190.807}
	1	{3.447, 83.24, 60.00, -186.266}
Anti-linear	0	{4.249, 180.00, ..., -186.266}
	1	{4.235, 180.00, ..., -183.438}
TS ₁₂	0	{4.299, 138.89, 60.00, -122.724}
	1	{4.292, 131.10, 60.00, -121.113}
TS ₁₃	0	{3.895, 29.49, 0.0, -120.786}
	1	{3.896, 28.86, 7.77, -118.275}

a) 从左到右数字分别表示 R (Å)、 θ (°)、 φ (°) 和 $\bar{V}$ (cm⁻¹)

态相对于 M_1 给出了 70.021 cm⁻¹ 的阱深, TS₁₂ 相对于 M_1 给出了 68.083 cm⁻¹ 的阱深, 而 TS₁₂ 相对于 M_2 的阱深为 63.542 cm⁻¹.

为了进行对比, 在图 3 中我们也给出了相应的 CH₃F-He 体系的势能曲线. 两者的形状相同, 都是在 Linear、Anti-linear 与 T-shape 构型出现极值点, 且 Anti-linear 构型的能量明显比 Linear 和 T-shape 构型的低, 而 Linear 和 T-shape 构型的能量很接近. 3 个构型之间有两个过渡态. 整体的 De- θ 曲线成“M”形. 对于 Re- θ 曲线, 两体系都是 T-shape 构型的 Re 最小, Anti-linear 次之, Linear 最大. 整体的 Re- θ 曲线成反“N”形. 这些体现了两个体系的类似性. 它们与体系的电荷分布紧密相关, 具体论述如下. He 和 Ar 的电荷分布成球形, 体系势能面的形状主要取决于 CH₃F 的偶极矩、极化率等分子性质. 其中 F 原子在所有的元素中有最强的电负性, 它把周围的电子紧紧束缚在电子核周围; 而另一端的 3 个 H 原子的电负性比较小, 电荷比较弥散; 中间 C 原子的 4 个外层电子全部用于成键. 中间电子云相对稀疏, 使得 Ar(He) 原子能较近地趋近 CH₃F 分子, 在 T-shape 位置形成极值点. 通过对体系能量分解可以发现, 在这两个体系的相互作用能中, 起主要作用的是短程部分的交换排斥能和长程部分的色散能. 在 F 端, 电子云被束缚得比较紧, 交换排斥能和色散能都比较小, 总的结果使得体系 Anti-linear 构型的 minimum 相对较小. 在 H 端, 电荷较弥散, 体系的交换排斥能和色散能都比较大, 故在 Linear 构型下的 minimum 较大, 而分子间距 Re 也较大. 在 T-shape 构型, 由于分子间距较小, 相应的交换排斥能和色散能也较大, 故也形成了较大的 minimum. 两体系的不同在于: CH₃F-He 的全局最

低点(global-minimum)是 Linear 构型, 且在 T-shape 有两个极值点; 而 CH₃F-Ar 的全局最低点在 T-shape 构型, 且在此处只有此一个极值点.

总的来讲, 与 CH₃F-He 体系相比, CH₃F-Ar 体系的势阱更深更陡. 我们先前的计算表明^[16], CH₃F-He 分子间作用力比较弱, 在体系极值点的位置给出的势阱比较浅, 分子间相互作用力对每部分的束缚比较弱, CH₃F 分子表现得像一个自由转子. 而对于 CH₃F-Ar 体系, 分子间作用力较强(约为 CH₃F-He 的 4 倍), 在极值点位置形成的势阱较深较陡, 分子间作用力的束缚作用比较明显. CH₃F-Ar 体系表现得更像紧束缚态的超分子. 体系的一部分能级必将被束缚在势阱里. 这在我们的能级计算及波函数分析中得

图 3 CH₃F($v_3=0$)-Ar 体系的势能 $\bar{V}(R, \theta, \varphi)$ 在 R 、 φ 优化下 De- θ (a) 和 Re- θ (b) 的势能曲线

到证实. 这也是在对能级标号时, 与 CH₃F-He 体系不同, 我们没有用自由转子模型, 而是用对称陀螺分子和非对称陀螺分子模型的原因.

3.2 振转能级和波函数

para-CH₃F-Ar 和 *ortho*-CH₃F-Ar 体系计算的能级及其相应的信息见表 S2 和表 4. 我们根据 $\langle \theta \rangle$ 的不

表 4 计算的 *ortho*-CH₃F($\nu_3=0$)-Ar 体系能级表

	Sym.	E (cm ⁻¹)	$\langle R \rangle$ (Å)	$\langle \theta \rangle$ (°)	(ns, nb)	J_{KaKc}	Type		Sym.	E (cm ⁻¹)	$\langle R \rangle$ (Å)	$\langle \theta \rangle$ (°)	(ns, nb)	J_{KaKc}	Type
$J=0$	A1	-139.314	3.608	76.9	(0, 0)	0 ₀₀	T	$J=1$	A2	-139.178	3.608	76.6	(0, 0)	1 ₀₁	T
									A1	-138.304	3.608	76.9	(0, 0)	1 ₁₁	T
									A2	-138.310	3.608	77.1	(0, 0)	1 ₁₀	T
	A1	-127.419	4.406	162.2	(0, 0)	0 ₀₀	L		A2	-127.328	4.407	162.1	(0, 0)	1 ₀	L
									A2	-99.568	4.490	150.5	(0, 0)	1 ₁	L
									A1	-99.567	4.492	150.3	(0, 0)	1 ₁	L
	A1	-109.038	3.729	75.0	(0, 1)	0 ₀₀	T		A2	-108.911	3.728	73.6	(0, 1)	1 ₀₁	T
									A1	-107.764	3.737	78.6	(0, 1)	1 ₁₁	T
									A2	-107.738	3.715	74.2	(0, 1)	1 ₁₀	T
	A1	-107.941	3.769	78.7	(1, 0)	0 ₀₀	T		A2	-107.845	3.781	83.7	(1, 0)	1 ₀₁	T
									A1	-106.820	3.752	76.3	(1, 0)	1 ₁₁	T
									A2	-106.826	3.751	76.6	(1, 0)	1 ₁₀	T
$J=2$	A1	-99.774	3.841	52.9	(0, 2)	0 ₀₀	A-L	A2	-99.659	3.860	50.3	(0, 2)	1 ₀₁	A-L	
								A1	-93.816	3.750	63.9	(0, 2)	1 ₁₁	A-L	
								A2	-93.812	3.748	64.4	(0, 2)	1 ₁₀	A-L	
	A1	-96.021	4.578	149.8	(1, 0)	0 ₀	L	A2	-95.935	4.578	149.2	(1, 0)	1 ₀	L	
	A1	-90.290	3.707	70.1	(0, 3)	0 ₀₀	T	A2	-90.220	3.699	70.2	(0, 3)	1 ₀₁	T	
	A1	-138.906	3.608	76.3	(0, 0)	2 ₀₂	T	$J=3$	A2	-138.541	3.608	76.1	(0, 0)	3 ₀₃	T
	A1	-138.043	3.608	77.0	(0, 0)	2 ₁₂	T		A2	-137.686	3.609	77.0	(0, 0)	3 ₁₃	T
	A2	-138.026	3.608	76.7	(0, 0)	2 ₁₁	T		A1	-137.653	3.608	76.1	(0, 0)	3 ₁₂	T
	A1	-135.426	3.608	77.3	(0, 0)	2 ₂₁	T		A1	-135.061	3.609	77.3	(0, 0)	3 ₂₂	T
	A2	-135.426	3.608	77.3	(0, 0)	2 ₂₀	T		A2	-135.061	3.609	77.3	(0, 0)	3 ₂₁	T
									A2	-130.726	3.608	77.6	(0, 0)	3 ₃₁	T
									A1	-130.726	3.608	77.6	(0, 0)	3 ₃₀	T
A1	-127.147	4.407	162.0	(0, 0)	2 ₀	L	A2		-126.844	4.408	161.8	(0, 0)	3 ₀	L	
A1	-99.393	4.488	149.8	(0, 0)	2 ₁	L	A1		-99.123	4.491	149.9	(0, 0)	3 ₂	L	
A2	-99.392	4.491	150.0	(0, 0)	2 ₂	L	A2		-99.063	4.488	150.3	(0, 0)	3 ₁	L	
A1	-108.655	3.727	72.5	(0, 1)	2 ₀₂	T	A2		-108.276	3.727	71.4	(0, 1)	3 ₀₃	T	
A2	-107.500	3.735	78.0	(0, 1)	2 ₁₂	T	A1		-107.124	3.735	77.7	(0, 1)	3 ₁₃	T	
A1	-107.452	3.714	72.7	(0, 1)	2 ₁₁	T	A2		-107.066	3.717	72.2	(0, 1)	3 ₁₂	T	
A1	-104.649	3.764	83.0	(0, 1)	2 ₂₁	T	A1		-103.251	3.716	73.7	(0, 1)	3 ₂₂	T	
A2	-104.649	3.763	83.0	(0, 1)	2 ₂₀	T	A2		-103.251	3.717	73.7	(0, 1)	3 ₂₁	T	
							A2		-98.350	3.685	73.7	(0, 1)	3 ₃₁	T	
							A1		-98.350	3.685	73.7	(0, 1)	3 ₃₀	T	
A1	-107.626	3.774	83.6	(1, 0)	2 ₀₂	T	A2		-107.313	3.769	83.3	(1, 0)	3 ₀₃	T	
A1	-106.579	3.755	77.1	(1, 0)	2 ₁₂	T	A2		-106.236	3.757	77.3	(1, 0)	3 ₁₃	T	
A2	-106.562	3.755	76.4	(1, 0)	2 ₁₁	T	A1		-106.200	3.758	76.4	(1, 0)	3 ₁₂	T	
A1	-103.633	3.713	73.7	(1, 0)	2 ₂₁	T	A1		-104.306	3.761	82.7	(1, 0)	3 ₂₂	T	
A2	-103.633	3.713	73.7	(1, 0)	2 ₂₀	T	A2		-104.306	3.761	82.7	(1, 0)	3 ₂₁	T	
							A2		-99.926	3.783	84.6	(1, 0)	3 ₃₁	T	
							A1		-99.926	3.783	84.6	(1, 0)	3 ₃₀	T	
A1	-99.431	3.880	49.7	(0, 2)	2 ₀₂	A-L	A2		-99.127	3.888	46.7	(0, 2)	3 ₀₃	A-L	
A1	-93.584	3.749	64.1	(0, 2)	2 ₁₂	A-L	A2		-93.249	3.747	64.1	(0, 2)	3 ₁₃	A-L	
A2	-93.549			(0, 2)	2 ₁₁	A-L	A1		-93.178	3.762	62.3	(0, 2)	3 ₁₂	A-L	
A1	-95.762	4.580	148.8	(1, 0)	2 ₀	L	A2		-95.645	4.581	148.4	(1, 0)	3 ₀	L	
A1	-90.129	3.668	72.3	(0, 3)	3 ₀₂	T	A2		-89.887	3.654	73.1	(0, 3)	3 ₀₃	T	
A1	-89.625	3.633	74.5	(0, 3)	3 ₁₂	T	A2		-89.379	3.633	74.4	(0, 3)	3 ₀₃	T	

同来区分能级位于 L (Linear)、T (T-shape) 还是 AL (Anti-linear) 势阱. 对于位于 L 和 AL 势的能级, 用对称陀螺分子模型标记; 对于 T 型, 用非对称陀螺分子构型标记. 如上文所示, 该体系大部分的能级都是 T 型, 且这些能级的平均分子间距 (3.7 Å 左右) 比 L 型能级 (4.5 Å 左右) 要小得多.

图 3 给出了 CH₃F-Ar 能量最低的 3 个能级及 CH₃F-He 能量最低的能级的 φ - θ 曲线图. 下面的横线表示的是能级所对应的能量值. CH₃F-Ar 体系有两个振动基态, 最低的能量为 -139.314 cm⁻¹, 位于 T-shape 势阱, 另一基态能量为 -127.417 cm⁻¹, 位于 Linear 势阱. 两者的能量都比过渡态要低. 第三条能级的能量为 -109.038 cm⁻¹, 位于 T-shape 势阱, 是关于弯曲振动的激发态, 比基态高 30.276 cm⁻¹, 比激发态 TS₁₃ 高 11.784 cm⁻¹, 其波函数绝大部分位于 T-shape 构型势阱上方. 与 CH₃F-He 体系相比, 该体系的波函数较局域化. 值得指出的是, CH₃F-Ar 体系基态对应的是势能全局最低点的构型, 而 CH₃F-He 对应的却不是, 但两者都对应 Re 最小的构型. 这好像这两个体系处于振动基态时, 体系的两分子间距肯定最短.

图 4 给出了 *ortho*-CH₃F-Ar 体系在 $J=0$ 时, 能量最低的 6 个能级的二维波函数图. 图 5 给出了 *para*-CH₃F-Ar 体系在 $J=0$ 时, 能量最低的 5 条能级的二维波函数图. 如上文指出的, 该体系的波函数较局域化, 但其中也有不同, 波函数局域在 R、 θ 方向; 而在 φ 方向, 由于该方向势垒较小, 体系能级的能量远远高于势垒的能量, 故在此方向没有束缚, 体系的波函数弥散在整个空间. 这在对能级弥散性质的分析中可以得到证实. 体系在 R 方向的离散 $(\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2)^{1/2} \leq 0.30$ Å (弯曲振动 ≤ 0.23 Å) 在 θ 方向的弥散 $(\langle \theta^2 \rangle - \langle \theta \rangle^2)^{1/2} \leq 25.0^\circ$ (伸缩振动 $\leq 15^\circ$), 而在 φ 方向的弥散 $(\langle \varphi^2 \rangle - \langle \varphi \rangle^2)^{1/2}$ 值则均在 52.0° 左右. 表 4 给出了具体信息. 而作为对比, 表 5 也列出了 CH₃F-He 体系能级的弥散情况, 两者在 φ 方向的弥散基本相同, 在 R 方向, CH₃F-He 的伸缩振动的弥散达到了 1.611 Å, 而在 θ 方向, 则达到了 40.0° 左右. 这进一步说明了 CH₃F-He 体系的非刚性, CH₃F-Ar 体系的刚性.

在图 4 和 5 中还可以看出, 无论 T-shape 还是 Linear 能级的基态和激发态, 两种构型下的能级区分

很明显, 基态、激发态没有观察到明显的量子隧穿效应. 对 *ortho*-CH₃F-Ar 体系来说, θ 维度的弯曲振动和伸缩振动无明显耦合, 在低能级态, 没有观察到 φ 方向的弯曲振动. 而对 *para*-CH₃F-Ar 体系, φ 方向的波函数与 R 和 θ 发生耦合.

在此体系中, *para*-CH₃F-Ar 的最低能级的能量为 -135.345 cm⁻¹, 其解离能为 141.649 cm⁻¹, 而 *ortho*-CH₃F-Ar 的解离能为 139.314 cm⁻¹. 这与 CH₃F-He 相同, 体系在 CH₃F 分子处于 *para* 态时离解能更高. 从这点来看, 在此范德瓦耳斯体系中, CH₃F 分子处在 *para* 态, 即分子中的 3 个 H 原子保持自旋方向不同的概率更大.

对于 *para*-CH₃F-Ar 和 *ortho*-CH₃F-Ar, CH₃F 分子 ν_3 振动的位移(shift)分别为 0.861 和 0.876 cm⁻¹, 均为红移. 与 CH₃F-He 体系相比(分别为 0.020 和 0.023 cm⁻¹), 其红移程度更大. 值得指出的是, 两者都是 *para* 态的红移程度比 *ortho* 态小, 就是说 3 个自旋不同氢原子的 CH₃F 比 3 个氢原子自旋相同的 CH₃F 受环境影响要小, 即磁量子数低的 CH₃F 分子比磁量子数高的 CH₃F 分子受环境影响小. 而分子的磁量子数与分子间相互作用密切相关, 这进一步说明了分子间的相互作用对分子内振动的影响, 处在环境中的中心分子 CH₃F 的分子内振动是受阻的, 并且这种影响随着环境与中心分子的相互作用增强而增大.

如上文所言, 该体系的绝大多数能级在 T-shape 势阱. 我们用非对称陀螺模型标记其转动态, 分别用 nb、ns 量子数来标记体系的弯曲振动和伸缩振动. 在 $J>1$ 时, 体系的转动态出现简并情况. 我们根据对称性来区分简并能级, 并认为能级是根据对称性交叉排列的, 以此来完成对能级的指认. 当然, 该体系与 CH₃F-He 体系相同, 伸缩振动的能量比弯曲振动的能量高.

3.3 振转光谱的预测

CH₃F-Ar 体系的偶极矩主要来自于 CH₃F 分子, 而 CH₃F 分子的偶极矩只有在分子本身坐标系的 Z 方向, 即与分子对称主轴平行的方向上有值. 该偶极矩属于 A₂ 对称性. 可以推出体系的跃迁选律为 $A_1 \leftrightarrow A_2$ 、 $E \leftrightarrow E$. 对称陀螺分子跃迁选律为 $\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 0, \pm 1$. 非对称陀螺分子的情况比较复杂, 有 3 种跃迁: a-type、b-type、c-type. 其对应的选律分别是 $\Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1; \Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1; \Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = 0$. 我

图4 *ortho*-CH₃F($\nu_3=0$)-Ar 在 $J=0$ 时最低的 6 条能级的二维波函数图表5 CH₃F-Ar 和 CH₃F-He 体系键态离散性质表

n		a (Å) ^{a)}	b (°) ^{b)}	c (°) ^{c)}
1	(0, 0; 0 ₀₀ ; T)	0.163	9.3	52.0
2	(0, 0; 0 ₀₀ ; L)	0.162	6.9	52.0
3	(0, 1; 0 ₀₀ ; T)	0.193	20.9	52.2
4	(1, 0; 0 ₀₀ ; T)	0.290	15.0	52.0
5	(0, 2; 0 ₀₀ ; A-L)	0.228	25.0	52.1
6	(1, 0; 0 ₀₀ ; L)	0.274	13.2	52.0
1	(0, 0; 0 ₀₀ ; T)	0.518	23.8	52.0
2	(0, 1; 0 ₀₀ ; L)	0.560	33.2	52.0
3	(0, 2; 0 ₀₀ ; A-L)	0.566	43.9	52.0
4	(1, 0; 0 ₀₀ ; T)	1.611	40.0	52.0

a) $a = \left(\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2 \right)^{1/2}$; b) $b = \left(\langle \theta^2 \rangle - \langle \theta \rangle^2 \right)^{1/2}$; c) $c = \left(\langle \varphi^2 \rangle - \langle \varphi \rangle^2 \right)^{1/2}$

们根据以上跃迁选律预测相应的能级跃迁, 并用式(18)计算其相应的跃迁强度, 计算了谱线在超低温 1 K 时的跃迁强度. 值得指出的是, 对于低对称性的分子, a、b、c 3 种类型的跃迁都可能且可能同时发生.

表 6 中列出了预测的 *ortho*-CH₃F-Ar 体系在 1 K 时仍然有明显跃迁强度(≥ 0.01)的微波光谱. 其中共包括 21 条分子间振动基态的转动谱线, 其跃迁频率为 0.006~2.982 cm⁻¹, 6 条从分子间振动基态到分子间弯曲振动激发态跃迁的转动谱线, 跃迁频率在 30.0 cm⁻¹ 左右. 分子间振动基态到分子间伸缩振动激发态及分子间振动激发态间的转动跃迁也可以发生, 但其跃迁强度较小, 不易观测到, 故没有在表中列

图 5 *para*-CH₃F($v_3=0$)-Ar 在 $J=0$ 时最低的 5 条能级的二维波函数图

出. 在预测纯转动光谱中, a、b、c 3 种类型的跃迁都有发现, 且低频谱线多为 a-type 跃迁, 高频谱线多为 c-type 跃迁. 而预测的 6 条分子间振动基态到分子间弯曲振动激发态的跃迁类型全为 a-type. 图 6 具体展示了预测的转动谱线及其在 1 K 时的跃迁强度.

在表 7 中, 我们报道了预测的 35 条分子间振动基态的红外谱线及振动基态到弯曲振动激发态跃迁的 6 条红外谱线. 在预测的红外光谱中, 同样 a、b、c 3 种类型跃迁都有发生, 以 b、c 类跃迁居多, 高频谱线多为 b-type 跃迁, 而预测的 6 条分子间振动基态到分子间弯曲振动激发态的跃迁类型全为 a-type. 同样,

体系分子间振动基态到分子间振动激发态的跃迁和其不同激发态之间的红外跃迁也都可能发生. 但其跃迁强度较小, 不易观测到, 故没有在表 7 中列出.

在表 S4 和 S5 中, 分别列出了预测的 *para*-CH₃F-Ar 体系的微波和红外光谱. 与 *ortho*-CH₃F-Ar 相比, 这些谱线的跃迁强度都比较小, 故在表中只给出了在低温 1 K 时, 强度大于 10^{-5} 的谱线(注意, 表 S4 和 S5 中在 1 K 时的跃迁强度已 $\times 10^3$). 所报道的转动能级共 13 条, 跃迁频率为 $0.157\sim 2.493\text{ cm}^{-1}$. 在预测的微波光谱中, 同样 a、b、c 3 种类型跃迁都有发现. 但以 b、c 两种类型居多, 仅有 1 条谱线是 a-type

表 6 预测的 *ortho*-CH₃F-Ar 的微波光谱(cm⁻¹)及其在 1 K 时的跃迁强度^{a)}

$J_{KaKc}-J_{KaKc}$	E'	E''	ν	S	Intensity
1 ₁₁ -1 ₁₀	-138.304	-138.310	0.006	0.05	0.01
1 ₀₁ -0 ₀₀	-139.178	-139.314	0.136	0.03	0.03
2 ₀₂ -1 ₀₁	-138.906	-139.178	0.272	0.07	0.06
2 ₁₁ -1 ₁₁	-138.026	-138.304	0.278	0.05	0.01
3 ₁₃ -2 ₁₂	-137.686	-138.043	0.356	0.09	0.01
3 ₀₃ -2 ₀₂	-138.541	-138.906	0.365	0.10	0.06
3 ₁₂ -2 ₁₁	-137.653	-138.026	0.373	0.09	0.01
2 ₁₂ -3 ₀₃	-138.043	-138.541	0.498	0.50	0.16
1 ₁₁ -1 ₀₁	-138.304	-139.178	0.874	0.74	0.61
2 ₁₁ -2 ₀₂	-138.026	-138.906	0.879	1.23	0.68
3 ₁₂ -3 ₀₃	-137.653	-138.541	0.888	0.09	0.03
1 ₁₀ -0 ₀₀	-138.310	-139.314	1.005	0.49	0.49
2 ₁₂ -1 ₀₁	-138.043	-139.178	1.135	0.74	0.61
3 ₁₃ -2 ₀₂	-137.686	-138.906	1.219	0.99	0.55
3 ₂₁ -3 ₁₂	-135.061	-137.653	2.592	0.73	0.07
2 ₂₁ -2 ₁₁	-135.426	-138.026	2.601	0.41	0.06
3 ₂₂ -3 ₁₃	-135.061	-137.686	2.625	0.72	0.07
2 ₂₀ -1 ₁₁	-135.426	-138.304	2.879	0.74	0.17
2 ₂₁ -1 ₁₀	-135.426	-138.310	2.884	0.74	0.17
3 ₂₂ -2 ₁₁	-135.061	-138.026	2.965	0.82	0.13
3 ₂₁ -2 ₁₂	-135.061	-138.043	2.982	0.82	0.13
2 ₀₂ -3 ₀₃	-108.655	-138.541	29.886	0.03	0.01
1 ₀₁ -2 ₀₂	-108.911	-138.906	29.955	0.02	0.01
0 ₀₀ -1 ₀₁	-109.038	-138.178	30.140	0.01	0.01
1 ₀₁ -0 ₀₀	-108.911	-139.314	30.404	0.01	0.01
2 ₀₂ -1 ₀₁	-108.655	-139.178	30.523	0.02	0.01
3 ₀₃ -2 ₀₂	-108.276	-138.906	30.630	0.03	0.01

a) 前 21 条为纯转动光谱, 后 6 条为体系分子间振动基态到分子间弯曲振动第一激发态跃迁的转动光谱

图 6 *ortho*-CH₃F-Ar 的转动光谱强度图表 7 预测的 *ortho*-CH₃F-Ar 的红外光谱(cm⁻¹)及其在 1 K 时的跃迁强度^{a)}

$J_{KaKc}-J_{KaKc}$	E'	E''	ν	S	Intensity
1 ₀₁ -2 ₁₂	-140.039	-138.043	-1.996	0.74	0.12
0 ₀₀ -1 ₁₀	-140.175	-138.310	-1.866	1.23	0.29
2 ₀₂ -2 ₁₁	-139.767	-138.026	-1.740	0.49	0.08
1 ₀₁ -1 ₁₁	-140.039	-138.304	-1.735	0.74	0.17
3 ₀₃ -3 ₁₂	-139.358	-137.653	-1.705	1.71	0.16
3 ₀₃ -2 ₁₂	-139.358	-138.043	-1.315	0.50	0.08
2 ₁₁ -3 ₁₂	-138.897	-137.653	-1.244	0.09	0.01
2 ₁₂ -3 ₁₃	-138.914	-137.686	-1.228	0.74	0.07
2 ₀₂ -3 ₀₃	-139.767	-138.541	-1.226	0.09	0.03
1 ₁₁ -2 ₁₁	-139.176	-138.026	-1.149	0.82	0.13
1 ₀₁ -2 ₀₂	-140.039	-138.906	-1.133	0.07	0.04
0 ₀₀ -1 ₀₁	-140.175	-139.178	-0.997	0.03	0.03
2 ₁₂ -2 ₁₁	-138.914	-138.026	-0.888	0.99	0.15
1 ₁₀ -1 ₁₁	-139.181	-138.304	-0.877	0.05	0.01
1 ₁₁ -1 ₁₀	-139.176	-138.310	-0.866	0.74	0.17
1 ₀₁ -0 ₀₀	-140.039	-139.314	-0.725	0.03	0.03
2 ₁₁ -1 ₁₁	-138.897	-138.304	-0.593	0.05	0.01
2 ₀₂ -1 ₀₁	-139.767	-139.178	-0.588	0.74	0.61
3 ₁₃ -2 ₁₂	-138.514	-138.043	-0.471	0.09	0.01
3 ₁₂ -2 ₁₁	-138.480	-138.026	-0.454	0.41	0.06
3 ₀₃ -2 ₀₂	-139.358	-138.906	-0.452	0.10	0.06
2 ₁₂ -3 ₀₃	-138.914	-138.541	-0.373	0.05	0.02
1 ₁₁ -1 ₀₁	-139.176	-139.178	0.003	0.74	0.61
2 ₁₁ -2 ₀₂	-138.897	-138.906	0.008	1.23	0.68
3 ₁₂ -3 ₀₃	-138.480	-138.541	0.061	1.24	0.41
1 ₁₀ -0 ₀₀	-139.181	-139.314	0.133	0.49	0.49
2 ₁₂ -1 ₀₁	-138.914	-139.178	0.264	1.71	1.41
3 ₁₃ -2 ₀₂	-138.514	-138.906	0.392	0.99	0.55
2 ₂₁ -2 ₁₁	-136.328	-138.026	1.699	0.72	0.11
1 ₁₁ -1 ₀₁	-138.304	-140.039	1.735	0.74	0.17
3 ₂₂ -3 ₁₃	-135.919	-137.686	1.767	0.82	0.08
2 ₂₀ -1 ₁₁	-136.328	-138.304	1.977	0.74	0.17
2 ₂₁ -1 ₁₀	-136.328	-138.310	1.982	0.50	0.12
3 ₂₂ -2 ₁₁	-135.919	-138.026	2.107	0.07	0.01
3 ₂₁ -2 ₁₂	-135.919	-138.043	2.124	0.82	0.13
2 ₀₂ -3 ₀₃	-109.573	-138.541	28.968	0.03	0.01
1 ₀₁ -2 ₀₂	-109.829	-138.906	29.077	0.02	0.01
0 ₀₀ -1 ₀₁	-109.957	-139.178	29.222	0.01	0.01
1 ₀₁ -0 ₀₀	-109.829	-139.314	29.486	0.01	0.01
2 ₀₂ -1 ₀₁	-109.573	-139.178	29.605	0.02	0.01
3 ₀₃ -2 ₀₂	-109.189	-138.906	29.716	0.03	0.01

a) 前 35 条为分子间振动基态跃迁的红外光谱, 而后 6 条为体系分子间振动基态到分子间弯曲振动第一激发态的红外跃迁. 所有频率相对于 CH₃F 分子 ν_3 的振动基频 1048.611 cm⁻¹ [38]

类型的跃迁. 然而在报道的 10 条红外谱线中, 只有 b、c 类型的跃迁被发现, 而 a-type 类型跃迁没有发现. 这可能是因为 a-type 的跃迁相对 b、c 来说, 跃迁强度比较小, 在统计时没有记录在内.

位于 Linear 势阱的能级间的跃迁可以发生, 但无论其微波还是红外光谱, 理论计算的跃迁强度都比较小, 不易观测到, 故没有在表中列出. 在理论上, 由于量子隧穿效应, 从 T-shape 到 Linear 的跃迁也是可能的. 但理论计算该谱线的跃迁强度也特别小, 基本上认为不可能, 故这些跃迁也没有在表中列出.

4 结论

本文报道了 $\text{CH}_3\text{F-Ar}$ 体系包含 CH_3F 分子内 Q_3 振动的 4 维高精度势能面. 该势能面基于 CCSD(T)/AVQZ 且包含 BSSE 校正的从头算能量. 通过非线性拟合, 我们给出了以 MLR 为模型的振动平均的分子间势能面的分析表达式. 体系的势能面共形成 3 个极值点和 2 个过渡态. 势能面共形成 2 个较深的势阱和 1 个浅势阱. 全局最低点位于 T-shape 构型. 与 $\text{CH}_3\text{F-He}$ 体系相比, 体系的相互作用强烈, 形成的势阱较深. 通过能量分解我们发现, 体系的相互作用能主要来自短程的交换排斥能和长程的色散能的贡献.

随后, 我们用 Lanczos 迭代的方法计算了体系的能级. 有趣的是, 在该体系所形成的 2 个深势阱中, 分别形成了分子间振动基态和激发态的能级. 总的来看, 体系的绝大多数能级落在 T-shape 的势阱中.

势阱对能级的束缚比较明显. 与 $\text{CH}_3\text{F-He}$ 不同, 该体系更像一个紧束缚的超分子. 于是, 我们用对称陀螺分子和非对称陀螺分子模型来完成对能级的指认. 此外还发现, 相对 CH_3F 分子的自由振动, 该体系与 $\text{CH}_3\text{F-He}$ 相同也是发生了红移, 且红移程度比 $\text{CH}_3\text{F-He}$ 高. 另外, *ortho*- $\text{CH}_3\text{F-Ar}$ 比 *para*- $\text{CH}_3\text{F-Ar}$ 的红移程度高, 这些都从不同侧面反映了分子间相互作用对 CH_3F 分子内振动的的影响. 在范德华体系中, 不仅分子的转动受阻, 分子的振动也受微扰影响.

我们根据相应的跃迁选律预测了该体系的微波、红外光谱, 并计算了谱线在超低温 1 K 时的跃迁强度. 总的来看, 位于 T-shape 构型势阱的能级的跃迁强度明显比 Linear 势阱高. 而 *ortho*- $\text{CH}_3\text{F-Ar}$ 体系的谱线跃迁强度比 *para*- $\text{CH}_3\text{F-Ar}$ 体系高很多. 在报道的转动光谱中, a、b、c 3 种类型的跃迁都可以观测到. 这也反映了分子间作用力在 θ (CH_3F 分子转动主轴与分子质心连线的夹角) 方向对体系的束缚比较明显. $\text{CH}_3\text{F-Ar}$ 体系形成的紧束缚的超分子对称性比较低.

最后, 尽管分子间相互作用更弱的 $\text{CH}_3\text{F-He}$ 体系已有相关的实验光谱研究, 然而对该体系振转光谱方面还没有相关报道, 我们期望该工作能给后来工作者以理论帮助.

补充材料

本文的补充材料见网络版 chem.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21003058, 21273094)、教育部新世纪优秀人才支持计划和北京分子科学国家实验室开放课题资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Hutson JM. The intermolecular potential of Ar-HCl: determination from high-resolution spectroscopy. *J Chem Phys*, 1988, 89: 4550-4557
- 2 Hutson JM. Anisotropic intermolecular potentials. III. Rare-gas-hydrogen bromide systems. *J Chem Phys*, 1989, 91: 4455-4461
- 3 van der Sanden GCM, Wormer PES, van der Avoird A, Schleipen J, ter Meulen JJ. On the propensity rules for inelastic NH_3 -rare gas collisions. *J Chem Phys*, 1995, 103: 10001-10004
- 4 Fraser GT, Suenram RD, Lovas FJ. Nearly free internal rotation in Ar- CH_3Cl . *J Chem Phys*, 1987, 86: 3107-3114
- 5 Yang B, Stancil PC. Close-coupling study of rotational energy transfer and differential scattering in H_2O collisions with He atoms. *J Chem Phys*, 2007, 126: 154306
- 6 Schmuttenmaer CA, Cohen RC, Loeser JG, Saykally RJ. Farinfrared vibration-rotation tunneling spectroscopy of Ar- NH_3 : intermolecular vibrations and effective angular potential energy surface. *J Chem Phys*, 1991, 95: 9-21
- 7 Cui YL, Ran H, Xie DQ. A new potential energy surface and predicted infrared spectra of the Ar- CO_2 van der Waals complex. *J Chem Phys*,

- 2009, 130: 224311
- 8 Lei JP, Zhou YZ, Xie DQ. A new *ab initio* intermolecular potential energy surface and predicted rotational spectra of the Ar-H₂S complex. *J Chem Phys*, 2012, 136: 084310
- 9 Wang LC, Xie DQ, Le Roy EJ, Roy PN. A new four-dimensional *ab initio* potential energy surface for N₂O-He and vibrational band origin shifts for the N₂O-He-N clusters with N=1-40. *J Chem Phys*, 2012, 137: 104311
- 10 Zhu H, Guo Y, Xue Y, Xie DQ. *Ab initio* potential energy surface and predicted microwave spectra for Ar-OCS dimer and structures of Ar-*n*-OCS (*n*=2-14) clusters. *J Comput Chem*, 2006, 27: 1045-1053
- 11 Yuan T, Zhu H. A new *ab initio* potential energy surface and infrared spectra for the He-CS₂ complex. *Theor Chem Acc*, 2014, 133: 1537
- 12 Yuan T, Sun XL, Hu Y, Zhu H. A new *ab initio* potential energy surface and infrared spectra for the Ar-CS₂ complex. *J Chem Phys*, 2014, 141: 104306
- 13 Zang LM, Dai W, Zheng LM, Duan CX, Lu YP, Yang MH. Theoretical prediction of the linear isomers for rare gas-carbon disulfide complexes: He-CS₂, Ne-CS₂, and Ar-CS₂. *J Chem Phys*, 2014, 140: 114310
- 14 Paesani F, Whaley KB. Interaction potentials and rovibrational spectroscopy of He_N-OCS complexes. *J Chem Phys*, 2004, 121: 4180-4192
- 15 Higgins KJ, Klemperer W. Structure and energy difference of two isomers of He-CH₃F. *J Chem Phys*, 2005, 122: 244309
- 16 Ma YT, Zeng T, Li H. Analytical Morse/long-range model potential and predicted infrared and microwave spectra for a symmetric top-atom dimer: a case study of CH₃F-He. *J Chem Phys*, 2014, 140: 214309
- 17 Zeng T, Li H, Roy PN. Perspective: potential generation and path-integral monte carlo in study of microscopic superfluidity. *Int J Quant Chem*, 2015, 9: 535-540
- 18 Hutson J. Atom-asymmetric top van der Waals complexes: angular momentum coupling in Ar-H₂O. *J Chem Phys*, 1990, 92: 157-168
- 19 Lei J, Zhou YZ, Xie DQ. A new *ab initio* intermolecular potential energy surface and predicted rotational spectra of the Ar-H₂S complex. *J Chem Phys*, 2012, 136: 084310
- 20 Lei J, Xiao M, Zhou YZ, Xie DQ. A new *ab initio* intermolecular potential energy surface and predicted rotational spectra of the Ne-H₂S complex. *J Chem Phys*, 2012, 136: 214307
- 21 Fowler PW, Hutson JM. A semiempirical model for atom-surface dispersion coefficients. *Sur Sci*, 1986, 165: 289-302
- 22 Le Roy RJ, Henderson RDE. A new potential function form incorporating extended long-range behavior: application to ground-state Ca₂. *Mol Phys*, 2007, 105: 663-677
- 23 Li H, Le Roy RJ. Analytic three-dimensional MLR potential energy surface for CO₂-He, and its predicted microwave and infrared spectra. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 4128-4137
- 24 Li H, Ma YT. An intramolecular vibrationally excited intermolecular potential for He-OCS: globally tested by simulation of vibrational shifts for OCS in He_N N=1-100 clusters. *J Chem Phys*, 2012, 137: 234310
- 25 Li H, Zhang XL, Le Roy RJ, Roy PN. Analytic morse/long-rang potential energy surface and predicted infrared spectra for CO-H₂ dimer and frequency shifts of CO in (para-H₂)_N N=1-20 clusters. *J Chem Phys*, 2013, 139: 164315
- 26 Zhang XL, Li H, Le Roy RJ, Roy PN. Microwave and infrared spectra of CO-(pH₂)₂, CO-(OD₂)₂, and mixed CO-pH₂-He trimers. *Theor Chem Acc*, 2014, 133: 1568
- 27 Colbert DT, Miller WH. A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the S-matrix Kohn method. *J Chem Phys*, 1992, 96: 1982-1991
- 28 Koppel H, Cederbaum LS, Domcke W. Strong non-adiabatic effects and conical intersections in molecular spectroscopy and unimolecular decay: C₂H₄⁺. *J Chem Phys*, 1982, 77: 2014-2022
- 29 Nauts A, Wyatt RE. New approach to many-state quantum dynamics: the recursive-residue-generation method. *Phys Rev Lett*, 1983, 51: 2238
- 30 Hoongveen RWM, van der Meer GJ, Hermans LJF, Chapovsky PL. Intermolecular potential for vibrationally excited CH₃F measured by lightinduced drift. *J Chem Phys*, 1989, 90: 6143-6145
- 31 Jones LH, Swanson BI. Dynamics for CH₃F and CD₃F isolated in rare gas solids. *J Chem Phys*, 1982, 76: 1634-1645
- 32 Apkarian VA, Weltz E. A spectroscopic study of CH₃F isolated in rare gas matrices. *J Chem Phys*, 1982, 76: 5796-5811
- 33 Lakhliifi A, Girardet C. Dynamics for CH₃F trapped in rare gas crystals and spectroscopic consequences. *J Chem Phys*, 1989, 90: 1345-1357
- 34 van der Meer GJ, Hoogveen RWM, Hermans LJF. Light-induced drift of CH₃F in noble gases. *Phys Rev A*, 1989, 39: 5237
- 35 Rutkowski KS, Melikova SM. IR spectra of CH₃F in liquid and solid noble gas solutions. *Spectrosc Acta Pt A-Molec Biomolec Spectr*, 2000, 56: 1813-1818
- 36 Levandier DJ, Mengel M, Pursel R, McCombie J, Scoles G. Molecular beam infrared spectroscopy and complex-forming reactions of CH₃F

- in argon clusters. *Z Phys D-Atoms Mol Clust*, 1988, 10: 337–346
- 37 Celii FG, Janda KC. The gas phase “matrix isolation” spectroscopy of CH_3F^* . *Z Phys D-Atoms Mol Clust*, 1988, 10: 347–360
- 38 Demaison J, Breidung J, Thiel W, Papoušek D. The equilibrium structure of methyl fluoride. *Struct Chem*, 1999, 10: 129–133
- 39 Adler TB, Knizia G, Werner HJ. A simple and efficient CCSD(T)- F_{12} approximation. *J Chem Phys*, 2001, 127: 221106
- 40 Prascher BP, Woon DE, Peterson KA, Dunning Jr TH, Wilson AK. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VII. Valence, core-valence, and scalar relativistic basis sets for Li, Be, Na, and Mg. *Theor Chem Acc*, 2011, 128: 69–82
- 41 Freund SM, Duxbury G, Romheld M, Tiedje JT, Oka T. Laser Stark spectroscopy in the 10 μm region: the ν_3 bands of CH_3F . *J Mol Spectrosc*, 1974, 52: 38–57
- 42 Olney TN, Cann NM, Cooper G, Brion CE. Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules. *Chem Phys*, 1997, 223: 59–98
- 43 Raghavachari K, Trucks GW, Pople JA, Head-Gordon M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chem Phys Lett*, 1989, 157: 479–483
- 44 Woon DE, Dunning Jr TH. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *J Chem Phys*, 1993, 98: 1358–1371
- 45 Tao FM, Pan YK. *Ab initio* potential energy curves and binding energies of Ar_2 and Mg_2 . *Mol Phys*, 1994, 81: 507–518
- 46 Pedersen TB, Fernandez B, Koch H, Makarewicz J. The helium-, neon-, and argon-cyclopropane van der Waals complexes: *ab initio* ground state intermolecular potential energy surfaces and intermolecular dynamics. *J Chem Phys*, 2001, 115: 8431–8439
- 47 Boys SF, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol Phys*, 1970, 19: 553–566
- 48 Werner HJ, Knowles PJ, Knizia G, Manby FR, Schütz M. MOLPRO, version 2012.1, a package of *ab initio* programs. 2012, <http://www.molpro.net>
- 49 Le Roy RJ. BetaFIT 2.0: A Computer Program to Fit Potential Function Points to Selected Analytic Functions. Research Report CP-665. University of Waterloo Chemical Physics, 2009
- 50 Zeng T, Li H, Le Roy RJ, Roy PN. “Adiabatic-hindered-rotor” treatment of the parahydrogen-water complex. *J Chem Phys*, 2011, 135: 094304
- 51 van Bladel JW, van der Avoird A, Wormer PES. The van der Waals rovibrational states of the Ar-NH_3 dimer. *J Chem Phys*, 1991, 94: 501–510
- 52 Papoušek D, Hsu YC, Chen HS, Pracna P, Klee S, Winnewisser M, Demaison J. Far infrared spectrum and ground state parameter of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$. *J Mol Spectrosc*, 1993, 159: 33–41
- 53 Papoušek D, Winnewisser M, Klee S, Demaison J, Pracna P. Simultaneous rovibrational analysis of the ν_2 , ν_3 , ν_5 and ν_6 Bands of H_3^{13}CF . *J Mol Spectrosc*, 1998, 192: 220–227
- 54 Papoušek D, Pracna P, Winnewisser M, Klee S. Demaison simultaneous rovibrational analysis of the ν_2 , ν_3 , ν_5 and ν_6 bands of H_3^{12}CF . *J Mol Spectrosc*, 1999, 196: 319–323
- 55 Zare RN. *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. New York: Wiley Press, 1998

An accurate potential energy surface and predicted infrared and microwave spectra for CH₃F-Ar complex

Yongtao Ma, Hui Li*

Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130000, China

*Corresponding author (email: prof_huili@jlu.edu.cn)

Abstract: Four-dimensional potential energy surfaces (PESs) for CH₃F-Ar system that explicitly incorporates dependence on the Q₃ stretching normal mode of the CH₃F molecule and calculate at CCSD(T)/AVQZ level have been calculated. Based on the Morse/long-range potential function form, the 3-D PESs for $\nu_3(\text{CH}_3\text{F})=0$ and 1 are obtained by least-squares fitting the vibrational averaged intermolecular energies. The root-mean-square difference is only 0.08 cm⁻¹ fitting 2038 points. We find that the main contribution of the interaction energy of this system come from the short-range exchange-repulsion energy and the long-range dispersion energy. The PESs that have three minimum are very anisotropic in the θ dimension while much weaker in the φ dimension. The CH₃F-Ar complex is more like a tightly bonded super-molecule compared with the CH₃F-He system, due to much stronger interaction of CH₃F-Ar. The combined radial discrete variable representation/angular finite basis representation methods are used, and Lanczos propagation algorithm is employed to evaluate the rovibrational energy levels. The predicted microwave and infrared spectra are reported for the first time. It's interesting to note that there are two sets of vibrational states localized in two different potential well for CH₃F-Ar, which forms a sharp contrast to the only delocalized set of vibrational states of CH₃F-He.

Keywords: Morse/long-range model, rovibrational spectra, symmetry-top molecule, CH₃F-Ar