

BeCl 分子电子激发态的多参考组态相互作用计算

刘冬梅 张树东[†]

(山东省激光偏光与信息技术重点实验室, 曲阜师范大学物理系, 曲阜 273165)

(2011 年 2 月 18 日收到; 2011 年 5 月 4 日收到修改稿)

运用含 Davidson 修正的多参考组态相互作用方法, 在 aug-cc-pVTZ 基组水平上, 对 BeCl 分子基态和相同多重度的几个低电子激发态进行了势能扫描计算. 通过群论原理确定各电子态对称性及离解极限. 将其中基态 ($X^2\Sigma^+$) 和第一激发态 ($A^2\Pi$) 对应的势能曲线拟合到 Murrell-Sorbie 解析势能函数形式, 得到基态 ($X^2\Sigma^+$) 的离解能及主要光谱常数 (括号中为文献 [6] 提供的实验值) 为 $D_e = 3.74$ eV, $R_e = 0.18173$ nm (0.17970), $w_e = 857.4$ cm^{-1} (847.2), $w_ex_e = 5.03$ cm^{-1} (5.14), $B_e = 0.7103$ cm^{-1} (0.7285), $\alpha_e = 0.0059$ cm^{-1} (0.0069), 第一激发态 ($A^2\Pi$) 的 $D_e = 3.02$ eV, $R_e = 0.18369$ nm (0.18211), $w_e = 832.7$ cm^{-1} (822.1), $w_ex_e = 5.93$ cm^{-1} (5.24), $B_e = 0.6953$ cm^{-1} (0.7094), $\alpha_e = 0.0065$ cm^{-1} (0.0068), 计算结果与实验值符合得较好. 另外, 通过 Level 程序求解双原子径向核运动的 Schrödinger 方程得到 $J = 0$ 时 BeCl 分子这两个电子态的全部振动能级.

关键词: BeCl, 多参考组态相互作用计算, 激发态势能曲线, 光谱常数

PACS: 31.50.Bc, 31.50.Df, 31.15.vn

1 引言

研究分子势能函数是原子与分子物理的重要方向之一. 分子势能函数是在 Born-Oppenheimer 近似下对分子的能量、几何结构、力学以及光谱性质的完全描述^[1]. BeCl 分子作为燃料、固体推进剂或添加剂的轻金属化合物, 其在热化学、燃烧物理学、天体物理学等学科中受到极大的重视, 其中可靠的离解能的获得及激发态的性质是人们关注的重点之一. BeCl 分子的两个重要的电子态是基态 $X^2\Sigma^+$ 和激发态 $A^2\Pi$. 对于基态 ($X^2\Sigma^+$) 离解能的研究, Farber 和 Srivastava^[2] 得到的热化学离解能为 4.51 eV; Hildenbrand 和 Theard^[3] 利用质谱法得出的值为 3.98 eV; Carleer 等^[4] 用反预解离方法得出 3.45 eV; Gaydon^[5] 在《双原子分子离解能与光谱》一书中给出的建议值为 3.0 eV. 对于激发态 $A^2\Pi$ 离解能的研究, 未见文献报道. Colin 等^[6] 对 BeCl 分子微波放电高分辨率中对应 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 跃迁 0-0, 1-1, 1-0 和 2-1 谱带的转动分析, 得出 $A^2\Pi$ 态的主要分子常数为 $T_e = 27992.90$ cm^{-1} , $w_e = 822.11$ cm^{-1} , $w_ex_e = 5.24$ cm^{-1} , $B_e = 0.7094$ cm^{-1} , $R_e =$

0.18211 nm. Rajamanickam 等^[7] 用 Singh's 经验势能曲线^[8] 和 Hulbert-Hirschfelder 函数^[9] 拟合计算了基态 $X^2\Sigma^+$ 的离解能为 4.50 eV. 另外, 关于 BeCl 分子激发态的解析势能函数、光谱性质以及基态和激发态振动能级的研究还未见报道. 近年来, 为了满足新的功能材料的研究需求, 人们也加大了对碱土原子与卤族构成的单体卤化物的研究兴趣^[10-16].

本文报道运用多参考组态相互作用 (MRCI+Q) 方法对 BeCl 分子最低几个二重电子态的势能曲线进行计算, 并应用 Murrell-Sorbie 解析势能函数拟合基态和第一激发态的势能曲线求得相应电子态的光谱常数, 计算结果与现有实验数据符合较好, 并用 Level 程序求解双原子径向核运动的 Schrödinger 方程, 得到 $J = 0$ 时基态和第一激发态的所有振动能级.

2 计算方法

BeCl 分子基态及激发态的势能曲线扫描是利用 ORCA 程序^[17] 在完全活性空间自洽

[†] E-mail: zhangsd2@126.com

场 (CASSCF)^[18] 计算的基础上进行多参考组态相互作用 (MRCI)^[19,20] 计算完成的. 计算分四个步骤: 一是优化 BeCl 分子构型, 选用 Dunning 型基组 aug-cc-pVTZ^[21] (包含弥散的 Dunning 相关自洽极化三 zeta 价基组), 用非限制 HF 自洽场方法优化得到 BeCl 稳态构型; 二是采用考虑了电子相关的二阶 Moller-Plesset (MP2)^[22] 微扰方法计算分子自然轨道, 计算中电子密度构建采用松散密度选项; 三是 CASSCF 计算, 初始分子轨道猜测采用 MP2 计算输出的自然轨道, 将电子占据自然轨道数值在 0.015—1.990 之间的轨道作为 CASSCF 计算的活动轨道, 并由此确定活动电子数; 四是采用 Davidson 修正的 MRCI 计算, 即 (MRCI+Q) 计算.

对 MRCI+Q 计算得到的势能曲线拟合是采用三参数形式的 Murrell-Sorbie (MS) 函数^[23] 完成的, 势能零点选择束缚态最小值处, 则 MS 函数形式为

$$V(\rho) = D_e - D_e \left(1 + \sum_{i=1}^3 a_i \rho^i \right) \exp(-a_1 \rho), \quad (1)$$

其中 $\rho = R - R_e$, R_e 为平衡核间距, D_e 为离解能, a_i 为拟合参数. 拟合中 R_e , D_e 和 a_i 均为非限定值. 由 MS 函数可得二阶、三阶、四阶力常数为

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

$$f_3 = 6D_e \left(a_1 a_2 - a_3 - \frac{a_1^3}{3} \right), \quad (3)$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2 a_2 + 24a_1 a_3). \quad (4)$$

由这些力常数得到光谱常数

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

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

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 \mu c^2}}, \quad (7)$$

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

其中 μ 为分子的约化质量, B_e 是刚性转动因子, α_e 为非刚性转动因子, ω_e 和 $\omega_e \chi_e$ 分别为谐振频率和非谐性常数.

对于电子态振动能级的计算是运用 Le Roy 提供的 Level 8.0 程序^[24] 完成的.

3 计算结果及分析

3.1 BeCl 分子基态和激发态的势能曲线

选用 aug-cc-pVTZ 基组, SCF 计算中的 Be 原子由 [21s6p3d2f] 收缩到 [5s4p3d2f], Cl 原子由 [42s17p3d2f] 收缩到 [6s5p3d2f], 收缩基函数总数为 96. MP2 计算提供的电子占据自然轨道布局显示, 自然轨道 N[6]—N[13] 的电子布局在 0.015—1.990 之间, 共涉及 9 个电子, 故 CASSCF 计算采用 CAS (9,8) 进行. CAS 计算涉及的组态数为 1016, 组态函数 (CSFs) 数为 2352. MRCI+Q 计算中采用的激发类型为 CISD^[25] (即单、双激发 CI), 选择轨道能在 -1.5 Hartree—1000.0 Hartree 的分子轨道用于相关计算处理, MRCI 一阶相互作用空间和参考空间的选择基准值分别选取为 $T_{\text{sel}} = 10^{-6}$ Hartree 和 $T_{\text{pre}} = 10^{-4}$ Hartree, 空间大小的不一致性由一级 Davidson 修正^[26] 完成. BeCl 的基态为双重态 $X^2\Sigma^+$, 为获得相同多重度的电子激发态势能曲线, 我们选取最低的四个二重态进行 MRCI+Q 势能曲线扫描计算, 区域为 $R = 0.1 \text{ nm}—0.8 \text{ nm}$, 共 70 个点, 步长近似为 0.01 nm. 图 1 是 MRCI+Q 计算得到的 BeCl 分子最低几个二重态的势能曲线.

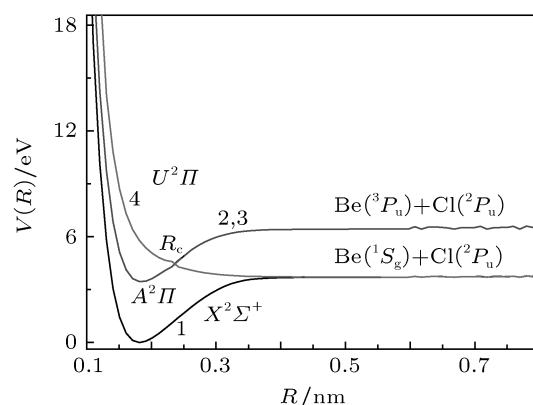


图 1 MRCI 计算的 BeCl 分子的势能曲线

图 1 中第一条势能曲线 (即电子基态) 呈现稳态的特征, 第二和第三条势能曲线完全重叠且与基态无相交, 意味着其为一简并态, 第四条势能曲线明显对应一个离解电子态, 且与第二条曲线在 $R_c = 0.236 \text{ nm}$ 附近相交. 显然, 所计算的曲线意味着 BeCl 趋向于两个不同的离解极限. 为了确定这些电子态的对称属性, 利用分子电子状态构造的群论原理, 首先确定 Be 和 Cl 原子基态及激发态的对称性, 然后运用对称性直积方法确定分子电子态的对称性. ORCA 程序在 MRCI 计算方

面具有明显优势,但对分子对称性的应用尚十分有限^[17].为确定 BeCl 分子电子态对称性和离解极限,我们应用 Gaussian03 程序^[27],在 aug-cc-pVTZ 基组下由 TDDFT^[28] 方法计算 Be 原子的最低几个单重态和三重态,结果是 1S_g (0 eV), 3P_u (2.09 eV), 1P_u (4.88 eV)···.用同样方法计算 Cl 原子的最低几个二重态和四重态,结果是 2P_u (0 eV), (8.76 eV)(注:该态对应的分子轨道对称性缺失,不便确定其对称性,且能量较高,不在我们关心的范围,可不去考虑)···.可见,能量最低的两个原子态的组合是 $\text{Be}(^1S_g)+\text{Cl}(^2P_u)$ 和 $\text{Be}(^3P_u)+\text{Cl}(^2P_u)$.由原子态对称性与 $D_{\infty h}$ 点群不可约表示之间的关联关系, $S_g \rightarrow \Sigma_g^+$, $P_u \rightarrow \Sigma_u^+ + \Pi_u$,考虑自旋多重度,利用直积计算,最后消去下标 g, u,可得对应离解极限为 $\text{Be}(^1S_g)+\text{Cl}(^2P_u)$ 的分子态为 $^2\Sigma^+$ 和 $^2\Pi$,和图 1 的计算结果比较,可知恰好是基态 $X^2\Sigma^+$ 和离解态 $^2\Pi$.由于实验及文献中尚未提及该离解态,我们暂将其标为 U 态,即 $U^2\Pi$.对应离解极限为 $\text{Be}(^3P_u)+\text{Cl}(^2P_u)$ 的分子态有 $^2\Sigma^+$ (2), $^2\Pi$ (2), $^2\Sigma^-$ 和 $^2\Delta$,共 6 个电子态.可见,对应这两个离解极限,有三个 $^2\Sigma^+$,三个 $^2\Pi$,一个 $^2\Sigma^-$ 和一个 $^2\Delta$.同样,在 aug-cc-pVTZ 基组下由 TDDFT 方法对处于平衡核构型 $R_e = 0.18173$ nm 的 BeCl 进行激发态计算,能量由低到高,分子基态及激发态的对称性依次是 $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Pi$,···.这样,我们可将图 1 的电子态依次标出为 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $U^2\Pi$.

3.2 MS 函数拟合及分子光谱常数

三参数 MS 函数可很好地用于具有单个极小值的双原子束缚态势能曲线的拟合.由图 1 的 MRCI 计算结果显示,当核间距 R 大于 0.4 nm 左右,势能曲线已经明显趋向于离解极限.但 R 大于 0.58 nm 左右,曲线反而出现不规则波动,这显然是不合理的,故用 MS 函数拟合势能曲线时,选取 0.10 nm—0.58 nm 间的 MRCI 计算数值.图 2 中实线是对基态 $X^2\Sigma^+$ 和第一激发态 $A^2\Pi$ 的拟合结果,图内数值为拟合所得参数及偏差,其中离解能 D_e 的单位是 eV,平衡核间距 R_e 的单位是 nm,参数 a_1, a_2, a_3 的单位依次是 $\text{nm}^{-1}, \text{nm}^{-2}$ 和 nm^{-3} .势能面扫描的 MRCI 计算中,因为步长为 0.01 nm,所以由其计算所得的 R_e 偏差可近似估算为 (± 0.005 nm).表 1 给出了 R_e, D_e 的 MRCI 计

算值,MS 拟合值及相关的实验值.

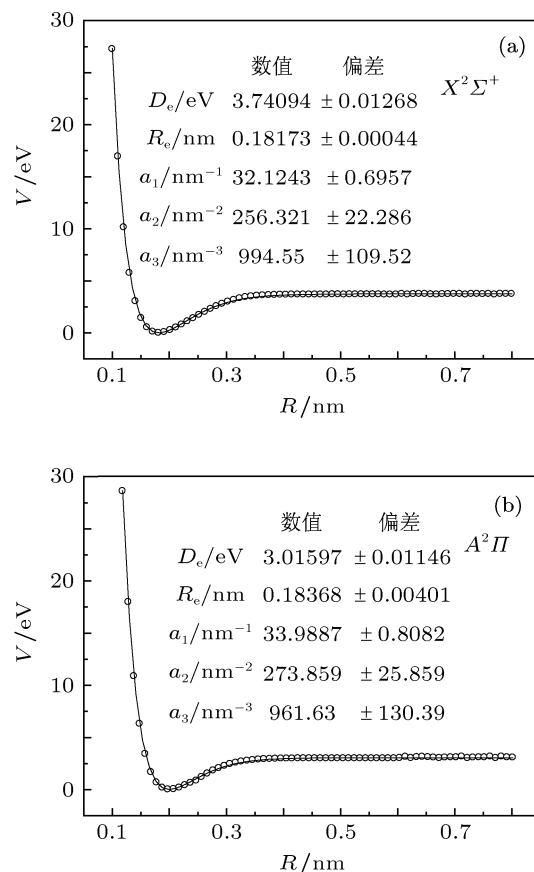


图 2 MS 函数对 (a) 基态 $X^2\Sigma^+$ 和 (b) 激发态 $A^2\Pi$ 势能曲线的拟合

表 1 BeCl 分子基态 ($X^2\Sigma^+$) 和激发态 ($A^2\Pi$) 的 R_e 和 D_e

方法	R_e/nm		D_e/eV	
	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$
MRCI	0.18±0.005	0.18±0.005		
MS 拟合	0.18173	0.18369	3.74	3.02
实验值	0.17970 ^[6]	0.18211 ^[6]	4.51 ^[2] 3.98 ^[3] 3.45 ^[4] 3.0 ^[5]	

MS 函数拟合的 R_e 值与实验值比较,拟合值均稍大于实验值,但偏差仅为 0.002 nm,可见拟合结果具有一定的可信度.对于离解能,由于不同的实验给出的结果不同,如文献 [2] 得到 $X^2\Sigma^+$ 态的热化学离解能为 4.51 eV,文献 [3] 质谱法得出的值为 3.98 eV,Carleer 等用反预解离方法得出 3.45 eV^[4],Gaydon 的建议值为 3.0 eV^[5].对于激发态 $A^2\Pi$ 离解能的研究,未见文献报道.MS 拟合给出的 $X^2\Sigma^+$ 态和 $A^2\Pi$ 的离解能分别是 3.74 eV 和 3.02 eV.

表2 BeCl 分子基态及激发态的光谱数据

态	方法	w_e/cm^{-1}	$w_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}
$X^2\Sigma^+$	计算值	857.4	5.03	0.7103	0.0059
	实验值 [6]	847.2	5.14	0.7285	0.0069
$A^2\Pi$	计算值	832.7	5.93	0.6953	0.0065
	实验值 [6]	822.1	5.24	0.7094	0.0068

表2是由依据MS拟合得到的参数所计算得到的光谱常数. 与实验值比较, 基态和激发态的谐振频率均稍大于实验值, 偏差均在1%左右. 其他的常数也非常接近于实验值.

3.3 BeCl 分子基态和激发态的振动能级

应用Le Roy提供的“Level 8.0, A computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound levels”程序[24], 对束缚态 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 所有可能的振动能级(取转动 $J=0$)进行计算. 基于 $R=0.10\text{ nm}$ — 0.58 nm 范围内MRCI计算得到的48个势能点和前面MS函数拟合得到的 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 态的离解极限 $D_e(X^2\Sigma^+) = 3.74094\text{ eV} = 30172.7\text{ cm}^{-1}$, $D_e(A^2\Pi) = 3.01597\text{ eV} = 24325.4\text{ cm}^{-1}$, 取径

向积分网眼 $RH = 0.0001\text{ nm}$, 积分区域为 $R = 0.06\text{ nm}$ — 9.90 nm . 选用立方齿条函数作为MRCI计算数值间的内插函数, 数值区间外的势能外推函数分别选用指数函数($R < 0.06\text{ nm}$)和反幂函数($R > 0.57\text{ nm}$). 对 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 态, 分别计算得到56和47个振动能级, 表3是列出的两电子态振动谱项值.

由于 $A^2\Pi$ 态与电子离解态 $U^2\Pi$ 在 $R_c = 0.236\text{ nm}$ 处交叉, 故A态存在预离解. 对照 $A^2\Pi$ 态解析势能曲线, 见图2, 交叉处 $V(R_c) = 1.1344\text{ eV} = 9150\text{ cm}^{-1}$, 处于Level计算的 $v=12$ 和 $v=13$ 之间, 依此预测, $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$ 电子态跃迁激发谱中, 当激发能高于 $v'=12$ 的能级, 则处于 $A^2\Pi$ 态的BeCl分子则可能沿离解态 $U^2\Pi$ 而解离, 使得大于 $v'=12$ 的振动谱带消失, 且此处的谱带明显加宽.

表3 BeCl 分子基态及激发态的振动能级

v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$		v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$		v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$		v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	
	$^2\Sigma^+$	$^2\Pi$		$^2\Sigma^+$	$^2\Pi$		$^2\Sigma^+$	$^2\Pi$		$^2\Sigma^+$	$^2\Pi$
0	413	327	14	10864	10171	28	19588	18487	42	26560	23580
1	1233	1114	15	11543	10834	29	20151	18977	43	26969	23745
2	2039	1891	16	12213	11485	30	20704	19451	44	27363	23866
3	2831	2657	17	12872	12125	31	21248	19908	45	27738	23926
4	3607	3412	18	13522	12760	32	21782	20349	46	28091	23965
5	4372	4150	19	14163	13392	33	22305	20771	47	28422	
6	5128	4866	20	14797	14018	34	22819	21176	48	28728	
7	5876	5549	21	15424	14636	35	23324	21561	49	29006	
8	6615	6195	22	16044	15239	36	23819	21924	50	29248	
9	7344	6829	23	16655	15823	37	24305	22265	51	29452	
10	8065	7478	24	17259	16385	38	24781	22582	52	29618	
11	8776	8144	25	17854	16929	39	25245	22873	53	29738	
12	9480	8819	26	18440	17461	40	25696	23140	54	29805	
13	10176	9498	27	19018	17981	41	26135	23377	55	29815	

4 结 论

本文对 BeCl 分子基态和几个低电子激发态运用含 Davidson 修正的多参考组态相互作用 (MRCI+Q) 方法结合 aug-cc-pVTZ 基组进行了单点能扫描计算, 利用群论原理推断确立了各条曲线对应的电子态对称性及离解极限, 并将其中基

态 $X^2\Sigma^+$ 和第一激发态 $A^2\Pi$ 的势能曲线运用三参数形式的 Murrell-Sorbie 函数进行拟合, 得到力常数及光谱常数, 所有结果都与实验值符合得较好. 另外, 进一步求解双原子分子径向 Schrödinger 方程得到了基态和第一激发态在 $J = 0$ 时的振动能级并预测了振动光谱, 所得数据为以后 BeCl 分子实验和理论上研究提供了依据.

-
- [1] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和, 俞华根 1997 分子结构与势能函数 (北京: 科学出版社)]
- [2] Farber M, Srivastava R D 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **70** 1581
- [3] Hildenbrand D L, Theard L P 1969 *J. Chem. Phys.* **50** 5350
- [4] Carleer M, Burtin B, Colin R 1977 *J. Can. J. Phys.* **55** 582
- [5] Gaydon A G 1968 *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules* (London: Chapman and Hall Press)
- [6] Colin R, Carleer M, Prevot F 1972 *J. Can. J. Phys.* **50** 171
- [7] Rajamanickam N, Prahlad U D, Narasimhamurthy B 1982 *J. Pramana-J. Phys.* **18** 225
- [8] Singh J, Prabhuram J 1975 *Indian J. Pure Appl. Phys.* **13** 133
- [9] Hulbert H M, Hirschfelder J O 1941 *J. Chem. Phys.* **9** 61
- [10] Behere S H, Saksena M D, Deo M N, Jadhav A S 2006 *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.* **97** 1
- [11] Hirao T, Bernath P F, Fellows C E, Gutterres R F, Vervloet M 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **212** 53
- [12] Hirao T, Pinchemel B, Bernath P F 2000 *J. Mol. Spectrosc.* **202** 213
- [13] Huang M D, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U, Okrus M 2008 *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy* **63** 566
- [14] Bahrini C, Douin S, Rostas J, Taieb G 2006 *J. Chem. Phys. Lett.* **432** 1
- [15] Li M, Ni Q L, Chen B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6894 (in Chinese) [李敏, 尼启良, 陈波 2009 物理学报 **58** 6894]
- [16] Hu J, Sun J X, Chen X M, Cai L C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3384 (in Chinese) [胡静, 孙久勋, 陈熙盟, 蔡灵仓 2010 物理学报 **59** 3384]
- [17] Neese F, Wennmohs F 2010 ORCA-An *ab initio*, DFT and semiempirical SCF-MO package, Version 2.8-20. Bonn, Germany
- [18] Hegarty D, Robb M A 1979 *J. Mol. Phys.* **38** 1795
- [19] Chen H J, Cheng X L, Tang H Y, Wang Q W, Su X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4556 (in Chinese) [陈恒杰, 程新路, 唐海燕, 王全武, 苏欣纺 2010 物理学报 **59** 4556]
- [20] Wang X Q, Yang C L, Su T, Wang M S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6873 (in Chinese) [王新强, 杨传路, 苏涛, 王美山 2009 物理学报 **58** 6873]
- [21] Kendall R A, Dunning Jr T, Harrison R J 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 6796
- [22] Head G M, Pople J A, Frisch M J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **153** 503
- [23] Murrell J N, Carter S, Farantos S C, Huxley P, Varandas J C 1984 *Molecular Potential Energy Functions* (Chichester: John Wiley & Sons)
- [24] Le Roy R J 2007 Level 8.0-A computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound levels, *University of Waterloo Chemical Physics Research Report* No. CP-663
- [25] Head G M, Maurice D, Oumi M J 1995 *Chem. Phys. Lett.* **246** 114
- [26] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [27] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B 2003 Gaussian 03, Revision B.01. (Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc.)
- [28] Casida M E, Jamorski C, Casida K C, Salahub D R 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 4439

MRCI calculations for BeCl electronic excited states

Liu Dong-Mei Zhang Shu-Dong[†]

(Shandong Provincial Key Laboratory of Laser Polarization and Information Technology, Department of Physics, Qufu Normal University,
Qufu 273165, China)

(Received 18 February 2011; revised manuscript received 4 May 2011)

Abstract

Potential energy curves (PECs) for the ground state and several low-lying electronic excited states of BeCl molecule are calculated using the multi-reference configuration interaction method with the basis set of aug-cc-pVTZ where the Davidson correction is considered as an approximation to full CI. The symmetries and dissociation limits for these electronic states are determined through group theory. The PECs of ground state ($X^2\Sigma^+$) and first excited state ($A^2\Pi$) are fitted to the Murrell-Sorbie potential function, and from the fitting parameters the spectroscopic constants are determined to be $D_e = 3.74$ eV, $R_e = 0.18173$ nm (0.17970), $w_e = 857.4$ cm⁻¹ (847.2), $w_ex_e = 5.03$ cm⁻¹ (5.14), $B_e = 0.7103$ cm⁻¹ (0.7285), and $\alpha_e = 0.0059$ cm⁻¹ (0.0069) (where the values in parentheses are the cited experimental results) for $X^2\Sigma^+$ state and $D_e = 3.02$ eV, $R_e = 0.18369$ nm (0.18211), $w_e = 832.7$ cm⁻¹ (822.1), $w_ex_e = 5.93$ cm⁻¹ (5.24), $B_e = 0.6953$ cm⁻¹ (0.7094), and $\alpha_e = 0.0065$ cm⁻¹ (0.0068) for $A^2\Pi$ state of BeCl. All the calculation results are in good agreement with the experimental values. In addition, we use the level program to calculate the radial Schrödinger equation of nuclear motion to obtain the vibrational levels for the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states.

Keywords: BeCl, multi-reference configuration interaction calculation, potential energy curves of excited states, spectroscopic constants

PACS: 31.50.Bc, 31.50.Df, 31.15.vn

[†] E-mail: zhangsd2@126.com