

# 从头计算研究 BCl<sup>+</sup> 基态和激发态的势能曲线和光谱性质\*

于坤<sup>1)2)</sup> 张晓美<sup>2)</sup> 刘玉芳<sup>2)†</sup>

1) (兴义民族师范学院物理系, 兴义 562400)

2) (河南师范大学物理与电子工程学院, 新乡 453007)

(2012年10月29日收到; 2012年11月19日收到修改稿)

基于相关一致极化 4zeta(aug-cc-pVQZ) 基组, 应用量子化学从头计算中高水平的多参考组态相互作用方法计算了 BCl<sup>+</sup> 两个离解极限 B<sup>+</sup>(<sup>1</sup>S<sub>g</sub>)+Cl(<sup>2</sup>P<sub>0</sub>) 和 B(<sup>2</sup>P<sub>0</sub>)+Cl<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P<sub>g</sub>) 的 14 个  $\Lambda$ -S 态势能曲线. 在计算中考虑了 Davidson 修正 (+Q) 和标量相对论效应, 并首次在计算中考虑了 BCl<sup>+</sup> 的旋轨耦合效应, 获得了由能量最低的 4 个  $\Lambda$ -S 态分裂出的 7 个  $\Omega$  态. 计算结果表明相同对称性的  $\Omega$  态的势能曲线存在着非常明显的避免交叉. 通过分析  $\Lambda$ -S 态的电子结构, 得到了各态的电子跃迁特性, 并确认了电子态的多组态性质. 使用 LEVEL 程序通过求解径向的 Schrödinger 方程得到了束缚  $\Lambda$ -S 和  $\Omega$  态的光谱参数  $D_e$ ,  $R_e$ ,  $T_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e\chi_e$  和  $B_e$ . 通过和已有的  $\Lambda$ -S 态  $X^2\Sigma^+$  的实验数据进行对比发现, 本文所得的计算结果与实验结果非常一致. 而文中其他电子态的光谱参数均为首次报道.

**关键词:** 势能曲线, 光谱参数, 多参考组态相互作用方法, 旋轨耦合

**PACS:** 33.20.-t, 31.15.ar, 33.20.Kf

**DOI:** 10.7498/aps.62.063301

## 1 引言

卤代硼化物在半导体材料、金属蚀刻和微电子器件制造等过程中起着非常重要的作用<sup>[1,2]</sup>. 由于卤代硼化物与金属表面相互作用的过程中会产生大量的中性 BCl 自由基以及它的阳离子 BCl<sup>+</sup>, 所以通过研究 BCl 和 BCl<sup>+</sup> 的物理化学性质有助于人们理解卤代硼化物在工业过程中的反应机理.

BCl 和 BCl<sup>+</sup> 在分子反应中的物理化学性质已经引起了研究者的广泛关注, 许多研究者试图通过研究它们的光谱特性和电子结构来探究其在反应过程中的重要作用<sup>[3-11]</sup>. Hildenbrand<sup>[9]</sup> 通过实验确定了 BCl<sup>+</sup> 基态离解能为 3.53 eV ± 0.11 eV. Bauschlicher 和 Ricca<sup>[10]</sup> 进行了理论 B3LYP/6-311+G(2df) 级别的从头计算确定了 BF<sub>n</sub>, BF<sub>n</sub><sup>+</sup>, BCl<sub>n</sub> 和 BCl<sub>n</sub><sup>+</sup> ( $n = 1-3$ ) 的几何结构和振动频率. Irikura 等<sup>[11]</sup> 通过从头计算 EE-EOM-CCSD 方法结合相关

一致 aug-cc-pVTZ 基组确定了 BCl<sup>+</sup> 基态的光谱参数  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e\chi_e$ . 然而, 对于 BCl<sup>+</sup> 分子的电子结构和光谱性质, 前人的工作仅仅局限于对 BCl<sup>+</sup> 基态的研究<sup>[9-11]</sup>, 关于激发态的研究还未见报道. 最近, 虽然我们对 BCl 自由基的电子结构进行了深入的研究<sup>[8]</sup>, 但是对于 BCl<sup>+</sup> 激发态的势能曲线和光谱性质还未进行过研究.

本文利用了能够充分考虑动力学相关的内收缩多参考组态相互作用方法计算了 BCl<sup>+</sup> 自由基的基态和 13 个激发态的势能曲线, 为了得到更加准确的势能曲线, 计算中考虑了 Davidson 修正和标量相对论修正以及 BCl<sup>+</sup> 自由基的 4 个  $\Lambda$ -S 自旋轨道耦合效应. 利用 LEVEL8.0 程序拟合了束缚  $\Lambda$ -S 态和  $\Omega$  态的光谱参数, 并与已有的  $\Lambda$ -S 态  $X^2\Sigma^+$  的实验结果进行了对比, 从而验证了本文计算结果的可靠性. 文中首次计算得到的数据不仅为实验上研究 BCl<sup>+</sup> 复杂的光谱性质提供了相关的电子结构信息, 而且也为相关体系的分子反应动力学<sup>[12,13]</sup> 研究提

\* 国家自然科学基金(批准号: 11274096)和贵州省科学技术基金(批准号: 黔科合 J 字 [2012]2325)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yf-liu@htu.cn; hnxyk@126.com

供了可靠的理论依据.

## 2 计算方法

本文所有涉及  $\text{BCl}^+$  自由基电子结构的计算均使用了专业的量子化学 Molpro 程序 2010.1 版本<sup>[14]</sup>. 基于该程序计算得到的势能曲线, 使用 LEVEL8.0 程序<sup>[15]</sup> 通过求解径向的 Schrödinger 方程得到了束缚态的光谱参数.

对于  $\text{BCl}^+$  自由基, 选取非收缩的高斯型全电子加弥散相关一致 4zeta 价基 [aug-cc-pVQZ] 作为 B: 13s7p4d3f2g 和 Cl: 17s12p4d3f2g 的计算所用基组; 选取步长为 0.05 Å, 核间距 0.8 Å 到 6.0 Å 的 105 个点进行能量扫描. 每个单点能的计算依次使用如下三步计算方法: 首先, 利用单组态的 Hartree-Fock (RHF) 方法计算了  $\text{BCl}^+$  的基态  $X^2\Sigma^+$ , 生成基态的波函数; 然后利用全活性空间自洽场方法 (CASSCF)<sup>[16,17]</sup> 对生成的基态波函数进行优化; 最后利用内收缩多参考态相互作用方法 (MRCI)<sup>[18,19]</sup> 进行动力学相关能的计算进而得到相应的势能曲线, 进一步提高势能曲线的质量. 计算过程中还考虑了 Davidson 矫正 (+Q) 和标量相对论效应.

由于 MOLPRO 程序自身的限制, 计算中使用了  $C_{\infty v}$  群的子群  $C_{2v}$  群.  $C_{2v}$  群拥有 4 个不可约表示, 分别是 A1, B1, B2, A2. 在计算过程中  $\text{BCl}^+$  自由基的 9 个轨道被选为活性空间, 包括 5 个  $a_1$ , 2 个  $b_1$  和 2 个  $b_2$  对称性的分子轨道, 它们对应 B 原子的原子轨道 2s2p 和 Cl 原子的轨道 3s3p.  $\text{B}^+$  的外层电子 2s<sup>2</sup> 和 Cl 的外层电子 3s<sup>2</sup>3p<sup>5</sup> 被放置在活性空间内, 剩下的 12 个电子被冻结而不进行相关能的计算. 也就是说, 在计算过程中,  $\text{BCl}^+$  的 9 个电子参与了相关能的计算.

自旋轨道相互作用的研究<sup>[20,21]</sup> 借助于 MRCI +Q 计算之后的全电子的 Breit-Pauli 哈密顿计算, 计算中利用的是态相互作用, 即通过在电子哈密顿本征函数基中对角化电子哈密顿本征函数和自旋轨道哈密顿本征函数之和获得自旋轨道本征态. 其中哈密顿矩阵元  $H_{el}$  和  $H_{SO}$  分别来自于 MRCI +Q 和 CASSCF 计算. 自旋轨道相互作用使得  $\text{BCl}^+$  自由基能量较低较为稳定的 4 个  $\Lambda$ -S 态分裂成为 7 个  $\Omega$  态, 随后给出了相应的  $\Omega$  态的势能曲线.

在计算得到  $\Lambda$ -S 和  $\Omega$  态的势能曲线以后, 通过求解径向的核的 Schrödinger 方程得到了束缚态的光谱常数, 包括离解能  $D_e$ , 平衡核间距  $R_e$ , 激发能  $T_e$ , 振动常数  $\omega_e$  和  $\omega_e\chi_e$ , 平衡转动常数  $B_e$ . 同时为了说明  $\Lambda$ -S 电子态的多组态性质, 还给出了  $R_e$  处主要的电子组态以及相应的权重. 通过分析这些电子组态还可以得到形成  $\Lambda$ -S 态所满足的跃迁规则.

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\Lambda$ -S 态的势能曲线和光谱参数

利用多参考组态相互作用方法结合相关一致 aug-cc-pVQZ 基组计算得到了 14 个  $\Lambda$ -S 态的势能曲线, 包括 8 个双重态和 6 个四重态, 这些态均为束缚态. 它们分别对应两个离解极限  $\text{B}^+ (^1S_g)+\text{Cl} (^2P_u)$  和  $\text{B} (^2P_u)+\text{Cl}^+ (^3P_g)$ , 离解极限见表 1, 计算的 MRCI +Q 绝热势能曲线见图 1. 利用 LEVEL8.0 程序对束缚  $\Lambda$ -S 态进行拟合得到的光谱参数列于表 2, 表 2 同时还给出了每个束缚态在平衡位置处主要的电子组态及相应权重.

表 1  $\text{BCl}^+$  自由基  $\Lambda$ -S 态的离解极限

$\Lambda$ -S 态	原子态
$X^2\Sigma^+, ^2\Pi(I)$	$\text{B}^+ (^1S_g)+\text{Cl} (^2P_u)$
$^2\Sigma^+(II), ^2\Delta, ^2\Sigma^-(I), ^2\Sigma^-(II), ^2\Pi(II), ^2\Pi(III), ^4\Sigma^+, ^4\Delta, ^4\Sigma^-(I), ^4\Sigma^-(II), ^4\Pi(I), ^4\Pi(II)$	$\text{B} (^2P_u)+\text{Cl}^+ (^3P_g)$

自由基  $\text{BCl}^+$  的基态  $X^2\Sigma^+$  的主要组态是  $1\sigma^22\sigma^21\pi^43\sigma^{\alpha}2\pi^04\sigma^05\sigma^0$ , 是一个深势阱的束缚态, 其势阱深度为 3.54 eV, 与 Hildenbrand<sup>[9]</sup> 实验测到的  $\text{BCl}^+$  的离解能值  $3.53 \text{ eV} \pm 0.11 \text{ eV}$  非常符合. 与文献比较发现, 我们计算的光谱参数与

Bauschlicher 和 Ricca<sup>[10]</sup> 的结果非常接近. 平衡核间距的差别仅仅是 0.002 Å, 振动常数  $\omega_e$  的差别也非常小, 只有  $5.49 \text{ cm}^{-1}$ . 在 Irikura 等<sup>[11]</sup> 的理论计算结果中,  $R_e$  值与我们的结果也很相符, 但是  $\omega_e$  的值差别较大, 非谐性常数  $\omega_e\chi_e$  差别也较大. 这可

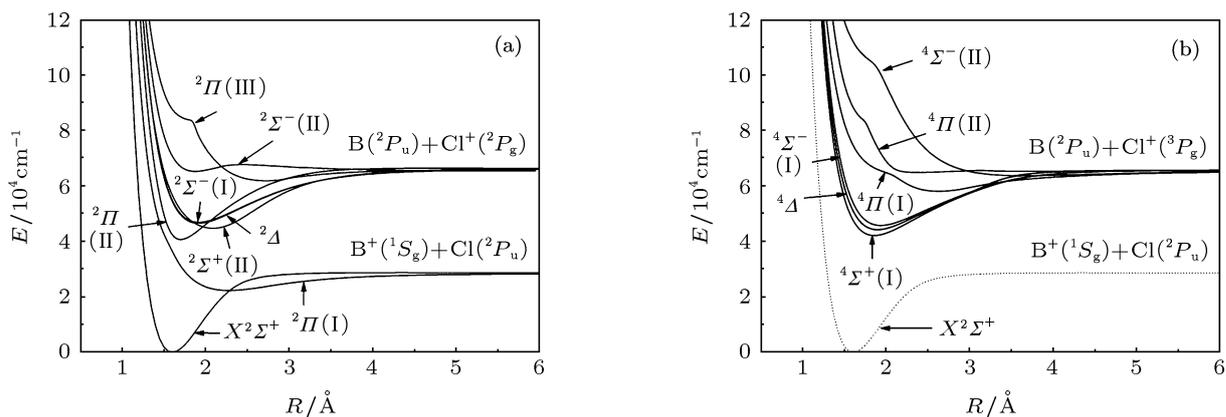


图1 BCl<sup>+</sup> 自由基的 A-S 态的势能曲线 (a) 二重态; (b) 四重态

表2 BCl<sup>+</sup> 自由基的 A-S 态的光谱参数

A-S 态	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{Å}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$	$R_e$ 处的电子组态及权重/%
$X^2\Sigma^+$	0	1.602	1131.51	6.39	0.785	3.54	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^{\alpha} 2\pi^0 4\sigma^0 5\sigma^0$ (84.64) $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \beta 3\sigma^{\alpha} 2\pi^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0$ (2.08)
实验 [9]						$3.53 \pm 0.11$	
理论 [10]		1.6	1137				
理论 [11]		1.594	1174	7.2			
$^2\Pi(I)$	22286.99	2.275	311.30	3.09	0.389	0.78	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \alpha 3\sigma^{\alpha} 2\pi^0 4\sigma^0 5\sigma^0$ (84.03) $1\sigma^2 2\sigma^{\alpha} 1\pi^2 \alpha 3\sigma^{\beta} 2\pi^2 4\sigma^0 5\sigma^0$ (2.58)
$^2\Pi(II)$	40543.54	1.696	997.97	15.31	0.699	3.17	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^0 2\pi^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0$ (74.82) $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \alpha 3\sigma^{\alpha} 2\pi^0 4\sigma^0 5\sigma^0$ (5.07) $1\sigma^2 2\sigma^{\alpha} 1\pi^4 3\sigma^{\beta} 2\pi^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0$ (4.66)
$^4\Sigma^+$	42100.94	1.852	656.56	6.02	0.586	2.97	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \alpha 3\sigma^{\alpha} 2\pi^{\alpha} 4\sigma^{\alpha} 5\sigma^0$ (90.67)
$^4\Delta$	44232.92	1.892	609.35	5.68	0.562	2.70	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \alpha 3\sigma^{\alpha} 2\pi^{\alpha} 4\sigma^{\alpha} 5\sigma^0$ (90.93)
$^2\Sigma^+(II)$	44644.43	2.088	534.21	1.1	0.461	2.68	$1\sigma^2 2\sigma^{\alpha} 1\pi^4 3\sigma^{\alpha} 2\pi^0 4\sigma^0 5\sigma^0$ (40.22) $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \beta 3\sigma^{\alpha} 2\pi^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0$ (38.69)
$^4\Sigma^-(I)$	45750.14	1.929	579.64	8.04	0.540	2.47	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \alpha 3\sigma^{\alpha} 2\pi^{\alpha} 4\sigma^{\alpha} 5\sigma^0$ (89.71)
$^2\Delta$	46411.20	1.916	600.14	5.35	0.548	2.45	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \beta 3\sigma^{\alpha} 2\pi^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0$ (42.30) $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^{\alpha} 2\pi^0 4\sigma^0 5\sigma^0$ (38.59) $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \alpha 3\sigma^{\alpha} 2\pi^{\beta} 4\sigma^0 5\sigma^0$ (3.03) $1\sigma^2 2\sigma^{\alpha} 1\pi^4 3\sigma^0 2\pi^2 4\sigma^0 5\sigma^0$ (2.43)
$^2\Sigma^-(I)$	46812.18	1.916	597.47	5.36	0.548	2.38	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \beta 3\sigma^{\alpha} 2\pi^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0$ (73.17) $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \alpha 3\sigma^{\alpha} 2\pi^{\beta} 4\sigma^0 5\sigma^0$ (12.84)
$^4\Pi(I)$	58075.84	2.624	326.07	1.01	0.292	1.00	$1\sigma^2 2\sigma^{\alpha} 1\pi^4 3\sigma^{\alpha} 2\pi^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0$ (87.70)
$^2\Pi(III)$	61819.86	2.723	291.52	4.55	0.271	0.53	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \beta 3\sigma^{\alpha} 2\pi^0 4\sigma^{\alpha} 5\sigma^0$ (80.63) $1\sigma^2 2\sigma^{\alpha} 1\pi^2 \beta 3\sigma^{\alpha} 2\pi^0 4\sigma^{\alpha} 5\sigma^0$ (5.47)
$^4\Sigma^-(II)$	63751.45	3.524	408.52	10.49	0.161	0.53	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \alpha 3\sigma^{\alpha} 2\pi^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0$ (70.32) $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^{\alpha} 3\sigma^{\alpha} 2\pi^0 4\sigma^{\alpha} 5\sigma^0$ (16.11)
$^4\Pi(II)$	64905.23	2.380	202.92	9.28	0.355	0.27	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \alpha 3\sigma^{\alpha} 2\pi^0 4\sigma^{\alpha} 5\sigma^0$ (84.98)
$^2\Sigma^-(II)$	65150.61	1.872	559.42	7.38	0.574	0.57	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \alpha 3\sigma^{\alpha} 2\pi^{\beta} 4\sigma^0 5\sigma^0$ (74.02) $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \beta 3\sigma^{\alpha} 2\pi^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0$ (11.09)

能是因为使用了 cc-pVTZ 基组考虑的相关能不足导致的. 和基态持有相同的离解极限  $B^+ (^1S_g)+Cl(^2P_u)$  的电子态还有第一激发态  $^2\Pi$  (I). 与基态相比  $^2\Pi$ (I) 是一个浅势井的束缚态, 深度仅仅有 0.8 eV, 平衡位置的电子结构为  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2 \alpha 3\sigma^2 2\pi^0 4\sigma^0 5\sigma^0$ , 分析组态可以确定该态是基于基态的  $1\pi \rightarrow 3\sigma$  单电子激发形成的. 文中  $^2\Pi$ (I) 态的光谱参数为首次报道, 预测得到的电子态  $^2\Pi$ (I) 的能量最小值  $T_e$  为  $22286.99 \text{ cm}^{-1}$  处于较大的核间距  $2.275 \text{ \AA}$  的位置. 计算的振动常数  $\omega_e$  和  $\omega_e \chi_e$  分别为  $311.30$  和  $3.09 \text{ cm}^{-1}$ .

B 原子基态  $^2P_u$  和  $Cl^+$  离子的基态  $^3P_g$  通过相互作用可以形成 6 个双重态和 6 个四重态, 通过计算确定了它们之中能量最低的电子态为  $^2\Pi$  (II), 激发能  $T_e = 40543.54 \text{ cm}^{-1}$ , 在平衡位置处的电子结构主要是  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^0 2\pi^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0$ . 预测该态的离解能为  $3.1737 \text{ eV}$ , 表明该态的势阱较深, 说明  $BCl^+$  自由基在参与化学反应中处于该态的可能性较大. 基态  $1\pi \rightarrow 2\pi$  的单电子激发可形成  $^2\Sigma^-$  (I),  $^2\Sigma^-$  (II) 和  $^2\Delta$ , 其中  $^2\Sigma^-$  (I) 和  $^2\Delta$  的势能曲线几乎完全重合. 它们的平衡核间距  $R_e$  相同, 绝热激发能  $T_e$  也非常接近, 分别为  $46812.18$  和  $46411.20 \text{ cm}^{-1}$ , 振动常数  $\omega_e$  的差别也仅为  $2.67 \text{ cm}^{-1}$ . 此外, 从表 1 可以看出  $^2\Delta$  态的平衡位置处具有多个权重较大的电子组态, 从而表明了采用多参考组态方法的必要性.  $^2\Pi$  对称性的第三个根  $^2\Pi$  (III) 是基于基态的  $1\pi \rightarrow 4\sigma$  电子激发形成的, 具有较高的能量和较浅的势阱, 它的激发能  $T_e = 61819.86 \text{ cm}^{-1}$ , 离解能  $D_e$  为  $0.53 \text{ eV}$ .

与 6 个二重的  $\Lambda$ -S 态对应的是 6 个四重  $\Lambda$ -S 态, 它们之间的区别在于电子组态中电子的自旋排列方式不同, 所以这些态形成的激发方式与二重态一致. 在四重态中, 能量最低的电子态为  $^4\Sigma^+$ , 激发能为  $42100.94 \text{ cm}^{-1}$ , 略高于  $^2\Pi$  (II) 的激发能  $40543.54 \text{ cm}^{-1}$ . 值得注意的是它的势能曲线与  $^4\Sigma^-$  (I) 和  $^4\Delta$  的势能曲线也非常靠近, 所以它们的光谱参数比较接近.  $^4\Delta$  和  $^4\Sigma^-$  (I) 的激发能为  $44232.92$  和  $45750.14 \text{ cm}^{-1}$ , 三者的势阱深度也相当, 分别是  $2.97$ ,  $2.70$  和  $2.47 \text{ eV}$ . 其余三个  $\Lambda$ -S 态  $^4\Sigma^-$  (II),  $^4\Pi$  (I) 和  $^4\Pi$  (II) 的能量都比较高, 激发能都集中在  $60000 \text{ cm}^{-1}$  附近, 其中  $^4\Pi$  (II) 的能量最高,  $T_e$  为  $64905.23 \text{ cm}^{-1}$ . 而且  $^4\Pi$  (II) 存在一个不明显的势垒, 位于键长  $3.14 \text{ \AA}$  处, 这个势垒是由于  $^4\Pi$  (II) 与比它能量更高  $^4\Pi$  对称性的电子态之间的避免交叉

而形成的, 并且这个势垒还导致了  $^4\Pi$  (II) 具有两个势阱, 但由于这两个势阱都特别浅, 很难在图 1 中观测到. 表 2 中的光谱数据是通过拟合  $R_e$  较小的那个势阱得到的.

### 3.2 $\Omega$ 态的势能曲线和光谱参数

在考虑旋轨耦合效应的情况下, 计算得到了 7 个  $\Omega$  态的势能曲线, 包括 4 个  $1/2$  态和 3 个  $3/2$  态. 这 7 个  $\Omega$  态对应的原子基态的离解极限能量从低到高依次为:  $B^+ (^1S_0)+Cl(^2P_{3/2})$ ,  $B^+ (^1S_0)+Cl(^2P_{1/2})$  和  $B(^2P_{1/2})+Cl^+ (^3P_2)$ . 我们计算的 Cl 基态  $Cl(^2P_{3/2})$  和第一激发态  $Cl(^2P_{1/2})$  的能量差为  $910.57 \text{ cm}^{-1}$ , 与相应的实验值  $882.35 \text{ cm}^{-1}$  比较接近. 计算的  $\Omega$  态的离解极限都列在了表 3 中, 计算得到的  $\Omega$  态势能曲线见图 2, 拟合的光谱参数以及  $\Lambda$ -S 态组成成分列于表 4.

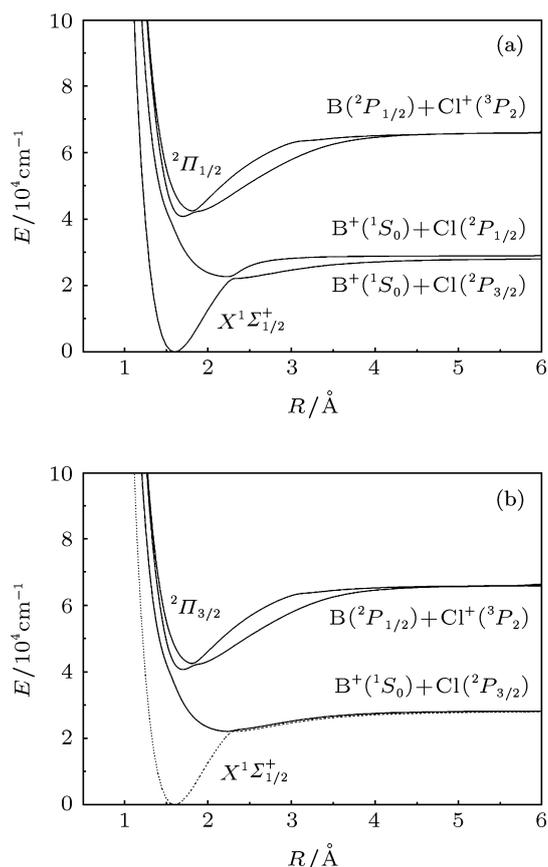


图 2  $BCl^+$  自由基的  $\Omega$  态的势能曲线 (a)  $\Omega = 1/2$  电子态; (b)  $\Omega = 3/2$  电子态

基态  $\Omega$  态为  $1/2$  态, 在平衡位置处几乎完全来自于  $X^2\Sigma^+$  态, 考虑旋轨耦合效应以后, 基态的势阱深度由原来的  $3.54 \text{ eV}$  变为  $3.50 \text{ eV}$ , 其他的光谱参数几乎没有发生变化. 对于第一激发态  $\Omega = 3/2$  (I)

来说, 在平衡位置几乎完全来自  ${}^2\Pi(\text{I})$  态, 其激发能  $T_e$  为  $22014.40\text{ cm}^{-1}$  位于键长  $2.241\text{ \AA}$  处, 和  ${}^2\Pi(\text{I})$  的光谱参数都非常接近, 势阱深度与  ${}^2\Pi(\text{I})$  也几乎相同.  $1/2$  对称性的第二个根也为束缚态, 其势阱较浅, 离解能  $D_e = 0.79\text{ eV}$ , 光谱参数同  $\Omega = 3/2$  态几乎相同, 在平衡位置处的  $\Lambda$ - $S$  态成分以及权重分别为  ${}^2\Pi(\text{I})$  (92.6%) 和  $X^2\Sigma^+$  (5.1%). 在键长  $2.299\text{ \AA}$  处, 其势能曲线与基态的  $1/2$  态的势能曲线存在非常明显的避免交叉, 这是由于考虑了旋轨耦合效应

引起的.

表 3  $\text{BCl}^+$  自由基  $\Omega$  态的离解极限

$\Omega$ 态	$\text{B}^+ + \text{Cl}$	能量/ $\text{cm}^{-1}$	
$3/2, 1/2$	${}^1\text{S}_0 + {}^2\text{P}_{3/2}$	0	0
$1/2$	${}^1\text{S}_0 + {}^2\text{P}_{1/2}$	910.57	882.35 <sup>[22]</sup>
	$\text{B} + \text{Cl}^+$		
$3/2, 3/2, 1/2, 1/2$	${}^2\text{P}_{1/2} + {}^3\text{P}_2$	0	0

表 4  $\text{BCl}^+$  自由基的  $\Omega$  态的光谱参数

$\Omega^{\circ}$	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{\AA}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e X_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$	主要 $\Lambda$ - $S$ 态/ $\%$
$X1/2$	0	1.602	1131.47	6.39	0.784	3.50	$X^2\Sigma^+$ (99.9)
实验 [9]						$3.53 \pm 0.11$	
理论 [10]		1.6	1137				
理论 [11]		1.594	1174	7.2			
$3/2(\text{I})$	22014.40	2.241	566.45	9.68	0.403	0.78	${}^2\Pi$ (99.6)
$1/2(\text{II})$	22637.49	2.236	536.58	10.31	0.404	0.79	${}^2\Pi(\text{I})$ (92.6), $X^2\Sigma^+$ (5.1)
$1/2(\text{III})$	40603.24	1.697	979.34	13.45	0.692	3.11	${}^2\Pi(\text{II})$ (99.8), ${}^4\Sigma^+$ (0.2)
$3/2(\text{II})$	40691.69	1.696	964.29	13.27	0.694	3.15	${}^2\Pi(\text{II})$ (95.3), ${}^4\Sigma^+$ (4.7)
$1/2(\text{IV})$	42352.89	1.817	1120.68	12.55	0.608	3.23	${}^4\Sigma^+$ (98.6), ${}^2\Pi(\text{II})$ (1.4)
$3/2(\text{III})$	42406.45	1.810	1122.33	10.73	0.612	3.12	${}^4\Sigma^+$ (95.3), ${}^2\Pi(\text{II})$ (4.7)

另外四个  $\Omega$  态包括 2 个  $3/2$  态和 2 个  $1/2$  态, 它们对应相同的离解极限  $\text{B}({}^2\text{P}_{1/2}) + \text{Cl}({}^3\text{P}_2)$ , 势阱都较浅.  $\Omega$  态  $1/2(\text{III})$  和  $3/2(\text{II})$  主要是通过  ${}^2\Pi(\text{II})$  分裂形成的, 由于自旋轨道相互作用较弱, 在计算中被视为微扰, 故这两个  $\Omega$  态的激发能差别很小, 计算得到的激发能  $T_e$  差别只有  $88.45\text{ cm}^{-1}$ , 其余的光谱参数也很接近.  ${}^4\Sigma^+$  分裂形成了两个  $\Omega$  态  $1/2(\text{IV})$  和  $3/2(\text{III})$ , 它们的情况与  $1/2(\text{III})$  和  $3/2(\text{II})$  类似, 这里不再赘述. 值得指出的是  $1/2(\text{III})$  和  $1/2(\text{IV})$ ,  $3/2(\text{II})$  和  $3/2(\text{III})$  的势能曲线分别出现了明显的避免交叉 (见图 2), 这同样是由于考虑了自旋轨道相互作用引起的.

## 4 总结

本文利用了考虑标量相对论效应的多参考组态相互作用方法 (MRCI +  $Q$ ) 和相关一致极化价

基 aug-cc-pVQZ 计算了  $0.8\text{--}6.0\text{ \AA}$  核间距范围的 14 个  $\Lambda$ - $S$  态的势能曲线, 获得的 14 个  $\Lambda$ - $S$  态分别对应两个离解极限  $\text{B}^+({}^1\text{S}_g) + \text{Cl}({}^2\text{P}_u)$  和  $\text{B}({}^2\text{P}_u) + \text{Cl}^+({}^3\text{P}_g)$ . 旋轨耦合效应使得能量最低的 4 个  $\Lambda$ - $S$  态分裂成了 7 个  $\Omega$  态, 并导致  $\Omega$  态的势能曲线产生了非常明显的避免交叉. 通过求解径向的 Schrödinger 方程得到了  $\Lambda$ - $S$  态和  $\Omega$  态的光谱参数. 计算得到  $\Lambda$ - $S$  态的基态结果与实验符合得非常好. 值得注意的是, 除基态外, 其余 13 个  $\Lambda$ - $S$  态和  $\Omega$  态的光谱常数均为首次报道. 此外, 本文还给出了每个  $\Lambda$ - $S$  态的电子结构性质, 通过分析它们的电子结构特性, 我们得到了各态的电子跃迁特性. 同时, 所给出的束缚态主要组态和权重也体现出了这些电子态的多组态性质, 表明了使用多参考态方法的必要性. 本文的计算结果为实验上研究  $\text{BCl}^+$  复杂的光谱性质提供了一定的理论依据和参考.

[1] Flamm D L 1993 *Solid State Technol.* **36** 49

[2] Patron S J, Hobson W S, Abernathy C R, Ren F, Fullowan T R, Katz A, Perle A P 1993 *Plasma Chem. Plasma Proc.* **13** 311

[3] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules* (New York: VanNostrand Reinhold)

- [4] Maki A G, Lovas F J, Suenram R D 1982 *J. Mol. Spectrosc.* **91** 424
- [5] Bredohl H, Dubois I, Houbrechts Y, Nzohabonayo P 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17** 209
- [6] Bredohl H, Dubois I, Mélen F 1987 *J. Mol. Spectrosc.* **121** 135
- [7] Verma R D 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **169** 295
- [8] Liu Y F, Zhang X M, Yu K 2012 *Computat. Theor. Chem.* **991** 82
- [9] Hildenbrand D L 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 10507
- [10] Bauschlicher C W, Ricca A 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 4313
- [11] Irikura K K, Johnson R D, Hudgens J W 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 3800
- [12] Wang X Y, Ding S L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 423 (in Chinese) [王晓艳, 丁世良 2004 物理学报 **53** 423]
- [13] Han H X, Peng Q, Wen Z Y, Wang Y B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 78 (in Chinese) [韩慧仙, 彭谦, 文振翼, 王育彬 2005 物理学报 **54** 78]
- [14] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schütz M, Celani P, Korona T, Rauhut G, Amos R D, Bernhardsson A <http://www.molpro.net>. [2012-10-29]
- [15] 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 CP-663
- [16] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [17] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [18] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [19] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [20] Yan B, Pan S F, Wang Z G, Yu J H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5618 (in Chinese) [闫冰, 潘守甫, 王志刚, 于俊华 2005 物理学报 **54** 5618]
- [21] Li R, Lian K Y, Li Q N, Miao F J, Yan Bing, Jin M X 2012 *Chin. Phys. B* **21** 123102
- [22] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels* (Washington, DC: National Bureau of Standards)

# *Ab initio* calculation on the potential energy curves and spectroscopic properties of the low-lying excited states of $\text{BCl}^+$ \*

Yu Kun<sup>1)2)</sup> Zhang Xiao-Mei<sup>2)</sup> Liu Yu-Fang<sup>2)†</sup>

1) (Department of Physics, Xingyi Normal University for Nationalities, Xingyi 562400, China)

2) (College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(Received 29 October 2012; revised manuscript received 19 November 2012)

## Abstract

The high level quantum chemistry *ab initio* multi-reference configuration interaction method with reasonably large aug-cc-pVQZ basis sets is used to calculate the potential energy curves of 14  $\Lambda$ -S states of  $\text{BCl}^+$  radical correlated to the dissociation limit  $\text{B}^+(^1S_g) + \text{Cl}(^2P_u)$  and  $\text{B}(^2P_u) + \text{Cl}^+(^3P_g)$ . In order to get the better potential energy curves, the Davidson correction and scalar relativistic effect are taken into consideration. The spin-orbit interaction is first considered, which makes the lowest 4  $\Lambda$ -S states split to 7  $\Omega$  states. The calculational results show that the avoided crossing rule exists between the  $\Omega$  states of the same symmetry. The analyses of the electronic structures of  $\Lambda$ -S states determine the electronic transition of each state and demonstrates that the  $\Lambda$ -S electronic states are multi-configurational in nature. Then the spectroscopic constants of the bound  $\Lambda$ -S and  $\Omega$  states are obtained by solving the radial Schrödinger equation. By comparison with experimental results, the spectroscopic constants of ground states are in good agreement with the observed values. The remaining computational results are reported for the first time.

**Keywords:** potential energy curve, spectroscopic constant, multi-reference configuration interaction method, spin-orbit coupling

**PACS:** 33.20.-t, 31.15.ar, 33.20.Kf

**DOI:** 10.7498/aps.62.063301

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274096), and the Science-Technology Foundation of Guizhou Province, China (Grant No. [2012]2325).

† Corresponding author. E-mail: yf-liu@htu.cn; hnxxyk@126.com