

BCl分子 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的光谱性质*刘慧^{1)†} 邢伟¹⁾ 施德恒²⁾ 孙金锋²⁾ 朱遵略²⁾

1) (信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

2) (河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2013年12月10日收到; 2014年3月2日收到修改稿)

采用Davidson修正的内收缩多参考组态相互作用方法(MRCI+Q)及Dunning等的相关一致基aug-cc-pV6Z计算了BCl分子 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能曲线. 利用总能量外推公式, 将这3个态的总能量分别外推至完全基组极限. 对势能曲线进行核价相关修正及相对论修正计算, 得到了同时考虑这两种修正的外推势能曲线. 拟合势能曲线得到了3个态的主要光谱常数 T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e 和 D_e 等, 它们与已有的实验结果较为一致. 利用获得的势能曲线, 通过求解双原子分子核运动的径向Schrödinger方程, 找到了BCl分子 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的全部振动态, 并得到了相应的振动能级和惯性转动常数等分子常数. 还计算了 $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 的跃迁偶极矩、Franck-Condon因子, 预测了若干跃迁的辐射寿命.

关键词: 势能曲线, 光谱常数, 分子常数, 辐射寿命

PACS: 31.50.Df, 31.15.ae, 31.15.aj, 31.15.vn

DOI: 10.7498/aps.63.123102

1 引言

BCl分子是氯化硼团簇形成和分解过程重要的中间体. 自1924年Jevons^[1]研究BCl分子的发射谱以来, 其光谱性质受到普遍关注. 人们围绕BCl分子开展了一系列实验^[2-9]及理论^[10-18]研究.

实验方面, 1935年, Miescher^[2]首先通过BCl分子紫外光谱分析了 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁体系的振动结构. 1941年, Herzberg和Hushley^[3]也对BCl分子的紫外谱进行了观测, 确定了基态的若干振动和转动常数. 1982年, Maki等^[5]根据BCl分子的红外光谱获得了基态的一些光谱常数. 1983年, Endo等^[6]报道了BCl同位素分子的微波光谱, 并获得了若干分子常数. 1984年和1987年, Bredohl等^[7,8]先后观察了BCl分子 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁, 得到 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的一些光谱常数及若干分子常数. 1995年, Verma^[9]

研究了BCl分子的吸收谱, 确定了 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的平衡核间距及基态的离解能.

理论方面, 1977年, Bozhenko等^[10]首先对BCl分子进行光谱计算. 他们用自洽场(SCF)方法研究了其基态的平衡核间距. 1987年, Peterson和Woods^[11]、Müller-Plathe和Dierckson^[12]以及Pyykkö等^[13]分别使用不同的理论方法研究了BCl分子的光谱性质. 具体地, Peterson和Woods^[11]利用SCF和微扰论计算了BCl分子的势能曲线, 获得了BCl的几个光谱常数; Müller-Plathe和Dierckson^[12]采用四阶多体微扰方法计算了BCl分子基态的势能曲线, 得到了若干光谱常数; Pyykkö等^[13]运用Hartree-Fock方法计算了BCl分子的平衡核间距. 1994年, Schkgel和Harris^[14]应用G2理论优化了BCl分子的结构, 计算了其振动频率. 1999年, Bauschlicher和Ricca^[15]利用B3LYP优化BCl分子的结构和频率, 得到了BCl分子基态的 R_e 及 ω_e . 2000年, Irikura等^[16]

* 国家自然科学基金(批准号: 61077073)、河南省科技计划(批准号: 142300410201)和河南省教育厅科技计划重点项目(批准号: 14B140023)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liuhuixytc@126.com

采用运动方程耦合簇 (EOM-CCSD) 方法计算了 BCl 分子 17 个电子态的势能曲线. 对于 X, a 和 A 态, 他们给出了其 R_e , T_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 值. 2001 年, Baeck 和 Joo^[17] 同样利用 EOM-CCSD 方法研究了 BCl 分子 X, A, B, C, D, E 和 F 这 7 个单重激发态, 报道了它们的 R_e , T_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 等. 2002 年, Peterson 和 Dunning^[18] 研究了核相关效应对 BCl 等分子的能量及光谱常数的影响.

分析已有的理论结果^[10-18] 可以发现, 一方面, 对 $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 的理论研究非常有限, 仅集中于少数几个光谱常数, 且这些结果偏离实验值较大; 另一方面, 未见有 BCl ($a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$) 的分子常数、Franck-Condon 因子及跃迁辐射寿命的报道. 我们知道, 要从理论上获得分子的光谱参数如辐射强度、光谱跃迁概率等, 必须找到分子发光带系的 Franck-Condon 因子. 获得分子准确的势能曲线、光谱常数、Franck-Condon 因子及辐射寿命等常数在物理化学的分支领域有极为重要的应用, 这些促使我们开展了本文的研究工作.

本文采用 Davidson 修正^[19,20] 的内收缩多参考组态相互作用^[21,22] 方法 (MRCI+Q) 及 Dunning 等^[23-25] 的相关一致基 aug-cc-pV6Z (AV6Z) 于 0.10—1.06 nm 的核间距范围内对 BCl ($X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$) 分子的势能曲线进行计算, 并对势能曲线进行了相对论修正及核价相关效应修正, 同时利用总能量外推进行基组截断误差修正. 获得了 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 电子态主要的光谱常数 (T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e 和 D_e). 通过求解核运动的径向 Schrödinger 方程, 计算了这些电子态的全部振动态. 得到了与每一振动态相对应的 $G(v)$ 和 B_v 等分子常数. 利用 MRCI 波函数及势能曲线还计算了 $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 的跃迁偶极矩, Franck-Condon 因子及若干跃迁的辐射寿命等.

2 理论方法

在 MOLPRO2008.1 程序包^[26] 中我们选择 MRCI 理论方法计算 BCl ($X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$) 分子的势能曲线. 这是因为 MRCI 理论方法能够精确计算分子的相关能, 可以获得分子准确的势能曲线, 从而预测出准确的光谱常数及分子常数等^[27-30].

MOLPRO 只能使用 Abelian 点群. 在计算中, 用 C_{2v} 群替代 BCl 分子的对称性 $C_{\infty v}$. 其对应的不可约表示是 $a_1/b_1/b_2/a_2$. 这 4 种类型的轨道参与

CASSCF 及其后续的 MRCI 计算. 具体地, 在计算中我们将 8 个分子轨道放入活化空间, 这包括 4 个 a_1 , 2 个 b_1 和 2 个 b_2 轨道. 这些分子轨道对应于 B 原子的 2s2p 壳层电子和 Cl 原子的 3s3p 壳层电子. 其余电子则放入 6 个闭壳层轨道中 (4 个 a_1 , 1 个 b_1 和 1 个 b_2). 这样, 参与计算的分子轨道共 14 个, 分别为 $8a_1/3b_1/3b_2$.

计算中, B 和 Cl 原子使用了价态范围内最大的相关一致基 AV6Z. 势能曲线的计算是在 0.10—1.06 nm 范围内进行的. 计算步长一般取为 0.05 nm, 但在平衡位置附近, 为充分展示其势能曲线的特性, 计算步长取为 0.02 nm.

为修正基组截断误差, 本文将相关能外推扩展到总能量外推^[31,32],

$$\Delta E_{\text{total},\infty} = \frac{\Delta E_{\text{total},X+1}(X+1)^3 - \Delta E_{\text{total},X}X^3}{(X+1)^3 - X^3}, \quad (1)$$

其中, $\Delta E_{\text{total},\infty}$ 是外推至完全基组极限的总能量. $\Delta E_{\text{total},X}$ 和 $\Delta E_{\text{total},X+1}$ 分别是由 aug-cc-pVXZ 和 aug-cc-pV(X+1)Z 基组计算的总能量. 这里, 我们使用 aug-cc-pV5Z (表示为 AV5Z) 和 AV6Z 基组计算的势能值结合 (1) 式进行总能量外推, 得到外推的势能曲线 (表示为 56).

核价相关效应对 BCl 分子光谱性质的描述有重要影响^[18], 因此我们对势能曲线进行了核价相关修正计算. 这一修正是在全电子及相应的冻结核近似计算的基础上获得的 (记为 +CV). 计算中使用的基组是 cc-pCV5Z. 在三阶 Douglas-Kroll 近似下^[33,34] 使用 cc-pV5Z-DK 相对论收缩基进行相对论能量修正计算 (记为 +DK). 两种修正计算的范围及步长与价态范围内的势能曲线计算相同. 将外推的分子势能值加上相对论修正及核价相关效应修正, 得到同时考虑相对论修正和核价相关效应修正的外推势能曲线 (记为 56+CV+DK). 通过拟合这些势能曲线得到了 BCl 分子 $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的光谱常数.

通过求解核运动的径向 Schrödinger 方程, 找到了 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 的全部振动态. 还进一步计算了与每一振动态相对应的 G_v 和 B_v 等分子常数. 利用 MRCI+Q 波函数和势能曲线, 计算了 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 到 $X^1\Sigma^+$ 态的跃迁偶极矩 (TDM). 结合 3 个电子态的势能曲线和跃迁偶极矩, 还计算了 $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁的 Franck-Condon 因子及若干跃迁的辐射寿命等.

3 结果与讨论

3.1 基组和各种修正对光谱常数的影响

为了比较基组及各种修正对BCl分子的势能曲线和光谱常数的影响,在MRCI+Q理论水平,我们利用AV5Z和AV6Z基组及能量外推计算了

BCl分子 $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的势能曲线,拟合得到它们的光谱常数;在MRCI+Q/AV6Z和MRCI+Q/56理论水平下,分别计算了核价相关修正和相对论修正后3个电子态的 T_e , R_e 和 ω_e .限于篇幅,我们仅将 $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的计算结果连同MRCI+Q/AV5Z结果一并列入表1中.

表1 MRCI+Q理论水平各种修正对BCl分子 $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态光谱常数 T_e , R_e 和 ω_e 的影响

	$a^3\Pi$			$A^1\Pi$		
	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}
AV5Z	20860.32	0.16999	896.41	37139.35	0.16952	832.48
AV6Z	20839.79	0.16989	897.86	37128.53	0.16936	835.44
+CV	20053.97	0.16938	910.43	36727.99	0.16858	856.90
+DK	20902.56	0.16987	896.06	37177.25	0.16941	831.65
+CV+DK	20016.42	0.16937	908.70	36746.25	0.16862	853.65
56	20811.59	0.16976	899.82	37113.67	0.16913	839.47
+CV+DK	20024.87	0.16924	910.55	36751.69	0.16840	857.65
实验 ^[4]	20200	0.1698	911			
实验 ^[7]	—	—	—	36750.24	—	852.25

由表1可见,随着基组增大至基组极限, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的光谱常数 T_e 逐渐降低, R_e 逐渐变短, ω_e 则逐渐变大,且均趋近于测量结果^[4,7];核价相关修正对 $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的能量有较大影响,相对论修正的影响则较小.计算可知,在MRCI+Q/AV6Z水平,核价相关修正使 $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态平衡位置处的能量分别降低了785.82和400.54 cm^{-1} ,相对论修正则使它们的能量升高了62.77和48.72 cm^{-1} ;核价相关修正对2个电子态的 ω_e 影响比相对论修正大,两种修正对 R_e 的影响均较小.通过与实验结果^[4,7]比较发现,当总能量外推包含两种修正时,2个电子态的光谱常数(T_e , R_e 和 ω_e)整体与实验结果符合最好.可见,要获得小分子准确的光谱性质,核价相关效应和相对论效应的影响也必须考虑.因此,本文利用MRCI+Q/56+CV+DK理论水平,势能曲线进行后续的光谱常数和分子常数的计算.

和 $a^3\Pi$ 态的势阱较深,阱深分别为42611.07和22586.20 cm^{-1} .它们是稳定的电子态; $A^1\Pi$ 态的势能曲线有一个势阱和一个势垒.势阱较浅,位于0.16840 nm处,阱深约为7956.83 cm^{-1} .势垒位于0.24031 nm处,垒高约为1500.55 cm^{-1} .可以断定该位置上方较高能量处有一个 $^1\Pi$ 态存在,为避免交叉使 $A^1\Pi$ 态在此处形成势垒.

3.2 势能曲线与电子组态

图1绘出了MRCI+Q/56+CV+DK理论水平BCl分子 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能曲线.从图中可以看出,3个 Λ -S态的势能曲线均光滑且收敛于同一离解极限.仔细研究发现, $X^1\Sigma^+$

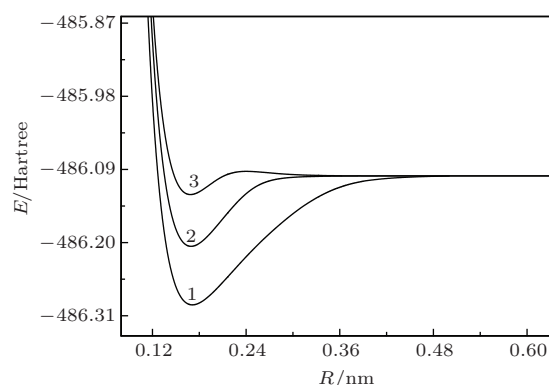


图1 BCl分子3个电子态的势能曲线(1, $X^1\Sigma^+$; 2, $a^3\Pi$; 3, $A^1\Pi$)

为了分析 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 电子态的结构特征,表2中列出了各个态在平衡位置附近的主要电子组态及权重.

表2 BCl分子 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 电子态在平衡位置处主要的电子组态构成

A-S态	平衡位置附近的电子组态	
$X^1\Sigma^+$	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha\beta}7\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{\alpha\beta}3\pi^08\sigma^0$ (0.8767)	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha\beta}7\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{\alpha\beta}3\pi^{\beta}8\sigma^{\beta}$ (0.0059)
	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha\beta}7\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha\beta}3\pi^{\beta}8\sigma^{\beta}$ (0.0059)	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha\beta}7\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{\alpha}3\pi^{\beta}8\sigma^0$ (0.0045)
	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha\beta}7\sigma^02\pi^{\alpha\beta}3\pi^08\sigma^{\alpha\beta}$ (0.0038)	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha\beta}7\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{\alpha\beta}3\pi^{\alpha\beta}8\sigma^0$ (0.0060)
$a^3\Pi$	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha\beta}7\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha\beta}3\pi^{\alpha}8\sigma^0$ (0.8996)	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^07\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha\beta}3\pi^{\alpha}8\sigma^{\alpha\beta}$ (0.0036)
	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha\beta}7\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{\alpha}3\pi^08\sigma^{\alpha\beta}$ (0.0034)	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha}7\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha\beta}3\pi^{\alpha\beta}8\sigma^0$ (0.0030)
$A^1\Pi$	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha\beta}7\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha\beta}3\pi^{\beta}8\sigma^0$ (0.8823)	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha}7\sigma^{\beta}2\pi^{\alpha\beta}3\pi^{\beta}8\sigma^{\alpha}$ (0.0041)
	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha}7\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha\beta}3\pi^{\beta}8\sigma^{\beta}$ (0.0041)	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha\beta}7\sigma^{\alpha}2\pi^{\beta}3\pi^{\alpha\beta}8\sigma^0$ (0.0033)
	$5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^07\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha\beta}3\pi^{\beta}8\sigma^{\alpha\beta}$ (0.0031)	

从表2可以看出, BCl的 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态均具有多组态特征. 显然, 本文选择的多参考组态相互作用方法完全可以准确描述分子电子态的这种性质. 由表2, BCl分子的基态应为 $X^1\Sigma^+$, 其特征电子组态构成应为 $1\sigma^{\alpha\beta}-4\sigma^{\alpha\beta}5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha\beta}7\sigma^{\alpha\beta}2\pi^{\alpha\beta}3\pi^{\alpha\beta}$, 其余的电子组态的权重都很小. $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的特征电子组态构成分别应为 $1\sigma^{\alpha\beta}-4\sigma^{\alpha\beta}5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha\beta}7\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha\beta}3\pi^{\alpha}$ 和 $1\sigma^{\alpha\beta}-4\sigma^{\alpha\beta}5\sigma^{\alpha\beta}6\sigma^{\alpha\beta}7\sigma^{\alpha}2\pi^{\alpha\beta}3\pi^{\beta}$, 都是由 $X^1\Sigma^+$ 的 7σ 轨道的一个电子激发到 3π 轨道形成的. 这2个电子态的其余电子组态的权重也都很小.

3.3 光谱常数

利用MRCI+Q/56+CV+DK理论水平下BCl分子 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能曲线, 拟合得到了它们的光谱常数. 我们将这些光谱常数列入表3. 由于Huber和Herzberg^[4]的光谱著作中已经归纳了1979年以前的实验结果, 因此, 表3只列出了1979年及以后的光谱实验结果^[4,5,7-9]及其他理论结果^[11-17].

从表3可以看出, 对于 $X^1\Sigma^+$ 态, 在已有的理论计算中^[11-17], Schlegel和Harris^[14]以及Irikura等^[16]的 R_e 与最近的实验结果^[9]较一致, 相对误差分别是0.12%和0.17%. Peterson和Woods^[11], Baeck和Joo^[17]以及Peterson和Dunning^[18]报道的 ω_e 与最近的实验结果^[9]较一致, 偏离分别是0.46%, 0.83%和0.64%. 本文的 R_e 和 ω_e 与最近的实验结果^[9]较一致, 误差分别为0.16%和0.57%. 与较近的实验结果^[7]相比, 本文的 ω_e , B_e 和 α_e 的

误差分别仅为0.45%, 0.73%和0.64%. 这些结果都是相当精确的.

对于 $a^3\Pi$ 态, 只有Irikura等^[16]报道了 T_e , R_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$, 其 R_e 值与实验结果^[4]一致. 然而 T_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 值与实验结果^[4]相差较远, 误差分别达到2.02%, 1.65%和1.75%. 本文的 T_e , R_e , ω_e 和 B_e 与实验结果^[4]符合较好, 相对误差分别只有0.87%, 0.33%, 0.05%和0.36%, 只有 $\omega_e x_e$ 值与实验结果^[4]偏离稍大.

对于 $A^1\Pi$ 态, Irikura等^[16]和Baeck等^[17]的计算结果明显偏离已有的实验结果^[4,7,9]. 例如, Irikura等^[16]的 T_e , B_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 与最近的实验结果^[7,9]的相对偏离分别为1.21%, 0.18%, 1.85%和10.92%. 而本文这些常数与最近的实验结果^[7,9]的误差分别为0, 0.30%, 0.63%和2.80%. 可见, 本文预测的光谱常数整体上优于已有的理论结果^[11-17]. 据此可以得出结论: 本文所采用的MRCI+Q/56+CV+DK理论方法是合适的, 得到的势能曲线是准确、可靠的. 这些势能曲线可以用于振动迭代及辐射寿命等计算.

3.4 分子常数

利用MRCI+Q/56+CV+DK理论水平下的势能曲线, 求解核运动的径向Schrödinger方程, 找到了BCl分子 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的全部振动态. 还计算了与每一振动态相对应的 G_v 和 B_v 等分子常数. 限于篇幅, 我们仅在表4中列出了 $J = 0$, $v \leq 14$ 时3个电子态的振动能级和惯性转动常数.

表3 MRCI+Q/56+CV+DK 理论水平 BCl 分子 $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的光谱常数与实验结果和其他理论结果的比较表

数据来源	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	D_e/eV
$X^1\Sigma^+$							
本文计算	0	0.17188	843.78	5.3304	0.6894	0.006721	5.3774
实验结果 [9]	0	0.1716	839	—	—	—	$< 4.03D_0$
实验结果 [7]	0	—	840.01	5.4264	0.6844	0.006764	
实验结果 [8]	0	—	—	—	0.6812		
实验结果 [5]	0	0.1715	840.295	5.4917	0.6843		
实验结果 [4]	0	0.1715	839.12	5.11	0.6838	0.00646	5.5519
理论计算 [11]	0	0.17221	842.9	5.39	0.6671		
理论计算 [12]	0	0.17409	808.41	5.206	0.6645	0.00674	
理论计算 [14]	0	0.17140	851	—	—	—	5.3316
理论计算 [13]	0	0.1720	849				
理论计算 [15]	0	0.1722	819	—	—	—	5.2683
理论计算 [16]	0	0.1713	864	5.6			
理论计算 [17]	0	0.1720	846	6.4			
理论计算 [18]	0	0.1751	844.34	—	—	—	5.3143
$a^3\Pi$							
本文计算	20024.87	0.16924	910.55	5.5415	0.6955	0.003763	2.8940
实验结果 [9]	—	0.1698					
实验结果 [4]	20200	0.1698	911	5.7	0.698	0.004	3.0691
理论计算 [16]	19800	0.1699	926	5.8			
$A^1\Pi$							
本文计算	36751.69	0.16840	857.65	12.548	0.7087	0.007595	0.7731
实验结果 [7]	36750.24	—	852.25	12.91	0.70792	0.01088	
实验结果 [4]	36750.92	0.1689	849.04	11.37	0.7054	0.00820	0.9957
实验结果 [9]	—	0.1689					
理论计算 [17]	37270	0.1697	835	9.2			
理论计算 [16]	37200	0.1692	868	11.5			

只有文献 [7, 8] 涉及 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的分子常数, 为了使表格简洁, 这里我们仅把数据较全的文献 [7] 的结果列入表 5 中以便于比较.

对于 $X^1\Sigma^+$ 态, 本文得到的 B_v 与文献 [7] 报道的结果一致. 例如 $v = 0, 3, 6, 8$ 时, 相对误差分别只有 0.75%, 0.77%, 0.81% 和 0.87%. 对于 $A^1\Pi$ 态, 本文得到的 B_v 与文献 [7] 报道的结果符合较好. 当 $v = 0, 4, 5, 7$ 时, 二者偏离分别只有 0.42%, 0.79%, 0.91% 和 1.23%. 对于 $a^3\Pi$ 态, 文献 [8] 只报道了 B_0 值为 0.69772 cm^{-1} , 本文 B_0 值与之相差也仅为 0.30%.

根据上述惯性转动常数的比较进一步证明, MRCI+Q/56+CV+DK 理论水平得到的 $X^1\Sigma^+$,

$a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能曲线是准确的.

3.5 跃迁偶极矩 TDM

根据 MRCI+Q 波函数和 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能曲线, 计算了 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 的跃迁偶极矩 TDM. 图 2 和图 3 分别绘出了平衡位置附近 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 的 TDM 随 R 的变化. $A^1\Pi$ 态的 TDM 随 R 迅速增长, 并迅速减小, 其 TDM 值较大, 介于 1.1—2.0 Debye (1 Debye = $3.33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$) 之间. $a^3\Pi$ 态的 TDM 随 R 增长缓慢增大后迅速减小, 其 TDM 值较小, 介于 0.00075—0.00300 Debye 之间.

表4 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的振动能级及惯性转动常数

v	$X^1\Sigma^+$		$a^3\Pi$		$A^1\Pi$	
	G_v/cm^{-1}	B_v/cm^{-1}	G_v/cm^{-1}	B_v/cm^{-1}	G_v/cm^{-1}	B_v/cm^{-1}
0	425.56	0.686101	454.38	0.699844	420.04	0.705302
1	1268.74	0.679418	1357.57	0.693684	1253.10	0.695823
2	2101.44	0.672779	2252.91	0.687514	2071.81	0.685857
3	2923.76	0.666201	3139.88	0.681335	2870.16	0.675281
4	3735.82	0.659696	4017.97	0.675137	3642.12	0.663892
5	4537.75	0.653251	4886.66	0.668918	4381.69	0.651385
6	5329.65	0.646863	5745.45	0.662684	5082.85	0.637327
7	6111.64	0.640532	6593.81	0.656425	5739.58	0.621073
8	6883.83	0.634258	7431.23	0.650130	6345.88	0.601545
9	7646.35	0.628032	8257.20	0.643791	6895.72	0.576627
10	8399.30	0.621850	9071.20	0.637404	7383.10	0.541517
11	9142.80	0.615733	9872.73	0.630957	7802.00	0.497489
12	9876.97	0.609695	10661.26	0.624433		
13	10601.93	0.603720	11436.29	0.617816		
14	11317.78	0.597789	12197.29	0.611085		

表5 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态惯性转动常数的实验值^[7] (单位为 cm^{-1})

v	$X^1\Sigma^+$	$A^1\Pi$	v	$X^1\Sigma^+$	$A^1\Pi$	v	$X^1\Sigma^+$	$A^1\Pi$
0	0.68099	0.70237	3	0.66105	0.67064	6	0.64165	0.63058
1	0.67433	0.69245	4	0.65454	0.65871	7	0.63521	0.61351
2	0.66766	—	5	0.64801	0.64554	8	0.62877	0.59263

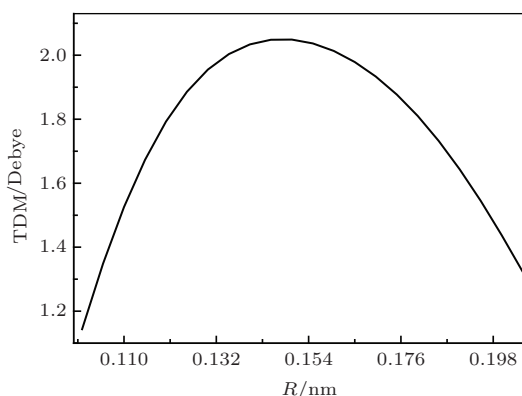


图2 BCl 分子平衡位置附近 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 的跃迁偶极矩曲线

3.6 Franck-Condon 因子

根据 $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态的势能曲线及跃迁偶极矩 TDM, 我们还计算了 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁的 Franck-Condon 因子, 表 6 列出了 $J=0$ 时的部分计算结果.

由这些 Franck-Condon 因子可以看出, 对于 $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 带系, (0, 0), (1, 1), (2, 2), (3, 2), (3, 3), (4, 3), (4, 4), (5, 3) 和 (5, 5) 带较强 (Franck-Condon 因子 > 0.1), 其余的较弱. 对于 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁, (0, 0), (1, 1), (2, 2), (3, 3), (3, 4), (4, 3), (4, 4), (4, 5), (5, 4), (5, 5), (6, 5) 和 (7, 5) 带较强, 其余较弱.

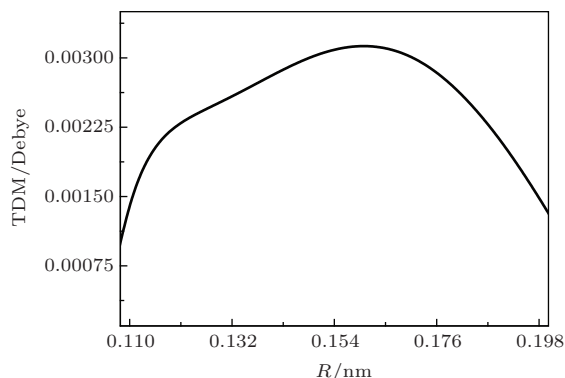


图3 BCl 分子平衡位置附近 $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 的跃迁偶极矩曲线

3.7 辐射寿命

给定振动能级 v' 的辐射寿命可表示为

$$\begin{aligned} \tau_{v'} &= \frac{1}{\sum_{v''} A_{v',v''}} \\ &= \frac{3h}{64\pi^4 \left(\sum_{v''} F_{v',v''} \Delta E_{v',v''}^3 \right) \cdot |a_0 \cdot e \cdot \text{TDM}|^2} \\ &= \frac{4.9355 \times 10^5}{\left(\sum_{v''} F_{v',v''} \Delta E_{v',v''}^3 \right) \cdot |\text{TDM}|^2}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中, TDM 是平均跃迁偶极矩, $F_{v',v''}$ 是 Franck-Condon 因子, $\Delta E_{v',v''}$ 是上下态之间的能级差, 其他符号均具有通常的物理含义. 根据 (2) 式, 将获得的 TDM 和 Franck-Condon 因子及振动能级用于

态-态跃迁的辐射寿命计算. 我们得到了 $A^1\Pi$ 和 $a^3\Pi$ 态到 $X^1\Sigma^+$ 态跃迁的辐射寿命. 限于篇幅, 表 7 只列出了 $v' \leq 4$ 的跃迁辐射寿命.

表 7 数据显示, 从 $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态到 $X^1\Sigma^+$ 态的跃迁辐射寿命均随着 v' 的增大而减小. $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁相对较弱, 其辐射寿命较长. 在 $v' = 0$ 时, 辐射寿命为 6.6667 ms. $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁相对较强, 其辐射寿命很短. 在 $v' = 0$ 时, 辐射寿命为 4.0768 ns. 由于未找到关于 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁辐射寿命的实验及其他理论结果, 因此无法将本文结果与其比较. 但是根据光谱常数和分子常数与实验结果符合很好, 可知计算所得势能曲线是准确的. 据此, 我们有理由相信, 利用这些势能曲线计算出的辐射寿命也是值得信赖的.

表 6 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁的 Frank-Condon 因子

跃迁	v'/v''	0	1	2	3	4	5
$a^3\Pi-X^1\Sigma^+$	0	0.9696	0.0302	0.0003	0	0	0
	1	0.0297	0.9065	0.0627	0.0011	0	0
	2	0	0.0608	0.8392	0.0966	0.0026	0
	3	0	0.0025	0.0926	0.7690	0.1307	0.0052
	4	0	0	0.0051	0.1244	0.6976	0.1638
	5	0	0	0	0.0052	0.1551	0.6219
	6	0	0	0	0.0001	0.0090	0.1847
	7	0	0	0	0	0	0.1425
$A^1\Pi-X^1\Sigma^+$	0	0.9459	0.0494	0.0044	0.0003	0	0
	1	0.0540	0.8594	0.0747	0.0108	0.0009	0.0001
	2	0	0.0908	0.8086	0.0808	0.0178	0.0017
	3	0	0.0001	0.1104	0.7908	0.0717	0.0250
	4	0	0.0002	0.0013	0.1117	0.7989	0.0515
	5	0	0	0.0005	0.0057	0.0925	0.8283
	6	0	0	0	0.0008	0.0169	0.0546
	7	0	0	0	0.0001	0.0005	0.0373

表 7 BCl 分子 $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 到 $X^1\Sigma^+$ 态跃迁的辐射寿命

跃迁	辐射寿命				
	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$
$a^3\Pi-X^1\Sigma^+$	6.6667 ^a	5.8049 ^a	5.0928 ^a	4.5032 ^a	4.0065 ^a
$A^1\Pi-X^1\Sigma^+$	4.0768 ^b	3.3808 ^b	3.1702 ^b	2.9751 ^b	2.8031 ^b

注: ^a 单位为 ms, ^b 单位为 ns.

4 结 论

本文采用 Davidson 修正的 MRCI 方法及相关一致基, 于 0.10—1.06 nm 的核间距范围内计算了 BCl ($X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$) 的势能曲线. 利用总能量外推公式, 得到外推的势能曲线. 对分子能量进行相对论修正及核价相关修正计算, 获得了同时考虑两种修正的外推势能曲线. 拟合势能曲线, 得到了 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的光谱常数 T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e 和 D_e . 计算结果与已有的实验结果符合较好. 通过求解核运动的径向 Schrödinger 方程, 找到了无转动 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的全部振动态. 针对每一振动态, 分别计算了与其对应的振动能级和惯性转动常数等分子常数, 这些数据均与已有的实验结果符合较好. 预测了这 3 个电子态的光谱常数和跃迁性质. 得到 $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 的跃迁偶极矩、Franck-Condon 因子及若干跃迁辐射寿命等, 它们可为进一步的实验研究提供有效的参考.

参考文献

- [1] Jevons W 1924 *Proc. R. Soc. A* **106** 174
- [2] Miescher E 1935 *Helv. Phys. Acta* **8** 279
- [3] Herzberg G, Hushley W 1941 *Can. J. Res.* **19** 127
- [4] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold) p74
- [5] Maki A G, Lovas F J, Suenram R D 1982 *J. Mol. Spectrosc.* **91** 424
- [6] Endo Y, Saito S, Hirota E 1983 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** 3410
- [7] Bredohl H, Dubois I, Houbrechts Y, Nzohabonayo P 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17** 209
- [8] Bredohl H, Dubois I, Mélen F 1987 *J. Mol. Spectrosc.* **121** 135
- [9] Verma R D 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **169** 295
- [10] Bozhenko K V, Charkin O P 1977 *Zh. Strukturnoi Khimii* **18** 219
- [11] Peterson K A, Woods R C 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 4409
- [12] Müller-Plathe F, Diercks G H F 1987 *Int. J. Quantum Chem.* **32** 595
- [13] Pyykkö P 1987 *Chem. Phys. Lett.* **134** 575
- [14] Schlegel H B, Harris S J 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 11178
- [15] Bauschlicher C W, Ricca A 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 4313
- [16] Irikura K K, Johnson R D, Hudgens J W 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 3800
- [17] Baeck K K, Joo Y 2001 *Chem. Phys. Lett.* **337** 190
- [18] Peterson K A, Dunning T H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10548
- [19] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [20] Richartz A, Buenker R J, Peyerimhoff S D 1978 *Chem. Phys.* **28** 305
- [21] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [22] Knowles P J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [23] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [24] Van Mourik T, Dunning T H 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **76** 205
- [25] De Jong W A, Harrison R J, Dixon D A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 48
- [26] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schütz M, Celani P, Korona T, Mitrushenkov A, Rauhut G, Adler T B, Amos R D, Bernhardsson A, Berning A, Cooper D L, Deegan M J O, Dobbyn A J, Eckert F, Goll E, Hampel C, Hetzer G, Hrenar T, Knizia G, Köppl C, Liu Y, Lloyd A W, Mata R A, May A J, McNicholas S J, Meyer W, Mura M E, Nicklass A, Palmieri P, Pflüger K, Pitzer R, Reiher M, Schumann U, Stoll H, Stone A J, Tarroni R, Thorsteinsson T, Wang M, Wolf A MOL-PRO, version 2008.1, a package of *ab initio* programs, <http://www.molpro.net> [2013. 12. 1]
- [27] Xing W, Liu H, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 043101 (in Chinese) [邢伟, 刘慧, 施德恒, 孙金峰, 朱遵略 2013 物理学报 **62** 043101]
- [28] Wang J M, Feng H Q, Sun J F, Shi D H, Li W T, Zhu Z L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 013105 (in Chinese) [王杰敏, 冯恒强, 孙金峰, 施德恒, 李文涛, 朱遵略 2013 物理学报 **62** 013105]
- [29] Li R, Lian K Y, Li Q N, Miao F J, Yan B, Jin M X 2012 *Chin. Phys. B* **21** 123102
- [30] Yan B, Liu L L, Wei C L, Guo J, Zhang Y J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 043101
- [31] Liu H, Xing W, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 203104 (in Chinese) [刘慧, 邢伟, 施德恒, 孙金峰, 朱遵略 2013 物理学报 **62** 203104]
- [32] Halkier A, Helgaker T, Jørgensen P, Klopper W, Koch H, Olsen J, Wilson A K 1998 *Chem. Phys. Lett.* **286** 243
- [33] Reiher M, Wolf A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2037
- [34] Wolf A, Reiher M, Hess B A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9215

Spectroscopic properties of BCl ($X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$) molecule*

Liu Hui^{1)†} Xing Wei¹⁾ Shi De-Heng²⁾ Sun Jin-Feng²⁾ Zhu Zun-Lüe²⁾

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

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

(Received 10 December 2013; revised manuscript received 2 March 2014)

Abstract

The $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ states of BCl molecule are studied using the highly accurate valence internally contracted multireference configuration interaction approach including the Davidson modification. The Dunning's correlation-consistent basis sets, aug-cc-pV6Z and aug-cc-pV5Z, are used in the study. To obtain more reliable results, the potential energy curves (PECs) of three electronic states are extrapolated to the complete basis set limit by the two-point total-energy extrapolation scheme. The effects of the core-valence correlation and relativistic corrections on the PECs are taken into account. By fitting these PECs, the spectroscopic parameters (T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e and D_e) of the $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ states of BCl are determined. These parameter values coincide with the experimental results. In addition, the whole vibrational states for $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ states at $J = 0$ (J is the rotational quantum number) are determined by numerically solving the radical Schrödinger equation of the nuclear motion of diatomic molecules. For each vibrational state, the vibrational level and inertial rotation constants are obtained, which are in excellent accordance with the experimental results. With the potential energy curves obtained at MRCI+Q/56+CV+DK level and the MRCI wave functions, the Franck-Condon factors, radiative lifetime of transition from $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ to the ground state are computed.

Keywords: potential energy curve, spectroscopic parameter, molecular constant, radiative lifetime

PACS: 31.50.Df, 31.15.ae, 31.15.aj, 31.15.vn

DOI: 10.7498/aps.63.123102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61077073), the Science and Technology Project of Henan Province, China (Grant No. 142300410201), and the Program for Science and Technology of the Educational Bureau of Henan Province, China (Grant No. 14B140023).

† Corresponding author. E-mail: liuhuixytc@126.com