

# 从头计算研究BP分子的势能曲线和光谱性质\*

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

1) (河南师范大学物理与电子工程学院, 新乡 453007)

2) (兴义民族师范学院物理与工程技术学院, 兴义 562400)

(2013年11月25日收到; 2014年1月1日收到修改稿)

利用高精度的量子化学从头计算MRCI+Q方法结合相关一致aug-cc-pVQZ基组计算了磷化硼分子 $X^3\Pi$ ,  $^3\Sigma^-$ ,  $^5\Pi$ 和 $^5\Sigma^-$ 态的势能曲线, 计算所得的电子态在大键长位置处收敛于同一个离解极限 $B(^2P_u)+P(^4S_u)$ . 为了得到更精确的结果, 计算中首次纳入了旋轨耦合(SOC)效应, 使得BP分子的4个 $\Lambda$ -S态分裂成为15个 $\Omega$ 态, 其中 $^3\Pi_{0+}$ 态被确定为基态. 此外, SOC效应还使两个三重态 $X^3\Pi$ 和 $^3\Sigma^-$ 分裂出的 $0^+$ 和 $1$ 态的势能曲线产生了避免交叉, 表明在当前的计算中考虑SOC效应是非常必要的. 利用LEVEL8.0程序对计算所得的 $\Lambda$ -S态和 $\Omega$ 态的势能曲线进行拟合, 得到了相应的光谱常数, 通过与其他理论和实验工作进行比较, 可知我们的结果更加精确、完整, 可以为实验和理论方面进一步研究BP分子的光谱性质提供可靠的参考.

**关键词:** BP分子, MRCI+Q, 势能曲线(PEC), 旋轨耦合(SOC)

**PACS:** 33.20.-t, 31.15.Ar, 33.20.Df

**DOI:** 10.7498/aps.63.073302

## 1 引言

磷化硼分子作为IIIA族-VA族分子, 有着许多独特的物理和化学性质, 例如, 磷化硼具有较好的透光性、内应力水平低、附着性好、热电转换性能差等特性, 因而在耐火半导体材料和固体物理中有着广泛的应用, 磷化硼同时也是一种新型红外光学材料, 在光学领域有着极高的使用价值<sup>[1,2]</sup>. 最早对BP分子进行研究的是Gingerich等<sup>[3]</sup>, 他们只对BP基态的离解能进行了实验测定. 后来, Boldyrev和Simons<sup>[4]</sup>利用从头计算在SCF/6-31G\*, MP2(fu11)/6-31G\*, MP2(fu11)/6-311+G\*级别确定了LiP, BeP, BP, NaP, MgP, AlP以及SiP分子几个价态的平衡核间距 $R_e$ 以及它们的振动常数 $\omega_e$ . 最近Gan等<sup>[5]</sup>在也进行了从头计算的研究方法CCSD(T)和FCI方法对BP分子进行了研究. 给出了 $^3\Pi$ 和 $^3\Sigma^-$ 态的平衡键长和离解

能. 随后Linguerrri等<sup>[6]</sup>在2008年研究了一系列含有硼和磷的小分子的电子态, 这些小分子包括BP,  $BP^+$ ,  $BP^-$ ,  $B_2P_2$ ,  $B_2P_2^-$ 以及 $B_2P_2^+$ . 他们利用从头算MRCI/AV6Z方法计算了BP分子基态以及几个低激发态的光谱常数.

从以上的工作可以看出, Boldyrev和Gan<sup>[4,5]</sup>等的计算工作是基于单组态方法和较小的基组, 对相关能和激发态的描述精度较差. Linguerrri等<sup>[6]</sup>的计算结果精度较高, 但是他们的研究仅仅局限在电子态的平衡位置的电子结构, 并没有给出离解能和离解极限等重要结果. 多参考组态相互作用(MRCI)方法是精确的研究电子结构的重要的方法, 目前主要用来计算一些小分子体系的电子结构, 并且已经有过很多的报道<sup>[7-9]</sup>. 本文的工作就是利用考虑了Davison修正的多参考组态相互作用方法MRCI+Q对BP分子在全空间的电子结构进行了研究. 通过计算得到了BP分子的四个 $\Lambda$ -S态, 这四个态分别是 $X^3\Pi$ ,  $^3\Sigma^-$ ,  $^5\Pi$ 和 $^5\Sigma^-$ , 它们对

\* 国家自然科学基金(批准号: 11274096)和河南省高校科技创新团队(批准号: 13IRTSTHN016)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yukun@htu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: yf-liu@htu.cn

应同一个离解极限  $B(^2P_u)+P(^4S_u)$ , 并且均为束缚态. 为了进一步提高计算精度, 在计算中还考虑了BP分子的自旋轨道耦合效应, 最终得到了从4个 $\Lambda$ -S态分裂出的15个 $\Omega$ 态. 通过 $\Omega$ 态的势能曲线可以发现相同对称性的电子态之间存在着避免交叉. 以计算的势能曲线为基础, 利用LEVEL8.0程序拟合得到了电子态的光谱常数. 这些光谱数据能够为实验和理论上进一步研究BP分子以及相关体系的电子结构和跃迁特性提供可靠的理论参考.

## 2 计算方法

本文中所有的能量计算都是利用具有高精度的量化程序包MOLPRO2008.1<sup>[10]</sup>完成的. 对于束缚态光谱常数的拟合求解则是利用LEVEL8.0程序<sup>[11]</sup>完成的.

为了得到BP分子在的势能曲线, 我们对BP分子进行了单点能计算, 选取硼和磷原子的全电子非收缩aug-cc-pVQZ基组作为计算所用的基组. 接下来确定对1.05—6.0 Å范围内的100个键长进行单点能计算. 计算单点能的过程中依次使用了Hartree-Fock(HF)方法, 全活性空间自洽场方法(CASSCF)<sup>[12,13]</sup>, 内收缩多参考态相互作用方法(MRCI)<sup>[14,15]</sup>. 其中Hartree-Fock (RHF)方法用来计算BP分子基态的单组态波函(HF波函). 利用全活性空间自洽场方法(CASSCF)<sup>[12,13]</sup>将HF波函优化为BP分子的多组态波函, 该过程中考虑了BP分子的静力学相关. 接下来利用内收缩多参考态相互作用方法(MRCI)<sup>[14,15]</sup>计算了BP分子的动力学相关能, 这一步计算是获取准确能量的关键. 计算中由于MRCI方法的大小一致性引起的误差由Davidson修正(+Q)来处理. 为了获得更为精确的结果, 计算中还考虑了标量相对论效应. 最后得到了BP分子的4个 $\Lambda$ -S态势能曲线.

由于MOLPRO程序只能使用阿贝尔点群来处理矩阵的对角化, 所以, 在当前中只能使用 $C_{2v}$ 群.  $C_{2v}$ 群包含四个不可约表示(A1, B1, B2, A2). 在计算过程中BP分子的9个轨道(5个 $a_1$ , 2个 $b_1$ 和2个 $b_2$ )被确定为活性空间, 它们对应硼原子的2s2p轨道和磷原子的3s3p4s轨道, 硼原子的外层电子2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>和磷原子的外层电子3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup>被放入活性空间中进行相关能的计算, 余下的12个电子被冻结处理.

以MRCI波函为基础, 利用态相互作用方法计

算了BP分子的自旋轨道耦合效应, 在计算过程中使用了全电子Breit-Pauli哈密顿算符<sup>[16]</sup>. 自旋轨道相互作用使得BP分子的4个 $\Lambda$ -S态产生了分裂, 得到了15个 $\Omega$ 态, 从而得到了 $\Omega$ 态的势能曲线.

基于计算的 $\Lambda$ -S态和 $\Omega$ 态的势能曲线, 利用LEVEL8.0程序求解径向的Schrödinger方程获得了束缚态的光谱常数, 包括离解能 $D_e$ 、平衡核间距 $R_e$ 、绝热激发能 $T_e$ 、谐性振动常数 $\omega_e$ 和非谐性振动常数 $\omega_e\chi_e$ 以及转动常数 $B_e$ . 同时为了说明 $\Lambda$ -S电子态的多组态性质, 还计算了各个电子态在平衡键长处电子组态以及权重.

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\Lambda$ -S 态的势能曲线和光谱常数

利用高精度的多参考组态相互作用方法(MRCI+Q)结合aug-cc-pVQZ基组对BP分子的电子结构进行了研究. 计算了对应离解极限 $B(^2P_u)+P(^4S_u)$ 的四个 $\Lambda$ -S电子态, 它们分别是 $X^3\Pi$ ,  $^5\Pi$ ,  $^3\Sigma^-$ 和 $^5\Sigma^-$ 态. 计算得到的四个电子态的势能曲线在图1中给出. 从图中可以看出, 这些态全部都是束缚态, 利用LEVEL8.0计算得到的相应的光谱常数列在了表1. 表1同时还给出了各个电子态在 $R_e$ 处主要的电子组态.

基态 $X^3\Pi$ 为一个深势井态, 我们预测的井深为3.37 eV, 与实验值3.56 eV<sup>[3]</sup>比较接近. 在平衡位置处主要的电子组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^\alpha 4\sigma^0 5\sigma^0 1\pi^{\alpha\beta} 2\pi^0$ . 通过与相关实验和理论值进行比较可以发现, 我们的结果与Linguerrri等计算结果<sup>[6]</sup>非常接近, 光谱常数 $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e\chi_e$ 以及 $B_e$ 的差别都很小, 分别是0.0056 Å, 6.7 cm<sup>-1</sup>, 0.36 cm<sup>-1</sup>, 0.002 cm<sup>-1</sup>. 相比之下, Boldyrev等<sup>[4]</sup>的计算结果与我们的结果差别较大, 这可能是由于计算使用的基组较小, 考虑了较少的相关能导致的. 所以在下面的讨论中我们将Boldyrev等<sup>[4]</sup>的结果作为定性参考.

对于第一激发态 $^3\Sigma^-$ , 其能量比基态高6987.19 cm<sup>-1</sup>, 其在平衡位置处主要的电子组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^0 5\sigma^0 1\pi^{\alpha\alpha} 2\pi^0$ 和 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^0 5\sigma^0 1\pi^\alpha 2\pi^\alpha$ , 表明了使用多组态方法的必要性<sup>[17]</sup>. 我们计算出的 $^3\Sigma^-$ 态的光谱常数依次为 $R_e = 1.9623$ ,  $\omega_e = 636.723$  cm<sup>-1</sup>,  $\omega_e\chi_e = 3.36300$  cm<sup>-1</sup>,  $B_e = 0.538774$  cm<sup>-1</sup>,  $D_e = 2.441$  eV与Linguerrri等<sup>[6]</sup>的计算结果符合得很好, 而离解能与Gan等<sup>[5]</sup>的结果非常接近. 从

图1还可以发现 $^3\Sigma^-$ 与基态的势能曲线在2.2 Å处存在交叉. 这个交叉点在考虑了SOC效应后会产生多个避免交叉点, 这一点将在 $\Omega$ 态部分详细讨论.

$^5\Pi$ 电子态是一个弱束缚态, 它的势井深度只有0.868 eV.  $R_e$ 处的电子组态为

$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0 1\pi^{\alpha\alpha} 2\pi^{\beta}$ . 通过简单计算可以发现, 计算得到的光谱常数同样与Boldyrev等<sup>[4]</sup>的结果偏差较大. 这个偏差产生的原因也与之前的原因相同. 并且通过简单计算可以发现, 这些数据的偏差与之前讨论的基态光谱常数的偏差相当.

表1 BP自由基的 $\Lambda$ -S态的光谱常数

$\Lambda$ -S态	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{Å}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e X_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$	$R_e$ 处电子组态/%
$X^3\Pi$	0	1.7539	934.689	6.05994	0.674706	3.373	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0 1\pi^{\alpha\beta\alpha} 2\pi^0$ (81.16) $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0 1\pi^{\alpha} 2\pi^{\alpha\beta}$ (1.45) $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0 1\pi^{\alpha\beta} 2\pi^{\alpha}$ (1.42) 3.56 <sup>a)</sup>
		1.718 <sup>b)</sup>	1148 <sup>b)</sup>				
		1.7595 <sup>c)</sup>				3.1 <sup>c)</sup>	
	0	1.7520 <sup>d)</sup>	941.39 <sup>d)</sup>	6.41 <sup>d)</sup>	0.6762 <sup>d)</sup>		
$^3\Sigma^-$	6987.19	1.9623	636.723	3.36300	0.538774	2.441	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^0 5\sigma^0 1\pi^{\alpha\alpha} 2\pi^0$ (81.01) $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^0 5\sigma^0 1\pi^{\alpha} 2\pi^{\alpha}$ (6.43) 2.41 <sup>c)</sup>
		1.943 <sup>b)</sup>	585 <sup>b)</sup>				
		1.9730 <sup>c)</sup>					
	7412 <sup>d)</sup>	1.9690 <sup>d)</sup>	633.75 <sup>d)</sup>	4.81 <sup>d)</sup>	0.5353 <sup>d)</sup>		
$^5\Pi$	19914.39	1.9845	583.026	7.9570	0.526891	0.868	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0 1\pi^{\alpha\alpha} 2\pi^{\beta}$ (87.09)
		1.972 <sup>b)</sup>	618 <sup>b)</sup>				
$^5\Sigma^-$	43707.27	1.8393	766.426	6.95549	0.614315	0.393	$1\sigma^2 2\sigma^{\alpha} 3\sigma^{\alpha} 4\sigma^0 5\sigma^0 1\pi^{\alpha\beta\alpha} 2\pi^{\beta}$ (87.13)
		2.101 <sup>b)</sup>	514 <sup>b)</sup>				

a) 参考文献 [3], b) 参考文献 [4], c) 参考文献 [5], d) 参考文献 [6].

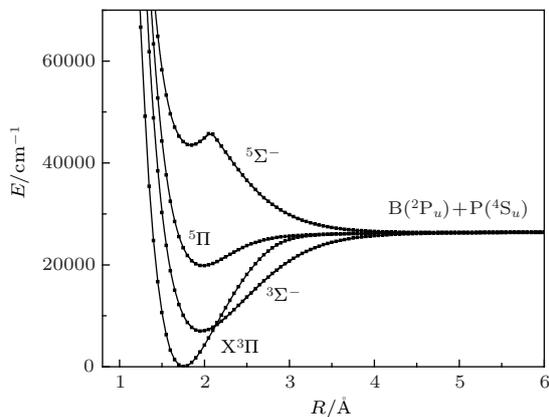


图1 BP自由基 $\Lambda$ -S态的势能曲线

从图1可以看出 $^5\Sigma^-$ 是四个电子态中能量最高的一个电子态, 预测的激发能为 $43707.27 \text{ cm}^{-1}$ . 在位于基态的平衡位置处存在一个很浅的势井, 深度只有0.39 eV, 只能包含三个振动能级在内. 另外,  $^5\Sigma^-$ 的势井的底部比它对应的离解极限要高出

$17333.22 \text{ cm}^{-1}$ , 这就表明 $^5\Sigma^-$ 态虽然有势井, 但是在实验上很难观测到. 我们的结果虽然和Boldyrev等的结果<sup>[4]</sup>差别较大, 但是足以表明 $^5\Sigma^-$ 态是存在势井的.

### 3.2 $\Omega$ 态的势能曲线和光谱常数

在考虑了自旋轨道耦合效应(SOC)以后, 原来的4个 $\Lambda$ -S态分裂成为15个 $\Omega$ 态, 这15个态包括3个 $\Omega = 0^-$ 态, 3个 $\Omega = 0^+$ 态, 5个 $\Omega = 1$ 态, 3个 $\Omega = 2$ 态以及1个 $\Omega = 3$ 态. 离解极限 $B(²Pᵤ)+P(⁴Sᵤ)$ 在考虑了旋轨耦合效应后分裂成为 $B(²P_{1/2})+P(⁴S_{3/2})$ 和 $B(²P_{3/2})+P(⁴S_{3/2})$ , 计算的15个 $\Omega$ 与这两个离解极限的关系在表2中给出. 从表中可以看到我们计算的B原子基态 $²P_{1/2}$ 与激发态 $²P_{3/2}$ 的能量差 $13.2 \text{ cm}^{-1}$ 与观测值 $15.87 \text{ cm}^{-1}$ 非常符合<sup>[18]</sup>. 对应15个 $\Omega$ 态的势能曲线在图2中给出.

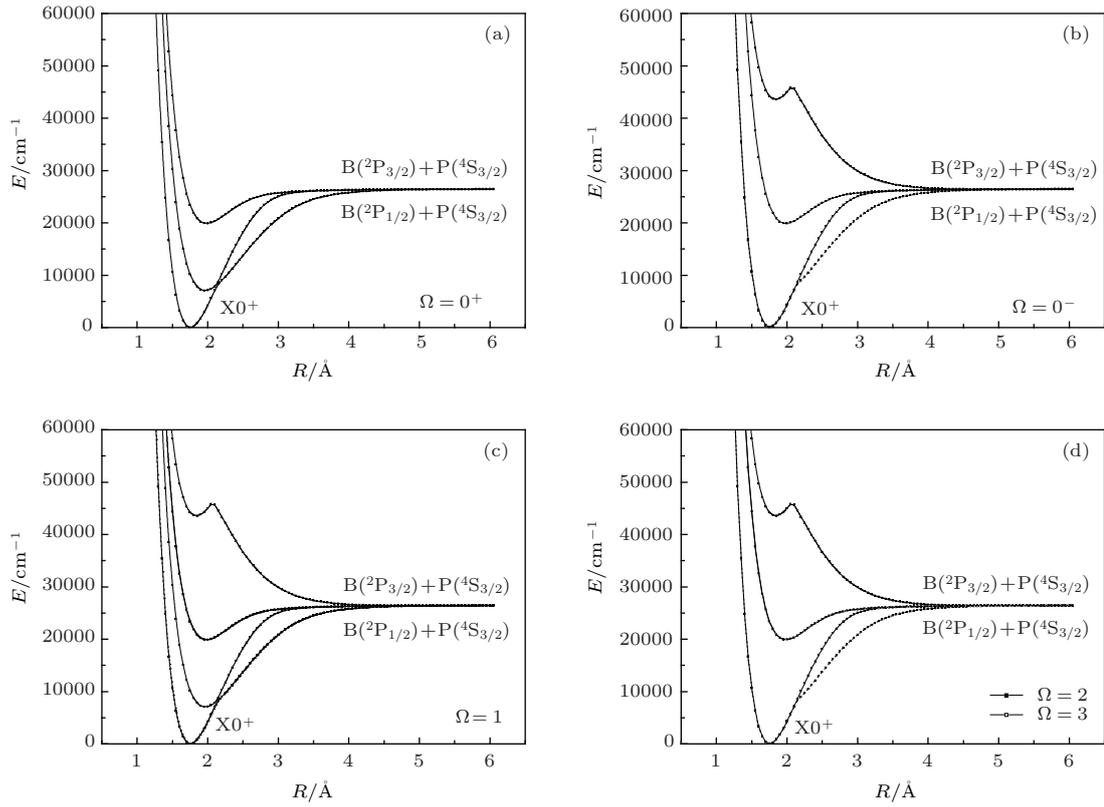


图2 BP自由基Ω态的势能曲线

表2 Ω态的离解极限

Ω态	原子态	能量	
		计算值	实验值 <sup>[18]</sup>
0 <sup>+</sup> ,0 <sup>-</sup> ,1,1,2	B(2P <sub>1/2</sub> )+P(4S <sub>3/2</sub> )	0	0
0 <sup>+</sup> ,0 <sup>+</sup> ,0 <sup>-</sup> ,0 <sup>-</sup> ,1,1,1,2,2,3	B(2P <sub>3/2</sub> )+P(4S <sub>3/2</sub> )	13.2	15.87

表3 BP自由基的Ω态的光谱常数

Ω态	T <sub>e</sub> /cm <sup>-1</sup>	R <sub>e</sub> /Å	ω <sub>e</sub> /cm <sup>-1</sup>	ω <sub>e</sub> χ <sub>e</sub> /cm <sup>-1</sup>	B <sub>e</sub> /cm <sup>-1</sup>	D <sub>e</sub> /eV	主要Λ-S态/%
X <sup>3</sup> Π <sub>0+</sub>	0	1.7538	934.800	6.11590	0.674727	3.381	X <sup>3</sup> Π(100)
<sup>3</sup> Π <sub>0-</sub>	0.22	1.7538	934.768	6.09235	0.674726	3.381	X <sup>3</sup> Π(100)
<sup>3</sup> Π <sub>1</sub>	75.71	1.7539	934.815	6.14949	0.674713	3.372	X <sup>3</sup> Π(100)
<sup>3</sup> Π <sub>2</sub>	151.87	1.7539	934.748	6.11151	0.674698	3.364	X <sup>3</sup> Π(100)
<sup>3</sup> Σ <sub>1-</sub>	7062.91	1.9630	642.760	9.17342	0.539617	2.448	<sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> (99.98), X <sup>3</sup> Π(0.02)
<sup>3</sup> Σ <sub>0+</sub>	7063.35	1.9627	641.658	8.40462	0.539620	2.448	<sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> (99.97), X <sup>3</sup> Π(0.03)
<sup>5</sup> Π <sub>1</sub> (I)	19865.53	1.9841	583.750	8.01803	0.527141	0.871	<sup>5</sup> Π(100)
<sup>5</sup> Π <sub>0-</sub>	19878.04	1.9843	583.412	7.98335	0.527015	0.869	<sup>5</sup> Π(100)
<sup>5</sup> Π <sub>0+</sub>	19878.26	1.9843	583.395	7.99214	0.527011	0.879	<sup>5</sup> Π(100)
<sup>5</sup> Π <sub>1</sub> (II)	19890.76	1.9845	583.049	7.95240	0.526893	0.870	<sup>5</sup> Π(100)
<sup>5</sup> Π <sub>2</sub>	19903.05	1.9848	582.689	7.92478	0.526766	0.868	<sup>5</sup> Π(100)
<sup>5</sup> Π <sub>3</sub>	19915.78	1.9850	582.302	7.88159	0.52663	0.865	<sup>5</sup> Π(100)
<sup>5</sup> Σ <sub>0-</sub>	43565.03	1.8401	765.604	5.96950	0.613699	0.371	<sup>5</sup> Σ <sup>-</sup> (100)
<sup>5</sup> Σ <sub>1-</sub>	43565.05	1.8401	765.613	5.97363	0.613698	0.372	<sup>5</sup> Σ <sup>-</sup> (100)
<sup>5</sup> Σ <sub>2-</sub>	43565.05	1.8401	765.308	5.14684	0.612921	0.372	<sup>5</sup> Σ <sup>-</sup> (100)

$^3\Pi$ 态在考虑旋轨耦合之后可以分裂成4个 $\Omega$ 电子态, 分别是 $^3\Pi_{0+}$ ,  $^3\Pi_{0-}$ ,  $^3\Pi_1$ 以及 $^3\Pi_2$ , 其中 $^3\Pi_{0+}$ 的能量最低, 即为基态. 由于自旋轨道相互作用在计算过程中被视为微扰, 所以 $^3\Pi$ 分裂出的四个 $\Omega$ 电子态的能量差别很小,  $^3\Pi_{0+}$ - $^3\Pi_{0-}$ ,  $^3\Pi_{0-}$ - $^3\Pi_1$ 以及 $^3\Pi_1$ - $^3\Pi_2$ 的能量间隔分别为 $0.22\text{ cm}^{-1}$ ,  $75.49\text{ cm}^{-1}$ 和 $76.16\text{ cm}^{-1}$ . 对于基态 $^3\Pi_{0+}$ , 离解能比 $X^3\Pi$ 态只多了 $0.01\text{ eV}$ , 比较二者的光谱常数, 可以发现非常接近, 这就表明在平衡位置处旋轨耦合对基态的影响并不大. 然而在 $R = 2.2\text{ \AA}$ 处, 基态的势能曲线存在一个不光滑的点, 相应的势能曲线与 $^3\Pi$ 态的势能曲线形状在该点之后也变得不同. 这是由于相同对称性( $\Omega = 0^+$ )的电子态的避免交叉规则引起的势能曲线的避免交叉. 具体的讲就是因为 $^3\Sigma^-$ 分裂出的 $0^+$ 与 $^3\Pi$ 分裂出的 $0^+$ 避免交叉. 同理,  $^3\Pi_1$ 与 $^3\Sigma_1^-$ 也存在避免交叉. 对于 $^3\Pi_{0-}$ 和 $^3\Pi_2$ 态而言, 因为没有与它们发生避免交叉的电子态, 所以它们的势能曲线的形状仍然与 $X^3\Pi$ 相同.

SOC效应使 $^5\Pi$ 态分裂成为6个 $\Omega$ 态, 它们的能量从低到高的排列顺序为 $^5\Pi_1(\text{I})$ ,  $^5\Pi_{0-}$ ,  $^5\Pi_{0+}$ ,  $^5\Pi_1(\text{II})$ ,  $^5\Pi_2$ ,  $^5\Pi_3$ . 我们计算的这些 $\Omega$ 态的能量差为 $12.51\text{ cm}^{-1}$ ( $^5\Pi_1(\text{I})$ - $^5\Pi_{0-}$ ),  $0.22\text{ cm}^{-1}$ ( $^5\Pi_{0-}$ - $^5\Pi_{0+}$ ),  $12.5\text{ cm}^{-1}$ ( $^5\Pi_{0+}$ - $^5\Pi_1(\text{II})$ ),  $16.29\text{ cm}^{-1}$ ( $^5\Pi_1(\text{II})$ - $^5\Pi_2$ ),  $12.73\text{ cm}^{-1}$ ( $^5\Pi_2$ - $^5\Pi_3$ ). 这六个态的光谱常数与 $^5\Pi$ 非常接近, 而对于离解能 $D_e$ ,  $^5\Pi_1(\text{I})$ 和 $^5\Pi_1(\text{II})$ 的离解能稍大一点.  $^5\Sigma^-$ 态分裂出了三个电子态, 即 $^5\Sigma_2^-$ ,  $^5\Sigma_1^-$ 和 $^5\Sigma_0^-$ , 由于没有避免交叉点的出现, 所以它们的势能曲线与 $^5\Sigma^-$ 的势能曲线也很相似, 光谱常数也非常接近.

## 4 结 论

利用高精度的量子化学从头计算MRCI+Q方法研究了BP分子的四个 $\Lambda$ -S态, 它们对应同一个离解极限, 这四个态均为束缚态. 两个三重态为深势井态, 而另外两个五重态为弱束缚态, 其中 $^5\Sigma^-$ 态的势井只能容纳3个振动能级, 并且势井底部高于离解极限 $17333.22\text{ cm}^{-1}$ , 表明这个态在实验上很难被观测到. 旋轨耦合效应使得4个 $\Lambda$ -S态分裂成为15个 $\Omega$ 态,  $^3\Pi_{0+}$ 被确定为基态. 对于BP分子的旋轨耦合效应是首次考虑, 它给BP分子带来的最大的影响在于两个三重电子态分裂出的 $0^+$ 和

1态的避免交叉. 使得势能曲线的形状发生了很明显的变化. 这种变化对分子的振动能级会有很大的影响, 所以我们认为考虑BP分子的旋轨耦合效应是很必要的. 对于这些计算得到的束缚态, 我们同时还给出了相应的光谱常数, 可以作为精确的预测结果, 能够为进一步研究BP以及具有相关结构的分子体系的光谱性质提供可靠的理论参考.

## 参考文献

- [1] Zhang G F 1995 *Infrared Technology* **5** 23 (in Chinese) [张贵锋 1995 红外技术 **5** 23]
- [2] Min X M, Cai K F, Nan C W 1998 *Chinese Journal of Computation Physics* **15** 445 (in Chinese) [闵新民, 蔡克峰, 南策文 1998 计算物理 **15** 445]
- [3] Gingerich K A 1972 *The Journal of Chemical Physics* **56** 4239
- [4] Boldyrev A I, Simons J 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 6149
- [5] Gan Z T, Grant D J, Harrison R J, Dixon D A 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 124311
- [6] Lingerri R, Komaha N, Oswald R, Mitrushchenkov A, Rosmus P 2008 *Chem. Phys.* **346** 1
- [7] 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]
- [8] Li R, Lian K Y, Li Q N, Miao F J, Yan B, Jin M X 2012 *Chin. Phys. B* **21** 123102
- [9] Li R, Wei C L, Sun Q X, Sun E P, Jin M X, Xu H F, Yan B 2013 *Chin. Phys. B* **22** 123103
- [10] MOLPRO, a package of ab initio programs Version 2008.1, Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schü tz M, Celani P, Korona T, Rauhut G, Amos R D, Bernhardsson A <http://www.molpro.net>
- [11] 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
- [12] Werner H-J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [13] Knowles P J, Werner H-J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [14] Werner H-J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [15] Knowles P J, Werner H-J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [16] Berning A, Schweizer M, Werner H-J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823
- [17] Yu K, Zhang X M, Liu Y F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 063301 (in Chinese) [于坤, 张晓美, 刘玉芳 2013 物理学报 **62** 063301]
- [18] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels* (Washington, DC: National Bureau of Standards)

# Ab initio calculation of the potential energy curves and spectroscopic properties of BP molecule\*

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

1) (College of Physics & Electronic Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

2) (College of Physics & Engineering, Xingyi Normal University for Nationalities, Xingyi 562400, China)

( Received 25 November 2013; revised manuscript received 1 January 2014 )

## Abstract

A high-precision quantum chemistry ab initio multi-reference configuration interaction method with aug-cc-pVQZ basis sets has been used to calculate the four states of BP molecule. The four  $\Lambda$ -S states are  $X^3\Pi$ ,  $^3\Sigma^-$ ,  $^5\Pi$  and  $^5\Sigma^-$ , which are correlated to the lowest dissociation limit of  $B(^2P_u)+P(^4S_u)$ . Analysis of the electronic structures of  $\Lambda$ -S states shows that the  $\Lambda$ -S electronic states are essentially multi-configurational. We take the spin-orbit interaction into account for the first time so far as we know, which makes the four  $\Lambda$ -S states split into fifteen  $\Omega$  states.  $^3\Pi_{0+}$  state is confirmed to be the ground  $\Omega$  state. The SOC effect is essential for the BP molecule, which leads to the avoided crossings for  $0^+$  and 1 states from  $X^3\Pi$  and  $^3\Sigma^-$ . Based on the PECs of  $\Lambda$ -S and  $\Omega$  states, the accurate spectroscopic constants are obtained by solving the radial Schrödinger equation. The spectroscopic results may be conducive to further research on BP molecule in experiment and theory.

**Keywords:** BP molecule, MRCI+Q, potential energy curve (PEC), spin-orbit coupling (SOC)

**PACS:** 33.20.-t, 31.15.Ar, 33.20.Df

**DOI:** 10.7498/aps.63.073302

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274096), and the University Science and Technology Innovation Team Support Project of Henan Province, China (Grant no. 13IRTSTHN016).

† Corresponding author. E-mail: [yukun@htu.cn](mailto:yukun@htu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [yf-liu@htu.cn](mailto:yf-liu@htu.cn)