

B_2C (1A_1) 和 BC_2 ($^1A'$) 的结构与解析势能函数*

刘玉芳 韩晓琴 吕广申 孙金锋

(河南师范大学物理系, 新乡 453007)

(2006 年 7 月 16 日收到, 2007 年 3 月 14 日收到修改稿)

采用单双取代的二次组态相互作用方法, 分别选用 6-311++ + α (d,p) 和 6-311(α df, α pd) 基组, 对 B_2C 和 BC_2 分子的结构进行了优化, 得到这两个分子的基态结构为 C_{2v} 和 C_s , 基态电子状态为 1A_1 和 $^1A'$, 同时还得到了它们的平衡几何结构、离解能、谐振频率和力常数. 在此计算的基础上, 运用多体展式理论方法推导出 B_2C 和 BC_2 分子的解析势能函数, 其等值势能面图准确再现了 B_2C 和 BC_2 分子的结构特征及势阱深度. 由此讨论了 $B + BC \rightarrow B_2C$, $B + CC \rightarrow BC_2$ 分子反应的势能面特征.

关键词: 碳化硼, Murrell-Sorbie 函数, 谐振频率, 势能函数

PACC: 3120, 3130, 3520D, 3520G

1. 引言

碳化硼以其优异的性能成为超硬材料家族中的重要成员. 碳化硼与一般填隙型化合物不同, 硼与碳同为非金属元素且原子半径相近, 以共价键相结合. 正因为这种特殊的结合方式使得碳化硼具有许多优良性能^[1,2], 如密度小、熔点高、硬度大, 而且在高温下抗拉强度大, 具有很高的热中子吸引能力和优越的抗化学腐蚀能力, 碳化硼的这些性能引起了人们极大的兴趣. 因此, 有必要对生成 B_2C 和 BC_2 分子的反应体系进行反应动力学研究, 而动力学研究的基础在于解析势能函数.

1994 年 Martin 和 Taylor^[3] 采用单双(三)取代耦合簇理论 (CCSD(T)) 方法对 B_2C 分子进行计算, 得到了其多种可能构型及电子状态, 并且研究了该分子的基态结构、离解能和谐振频率, 从能量的角度确定 1A_1 态为基态电子状态, 但没有进行力常数和势能函数的研究. 1993 年 Martin 等^[4] 在 CASSCF/cc-PVDZ, CCSD(T)/TZ2P, CCSD(T)/cc-PVDZ 水平上优化预测了 BC_2 分子的多种构型、谐振频率等. 1996 年 Presilla-Marquez 等^[5] 在实验的基础上观察了 BC_2 分子的构型及光谱常数, 并且确定其基态结构不是 C_{2v} 构型而是 C_s 构型. 1998 年文献 [6] 研究了 BC 和

BC_2 分子及其离子的电子吸收光谱. 目前对这一体系势能函数的研究作者尚未见报道.

本文在 Gaussian 03 程序下, 应用单双取代的二次组态相互作用 (QCISD) 方法, 分别在 6-311++ + α (d,p) 和 6-311(α df, α pd) 基组水平上对 B_2C 和 BC_2 分子的平衡几何结构、离解能、谐振频率、力常数等进行了计算, 推导出 B_2C 和 BC_2 分子的多体展式势能函数, 并根据势能函数讨论了它们的势能面特征.

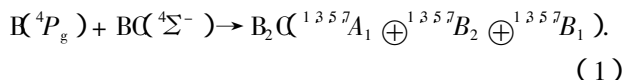
2. 基态 B_2C 和 BC_2 分子的电子状态与离解极限

2.1. 基态 B_2C 分子的电子状态与离解极限

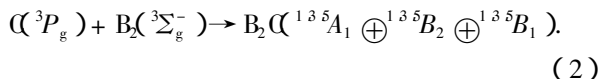
若 B 原子为基态 2P_u , BC 分子为基态 $X^4\Sigma^-$, 则组合 $^2P_u + ^4\Sigma^-$ 只能得到三重与五重态, 而 B_2C 分子的基态为单重态. 若 B 原子为激发态 4P_g , 则 4P_g 可分解为 C_{2v} 不可约表示的直和为 $^4P_g = ^4A_2 \oplus ^4B_1 \oplus ^4B_2$, 设 BC 分子处于基态 ($X^4\Sigma^-$), 这时 $^4\Sigma^-$ 分解为 C_{2v} 的不可约表示为 4A_2 , 则 $B(^4P_g)$ 原子和 $BC(^4\Sigma^-)$ 分子的直积约化为 $^4\Sigma^- \otimes ^4P_g = ^4A_2 \otimes (^4A_2 \oplus ^4B_1 \oplus ^4B_2) = ^{1,3,5}A_1 \oplus ^{1,3,5}B_2 \oplus ^{1,3,5}B_1$. 因此, 由激发态的 B 原

* 国家自然科学基金 (批准号: 10574039) 教育部科学技术研究重点项目 (批准号: 206084) 河南省高等学校杰出科研人才创新工程 (批准号: 2006KYCX002) 和河南省教育厅自然科学基金 (批准号: 200510476004) 资助的课题.

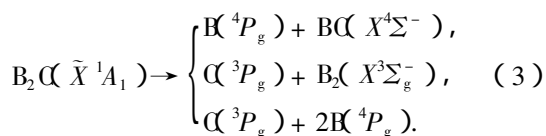
子和基态的 BC 分子生成 B_2C 分子的电子状态有 $1^3 5^7 A_1, 1^3 5^7 B_2, 1^3 5^7 B_1$ 这个反应过程可表述为



同理,基态的 (^3P_g) 原子和基态的 $B_2(^3\Sigma_g^-)$ 分子生成 B_2C 分子的反应过程可表述为



从头计算表明 B_2C 分子的基态为 1A_1 , 比较(1)和(2)式得到 B_2C 分子的基态也为 1A_1 . 所以,由微观过程的可逆性原理^[8]可得基态 B_2C 分子的可能离解极限为



由上述离解极限容易求得基态 B_2C 分子的离解能表达式为

$$D_e(B_2C) = E_e(^3P_g) + 2E_e(^4P_g) - E_e(B_2C(\tilde{X}^1 A_1)). \quad (4)$$

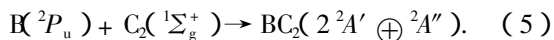
通过计算得到 $D_e(B_2C) = 16.77$ eV.

2.2. 基态 BC_2 分子的电子状态与离解极限

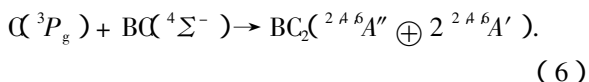
B 原子的基态为 2P_u , 当生成 C_s 构型的 BC_2 分子时,其对称性进一步降低,即 2P_u 分解为 C_s 不可约表示的直和为 $^2P_u = 2^2 A' \oplus ^2 A''$, 设 C_2 分子处于基态 $(X^1 \Sigma_g^+)$, 则两者直积可表达为

$$^1 \Sigma_g^+ \oplus ^2 P_u = ^1 A' \otimes (2^2 A' \oplus ^2 A'') = 2^2 A' \oplus ^2 A''.$$

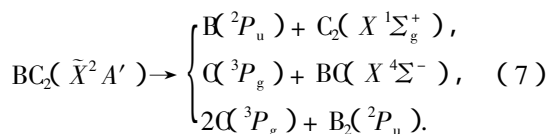
因此,由基态的 B 原子和基态的 C_2 分子生成 BC_2 分子的电子状态有 $^2 A', ^2 A''$. 这个反应过程可表述为



同理,基态的 (^3P_g) 原子和基态的 $BC(^4 \Sigma^-)$ 分子生成 BC_2 分子的反应过程可表述为



从头计算表明 BC_2 分子的基态为 $^2 A'$, 比较(5)和(6)式得到 BC_2 分子的基态也为 $^2 A'$. 所以,由微观过程的可逆性原理^[8]可得基态 BC_2 分子的可能离解极限为



由上述离解极限容易求得基态 BC_2 分子的离解能表达式为

$$D_e(BC_2) = 2E_e(^3P_g) + E_e(^2P_u) - E_e(BC_2(\tilde{X}^2 A')). \quad (8)$$

通过计算得到 $D_e(BC_2) = 11.7325$ eV.

3. B_2C 和 BC_2 分子的结构参数、谐振频率和力常数

结构与性质是多体项展式解析势能函数的基础. 本文采用 Gaussian 03 程序,用 QCISD 方法,在 6-311++(d,p) 和 6-311G(df,pd) 基组水平上,分别对 B_2C 和 BC_2 分子的键长 R 、键角 β 、离解能 D_e 、力常数 f 、谐振频率 ω (对称伸缩振动频率 $\omega_1(a_1)$ 、弯曲振动频率 $\omega_2(b_2)$ 、反对称伸缩振动频率

表 1 B_2C 分子的结构参数、谐振频率和力常数

参 量	计 算 值
R_{BC} (本文) / nm	0.14159
R_{BC} (文献 3) / nm	0.14140
β_{BCB} (°)	68.44
D_e / eV	16.77
$\omega_1(a_1)$ / cm^{-1}	799.8(663.0)
$\omega_2(b_2)$ / cm^{-1}	1240.0(1259.0)
$\omega_3(a_1)$ / cm^{-1}	1433.5(1424.0)
$f_{11}/a.u.$	0.3766
$f_{22}/a.u.$	0.3766
$f_{12}/a.u.$	-0.02902
$f_{13}/a.u.$	0.00017
$f_{23}/a.u.$	0.00017
$f_{33}/a.u.$	0.16924

表 2 BC_2 分子的结构参数、谐振频率和力常数

参 量	计 算 值
R_{BC} (本文) / nm	0.14520
R_{BC} (文献 4) / nm	0.14537
R_{CC} (本文) / nm	0.12803
R_{CC} (文献 4) / nm	0.12801
β_{BCB} (°)	71.38°
D_e / eV	11.7325
$\omega_1(a_1)$ / cm^{-1}	296.4699
$\omega_2(b_2)$ / cm^{-1}	1221.5291(1194.0)
$\omega_3(a_1)$ / cm^{-1}	1765.5852
$f_{11}/a.u.$	0.22024
$f_{22}/a.u.$	0.71032
$f_{12}/a.u.$	-0.00699
$f_{13}/a.u.$	0.0977
$f_{23}/a.u.$	-0.04903
$f_{33}/a.u.$	0.08038

$\omega_3(a_1)$ 等进行了计算, 所得结果列于表 1、表 2, 表中谐振频率计算值后括号中的数值取自文献 [3, 4]. 从结构优化可知, B_2C 分子具有 C_{2v} 构型, 而 BC_2 分子则具有 C_s 三角形构型, 其基态分别是 \tilde{X}^1A_1 , \tilde{X}^2A' . 同时还优化出 BC_2 分子的亚稳态结构 $B-C-C$ ($C_{\infty v}$), 其键长为 $R_{BC} = 0.1449 \text{ nm}$, $R_{CC} = 0.2839 \text{ nm}$, 能量约为 -8.412 eV , 比基态高 3.320 eV .

4. BC , B_2 和 C_2 分子的结构、光谱数据、力常数及解析势能函数

本文采用 QCISD/6-311++G(df, pd) 方法, 对 BC 分子进行计算. 几何优化完成后, 在优化的基础上对分子进行频率计算, 并对基态进行了单点能计算. BC 分子的基态计算结果为 $^4\Sigma^-$, 与文献 [9]—

致. 计算的结构常数与文献 [10] 符合很好. 计算结果如下: 平衡核间距为 0.14913 nm , 谐振频率为 1160.1 cm^{-1} , 离解能为 4.168 eV . 文献 [10] 的测量值如下: 平衡核间距为 0.14911 nm , 谐振频率为 1172.6 cm^{-1} , 离解能为 102.0 kcal/mol (4.434 eV). 采用最小二乘法, 将计算得到的不同核间距的势能值拟合为如下的 Murrell-Sorbie (M-S) 势能函数形式^[11]:

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (9)$$

式中 $\rho = R - R_e$, 其中 R, R_e 分别为双原子分子的核间距和平衡间距, D_e 为离解能, a_1, a_2, a_3 为拟合参数. BC 分子的计算结果、文献 [10] 的实验值和文献 [12] 的计算值以及文献 [11] 中 B_2, C_2 分子的计算值均列于表 3 中.

表 3 基态 B_2, C_2 和 BC 分子的 M-S 势能函数参数

	R_e/nm	D_e/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	基电子态	数据来源
B_2 计算值	0.15900	3.085	35.780	277.40	748.0	$X^3\Sigma_g^-$	文献 [11]
C_2 计算值	0.12430	6.325	50.260	663.00	3787	$X^1\Sigma_g^+$	文献 [11]
BC 计算值	0.14913	4.168	28.320	69.087	597.09	$X^4\Sigma^-$	本文
BC 计算值	0.1488	4.158	27.450	40.9	567.0		文献 [12]
BC 实验值	0.14911	4.434	—	—	—		文献 [10]

图 1 所示为 $BC(^4\Sigma^-)$ 分子拟合势能函数的曲线. 从图 1 可以看出, 拟合势能函数正确表达了 BC 分子势能随核间距的变化趋势. 由 M-S 势能函数参

数与力常数的关系以及力常数 f_2, f_3 和 f_4 与光谱数据的关系^[11], 求得 BC, B_2 和 C_2 分子的光谱数据和力常数, 计算结果列于表 4 中.

表 4 基态 B_2, C_2 和 BC 分子的力常数与光谱常数

	B_e/cm^{-1}	$f_2/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-4}$	a_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	ω_e/cm^{-1}
B_2	1.19461	358.062	-18039.8	640478	0.0136	9.21279	1051.3
C_2	1.79332	1214.47	-77628.5	3657050	0.0172	13.2416	1854.71
BC	1.30192	442.707	-24854.5	1114120	0.0157	9.90589	1160.1
BC 计算值 ^[12]	—	467.8	-25294.0	1135050	0.0157	9.06	1166.6
BC 实验值 ^[10]	—	—	—	—	0.0173	10.3	1172.6

5. 基态 B_2C 和 BC_2 分子的多体项展式解析势能函数

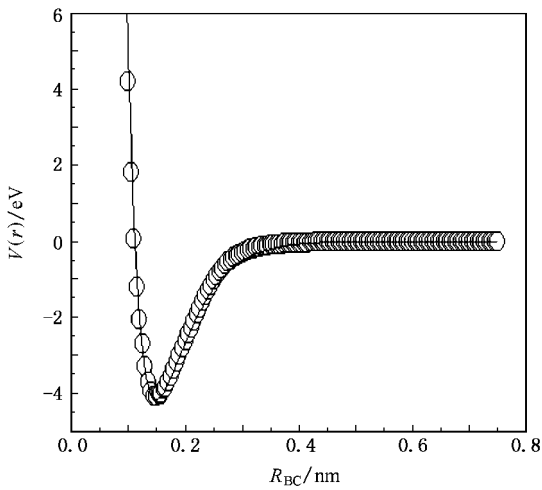
三原子体系的势能函数是研究分子反应动力学的基础, 它是三维空间的一个超曲面. Gaussian 03 中直接计算出基态 $B_2C(^4\Sigma^-)$ 分子属于 C_{2v} 构型, 而基态 $BC_2(^2A')$ 分子属于 C_s 构型.

5.1. 基态 B_2C 分子的多体项展式解析势能函数

对于 B_2C 分子, 设基态原子能量为零, 满足 (3) 式离解极限的多体项展式为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_B^{(1)} + V_{BC}^{(2)}(R_1) + V_{BC}^{(2)}(R_2) + V_{BB}^{(2)}(R_3) + V_{B_2C}^{(3)}(R_1, R_2, R_3). \quad (10)$$

这里 R_1, R_2 为 B 和 C 两原子间的核间距 ($R_1 = R_2 =$

图 1 $BC(4\Sigma^-)$ 分子势能曲线

R_{BC} , R_3 为两个 B 原子间的核间距 ($R_3 = R_{BB}$); 单
体项 $V_B^{(1)}$ 为 $B(4P_g)$ 原子相对于基态原子的能量,
其值为 3.4794 eV, 两体项 $V_{BC}^{(2)}(R_1)$, $V_{BC}^{(2)}(R_2)$,
 $V_{BB}^{(2)}(R_3)$ 为 $BC(X^4\Sigma^-)$ 分子、 $B_2(X^3\Sigma_g^-)$ 分子的势能
函数, 势能函数参数见表 3; 三体项 $V_{B_2C}^{(3)}(R_1, R_2,$
 $R_3)$ 为 $B_2C(\tilde{X}^1A_1)$ 分子的势能函数, 其形式^[11]为

$$V_{B_2C}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (11)$$

式中 P 为对称内坐标 S_i 的多项式, T 为量程函数.

P, T 形式为

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3 + C_5 S_3^2 + C_6 S_1 S_3 + C_7 S_1^2, \quad (12)$$

$$T = [1 - \tanh(\lambda_1 S_1/2)][1 - \tanh(\lambda_3 S_3/2)]. \quad (13)$$

基态 B_2C 分子的平衡构型为 C_{2v} , 为了方便地研
究势能函数, 根据势能面的结构特征, 采用优化内坐
标. 取 B_2C 分子的两个平衡键长为参考结构, 平衡时
B 原子和 C 原子间的核间距 $R_{BC} = R_1^0 = R_2^0 = 0.14159$
nm, B 和 B 原子间的核间距 $R_{BB} = R_3^0 = 0.15926$ nm, 故
内坐标 ρ_i 经下列变换成为优化内坐标 S_i :

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix},$$

式中 $\rho_i = R_i - R_i^0$ ($i = 1, 2, 3$), S_2 对 R_1, R_2 的交换
是反对称的, 但 R_1 和 R_2 交换后分子是相同的, 为
了满足这一物理意义, S_2 只能含偶次项. (12) 式中

有 7 个线性系数 $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7$ 和两个
非线性系数 λ_1, λ_3 . 对势能面进行非线性优化, 可以
确定出两个非线性系数 λ_1, λ_3 , 而 7 个线性系数由 7
个已知条件确定. 依据表 1 和表 3 所列的平衡结构
参数、离解能和力常数等条件, 可以确定出解析势能
函数(12)式的参数. 结果见表 5.

表 5 B_2C 分子势能函数的三体项参数

三体项参数	计算值
C_1	-5.5306
C_2	1.4388
C_3	-1.0854
C_4	-3.3760
C_5	-11.8737
C_6	-0.7245
C_7	-2.8426
λ_1	0.8
λ_2	1.2

表 6 BC_2 分子势能函数的三体项参数

三体项参数	计算值
C_1	2.1322
C_2	-6.4337
C_3	5.8516
C_4	-17.4706
C_5	-7.5934
C_6	14.3969
C_7	85.766
C_8	5.337
C_9	-98.2195
C_{10}	24.3492
λ_1	0.8
λ_3	1.2

为了直观地分析势能函数的物理意义, 展示
 B_2C 分子的结构与对称性以及形成机理, 由表 5 数
据绘出了基态 B_2C 分子的伸缩振动势能图和旋转
势能图, 如图 2—图 4 所示.

图 2 是固定 $\beta_{BCB} = 68.44^\circ$ 时, 对势能函数(10)式
绘制的势能等值线图, 正确复现了 B—C 键对称伸
缩振动的等值势能图. 在平衡点 $R_{BC} = 0.14159$ nm
处, 准确证实了 B_2C 分子的离解能为 16.77 eV 及
 C_{2v} 的结构特征, 与 B_2C 分子的优化结果一致. 在两

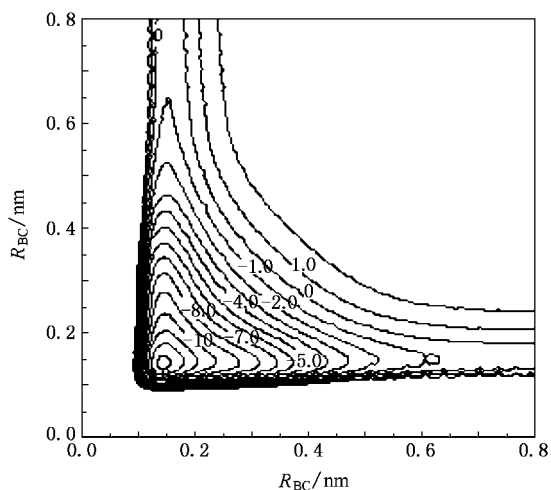


图2 $B_2C(\tilde{X}^1A_1)$ 分子伸缩振动的势能图 等值线的间隔为 1 eV

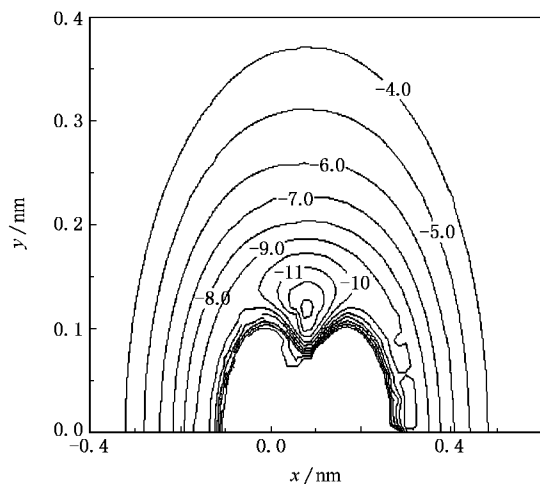


图4 C 原子绕 B—B ($R_{BB} = 0.15926$ nm) 键旋转的势能图 等值线的间隔为 1 eV

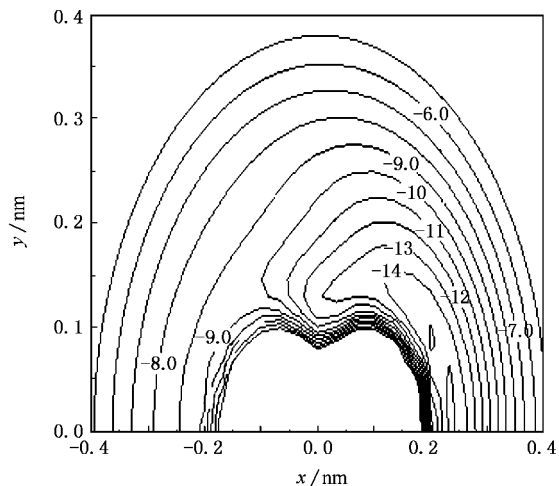


图3 B 原子绕 B—C ($R_{BC} = 0.14159$ nm) 键旋转的势能图 等值线的间隔为 1 eV

个等价的通道上 $B + BC \rightarrow B_2C$ 没有鞍点存在, 而存在一个较深的势阱, 容易生成 B—C—B 络合物分子, $B_2C(\tilde{X}^1A_1)$ 分子是一个较稳定的分子, 并且在反应过程中不存在明显的势垒, 是一个很容易进行的无阈能反应。

图3、图4分别为固定 B—C 键和 B—B 键在 x 轴上, 使 B 原子绕 B—C 键旋转和 C 原子绕 B—B 键旋转的等值势能图, 都显示出了基态 B_2C 分子的 C_{2v} 对称性, 在 $\beta_{BCB} = 68.44^\circ$, $R_{BC} = 0.14159$ nm 处, 出现一势阱 (16.77 eV)。从图3可以看出, B 原子是从 B—C 键偏 C 原子方向靠近 BC 分子时可生成稳定的 B_2C 分子。图4清楚地表明, C 原子是从与 B—B 键垂直的方向靠近 B_2 分子时可生成较稳定的 B_2C

分子。基态 B_2C 分子的这三种等值势能图是从不同角度检验势能面是否符合三原子分子几何构型的标度^[13,14]。结果表明, B_2C 分子的势能函数解析式准确地再现了它的结构特征和分子反应动力学特性。

5.2. 基态 BC_2 分子的多体项展式解析势能函数

对于 BC_2 分子, 设基态原子能量为零, 满足(7)式离解极限的多体项展式为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{BC(1)}^{(2)}(R_1) + V_{C(1)C(2)}^{(2)}(R_2) + V_{BC(2)}^{(2)}(R_3) + V_{BC_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3). \quad (14)$$

这里 R_1, R_2, R_3 分别为 B 原子与 C(1) 原子、C(1) 原子与 C(2) 原子、B 原子与 C(2) 原子之间的核间距 ($R_1 = R_{BC(1)}, R_2 = R_{C(1)C(2)}, R_3 = R_{BC(2)}$); $V_{BC(1)}^{(2)}(R_1), V_{C(1)C(2)}^{(2)}(R_2), V_{BC(2)}^{(2)}(R_3)$ 为两体项 $BC(X^1\Sigma^-)$ 分子、 $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的势能函数, 势能函数参数见表3; $V_{BC_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 为三体项 $BC_2(\tilde{X}^2A')$ 的势能函数, 其形式^[11]为

$$V_{BC_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (15)$$

式中 P 为对称内坐标 S_i 的多项式, T 为量程函数, P, T 的形式为

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2 + C_4 \left(S_1^2 + \frac{1}{4} S_1^4 \right) + C_5 S_1 S_2 + C_6 S_2^2 + C_7 S_3^2 + C_8 S_1 (S_2^2 + S_3^2) + C_9 S_2 S_3^2 + C_{10} S_3^4, \quad (16)$$

$$T = [1 - \tanh(\lambda_1 S_1/2)] [1 - \tanh(\lambda_2 S_2/2)]. \quad (17)$$

$BC_2(\tilde{X}^2A')$ 分子的平衡构型为 C_s , 为了方便地研究势能函数, 根据势能面的结构特征, 采用优化内坐标. 取 BC_2 分子的两个平衡键长为参考结构, $R_1^0 = 0.1452 \text{ nm}$, $R_2^0 = R_3^0 = 0.1440 \text{ nm}$, 故内坐标 ρ_i 经下列变换成为优化内坐标 S_i :

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix},$$

式中 $\rho_i = R_i - R_i^0$ ($i = 1, 2, 3$). (16) 式中有 10 个线性系数 $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10}$ 和两个非线性系数 λ_1, λ_2 . 用势能面进行非线性优化, 可以确定出两个非线性系数 λ_1, λ_2 , 而 10 个线性系数由 10 个已知条件确定. 依据表 2 和表 3 所列的平衡结构参数、离解能和力常数等条件, 可以确定出解析势能函数(16)式的参数, 结果见表 6.

为了直观地分析势能函数的物理意义, 展示 BC_2 分子的结构与对称性以及该分子形成的离解机理, 由表 6 数据绘出了基态 BC_2 分子的伸缩振动势能图和旋转势能图, 如图 5—图 8 所示.

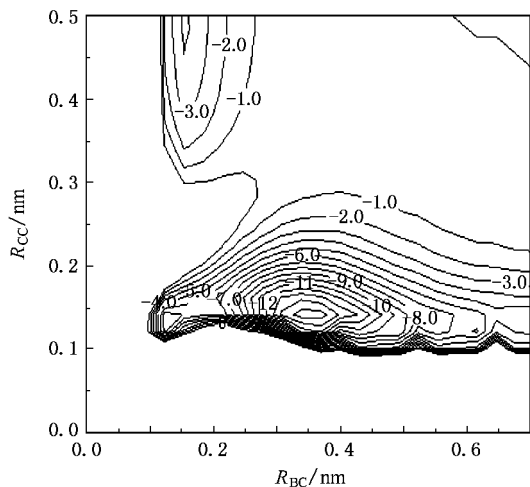


图 5 $BC_2(\tilde{X}^2A')$ 分子伸缩振动的势能图, 等值线的间隔为 1 eV

图 5 是固定 $\beta_{CCB} = 71.38^\circ$ 时, 用势能函数(14)式绘制的等值势能图, 正确复现了 $B-\alpha(1)$ 和 $\alpha(1)-\alpha(2)$ 键对称伸缩振动的等值势能图. 从图 5 可明显看到 BC_2 分子的 C_s 结构特征, 且存在两个极小点. 第一个极小点是基态, 对应于点 $R_{BC} = 0.14520 \text{ nm}$, $R_{CC} = 0.12803 \text{ nm}$, 能量为 -11.7325 eV ; 第二个极小点是亚稳态结构 $B-C-\alpha(C_{\infty v})$, 对应于点 $R_{BC} = 0.1449 \text{ nm}$, $R_{CC} = 0.2839 \text{ nm}$, 能量约为 -8.412 eV .

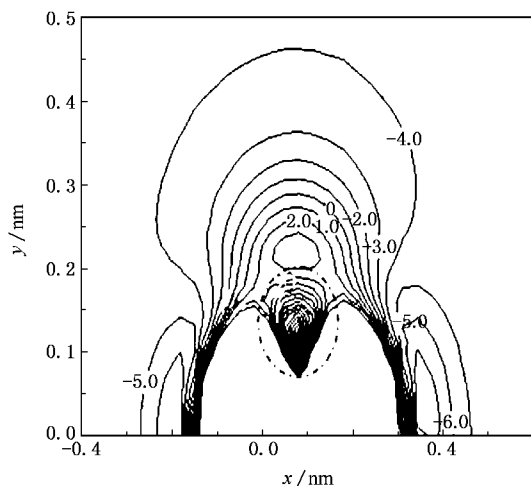


图 6 $\alpha(2)$ 原子绕 $B-\alpha(1)$ ($R_{BC(1)} = 0.14159 \text{ nm}$) 键旋转的势能图, 等值线的间隔为 1 eV

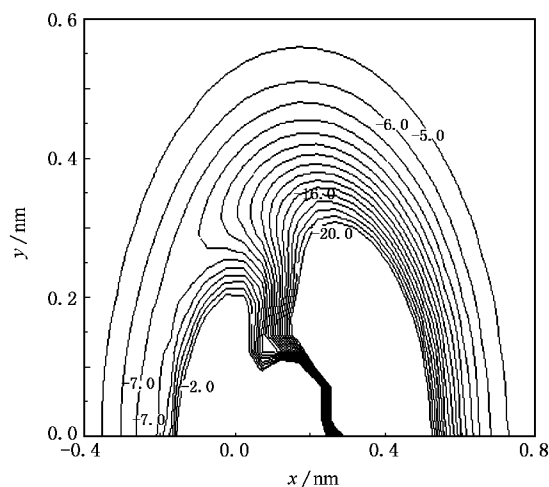


图 7 $\alpha(1)$ 原子绕 $B-\alpha(2)$ ($R_{BC(2)} = 0.160 \text{ nm}$) 键旋转的势能图, 等值线的间隔为 1 eV

两个极小点之间存在一鞍点. 当 $\alpha(2)$ 原子从 $BC(1)$ 分子中 $\alpha(1)$ 原子侧面靠近时, 直接生成 $B-C-C$ (C_s 络合物); 当 $\alpha(2)$ 原子从 $BC(1)$ 分子中 B 原子侧面靠近时存在一个阈能, 形成 $C-B-\alpha(C_{\infty v})$ 中间态, C 原子需获得 3.3205 eV 的能量通过内迁移而形成 $B-C-\alpha(C_s)$ 络合物. 而在 $C + BC \rightarrow BC_2$ 反应通道上不存在势垒, 可以预测这种反应不存在阈能. 此结论尚须进一步的动力学证明.

图 6、图 7 是分别为固定 $B-\alpha(1)$ 键和 $B-\alpha(2)$ 键在 x 轴上, 使 $\alpha(2)$ 原子绕 $B-\alpha(1)$ 键旋转和 $\alpha(1)$ 原子绕 $B-\alpha(2)$ 键旋转的等值势能图. 图 6 显示出当 $\alpha(2)$ 原子转到键角 $\beta_{CCB} = 71.38^\circ$ 的中心线, 且 R_{BC}

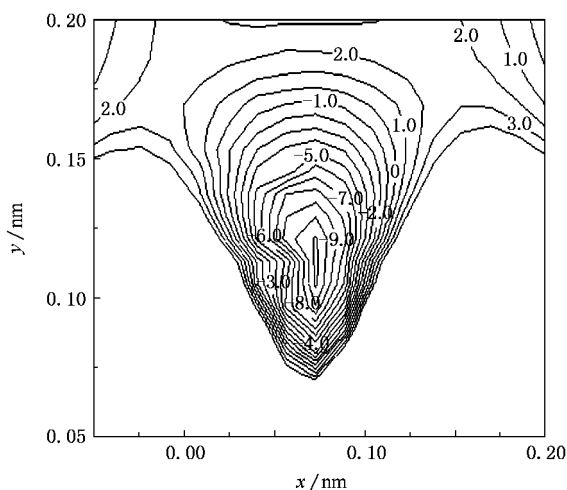


图8 图6虚线所示区域的放大图

$= 0.1452 \text{ nm}$ 时, 分子能量最低为 11.7325 eV , 从图8 (图6的局部放大) 清晰可见该势阱. 在 $R_{\text{BC}} = 0.1449 \text{ nm}$, $R_{\text{CC}} = 0.2839 \text{ nm}$ 处存在一亚稳态 $\text{B}-\text{C}-\text{C}$ ($C_{\infty v}$), 能量约为 -8.412 eV . 图7显示出当 $\alpha(1)$ 原子转到键角 $\beta_{\text{CCB}} = 71.376^\circ$ 的中心线, 且 $R_{\text{BC}} = 0.1452 \text{ nm}$ 时, 分子能量最低为 11.732 eV . 基态 BC_2 分子的这三种等值势能图是从不同角度检验势能面是否符

合三原子分子几何构型的标度^[13,45]. 结果表明, 得到 BC_2 分子的势能函数解析式准确地再现了它的结构特征和分子反应动力学特性.

6. 结 论

本文采用 QCISD/6-311++ (d, p) 方法对 BC ($^4\Sigma^-$) 分子进行了理论计算, 得到了它的微观几何结构、力学性质和光谱数据. 结果表明: BC 分子的平衡核间距为 0.14913 nm , 谐振频率为 1160.1 cm^{-1} , 离解能 D_e 为 4.168 eV , 研究得到了它的 M-S 势能函数. 采用 QCISD 方法, 在 6-311++ (d, p) 和 6-311 (d, p) 基组下分别对 B_2 (\tilde{X}^1A_1) 和 BC_2 (\tilde{X}^2A') 分子进行了理论计算, 得到它们的微观几何结构、力学和光谱性质. 理论结果与实验值符合很好, 频率结果也与实验值接近. 在正确离解极限的前提下, 采用多项展式方法得到了基态 B_2C 和 BC_2 分子的解析势能函数. 这两个函数的三种不同类型的等值势能图均正确地再现了这两个体系的结构特点和能量变化信息, 并给出一些动力学信息. 由此可以说明所求得的势能函数的合理性.

[1] Niu J, Rao B K, Jena P 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 132
 [2] Tang G H, Zhang X H, Chen C Q 1994 *Mater. Rev.* **4** 15 (in Chinese) 唐国宏、张兴华、陈昌麒 1994 材料导报 **4** 15
 [3] Martin J M L, Taylor P R 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 9002
 [4] Martin J M L, Taylor P R, Yustein J T, Burkholder T R 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 12
 [5] Presilla-Marquez J D, Larson C W, Carrick P G, Rittby C M L 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 3398
 [6] Wyss M, Grutter M, Maier J P 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 9106
 [7] Dupuis M, Liu B 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 2902
 [8] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Beijing: Science Press) [in Chinese] 朱正和 1996 原子与分子反应静力学 (北京: 科学出版社)
 [9] Hirsch G, Buenker R J 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 6004

[10] Tzeli D, Mavridis A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 1175
 [11] 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)
 [12] Geng Z D, Zhang Y S, Fan X W 2006 *Chin. Phys. Lett.* **15** 1257
 [13] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese) 阎世英 2006 物理学报 **55** 3408
 [14] Sun J F, Wang J M, Shi D H, Zhang J C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4490 (in Chinese) 孙金锋、王杰敏、施德恒、张计才 2006 物理学报 **55** 4490
 [15] Wang H Y, Gao T, Yi Y G, Zhu Z H 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2215 (in Chinese) 王红艳、高涛、易有根、朱正和 1999 物理学报 **48** 2215



The structure and potential energy function of B_2 (1A_1) and BC_2 ($^2A'$)^{*}

Liu Yu-Fang Han Xiao-Qin Lü Guang-Shen Sun Jin-Feng

(Department of Physics , Henan Normal University , Xinxiang 453007 , China)

(Received 16 July 2006 ; revised manuscript received 14 March 2007)

Abstract

Quadratic configuration interaction method including single and double substitutions has been used to optimize the possible ground-state structures of B_2C and BC_2 molecules with the 6-311++ (ζ d , f) and 6-311(ζ df , pd) basis set . The results show that the ground state of B_2C molecule is of C_{2v} symmetry and of 1A_1 state , the ground state of BC_2 molecule is of C_s symmetry and of $^2A'$ state . And the equilibrium geometry , dissociation energy , harmonic frequency and force constant have been calculated . The potential energy functions of B_2C and BC_2 have been derived from the many-body expansion theory . The potential energy functions describe correctly the configurations and the dissociation energies of the two ground-state molecules . Molecular reaction kinetics of $B + BC \rightarrow B_2C$ and $B + CC \rightarrow BC_2$ based on the potential energy functions is discussed briefly .

Keywords : boron carbide , Murrell-Sorbie function , harmonic frequencies , potential energy function

PACC : 3120 , 3130 , 3520D , 3520G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574039) , the Key Program of Science and Technology Research of Ministry of Education , China (Grant No. 206084) , the Innovation Talants Program of Institution of Higher Education of Henan Province , China (Grant No. 2006KYCX002) and the Natural Science Foundation of the Education Bureau of Henan Province , China (Grant No. 200510476004) .