

BH 分子基态和激发态解析势能函数和光谱性质^{*}

王新强 杨传路[†] 苏 涛 王美山

(鲁东大学物理与电子工程学院,烟台 264025)

(2008 年 11 月 20 日收到,2009 年 1 月 5 日收到修改稿)

运用多参考组态相互作用的方法和 Dunning's 相关调和基函数并含扩散基的大基组 aug-cc-pV5Z 获得了 BH 分子基态($X^1\Sigma^+$)和 6 个电子激发态($a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $B^1\Sigma^+$, $b^3\Sigma^+$, $b^3\Sigma^-$, $C^1\Delta$)的势能曲线.利用 Murrell-Sorbie 函数(MS)和最小二乘法拟合得到解析势能函数,拟合误差很小,表明所得到的解析势能函数能够很好地再现 BH 分子中原子间的相互作用情况.利用得到的解析势能函数计算出的光谱常数与实验值符合很好,进一步确认了所得解析势能函数的可靠性和准确性.用 MS 函数拟合出了准确度高的 $B^1\Sigma^+$ 态双势阱势能曲线解析表达式,拓展了 MS 函数的应用范围.

关键词:势能曲线,解析势能函数,多参考组态相互作用方法,光谱常数

PACC:3120A,3420,3150

1. 引 言

第三主族元素氢化物具有独特的结构和物理化学性质,它们在工业和科技方面的应用越来越显著,一直以来都是人们关注的焦点.众所周知,元素硼是元素周期表中化学性质最令人感兴趣的元素之一^[1],富含硼的材料在工程和生产中有着重要的应用,例如:爆炸、材料精炼与提纯、高弹纤维混合物、化学性质稳定的绝缘体以及火箭推进剂等方面都涉及到它们.1931 年,硼氢化物的光谱被 Lochter-Holtgreven 等^[2]研究报告,揭开了人们研究它的序幕.作为硼氢化物中最简单的分子,BH 是构成复杂硼化物和材料的基础,它的结构和光谱性质一直以来都是人们研究的重要课题,它的基态和各激发态的理论工作也被陆续报道.2001 年,Ishida 等^[3]运用 SAC-CI (symmetry-adapted-cluster configuration-interaction)^[4-6]方法对 BH 的基态和多个低电子激发态进行计算,得到的部分光谱数据与实验值一致.但是 Ishida 等工作的重点在于对计算方法的阐述,BH 各电子态的势能曲线和势能函数并没有被报道.2005 年,谢安东等^[7]利用 SAC 的 GSUM (group sum of operators)模块和优选基组 cc-pVTZ 对 BH 分子的基态($X^1\Sigma^+$)进行单点能扫描计算,利用 SAC-CI 的

GSUM 模块和相同基组,对第一激发态($A^1\Pi$)和第二激发态($B^1\Sigma^+$)进行单点能扫描计算,得到它们的分子势能函数和光谱常数.基态和第一激发态的光谱常数与实验值符合良好,但是 $B^1\Sigma^+$ 态的光谱常数与实验结果相比还存在一定的差异.2006 年,朱遵略等^[8]用相同的方法,采用基组 cc-pVDZ 对基态($X^1\Sigma^+$)和两个激发态($B^1\Sigma^+$, $C^1\Delta$)进行单点能扫描计算,得到了基态 $X^1\Sigma^+$ 和激发态 $C^1\Delta$ 的势能函数和光谱常数,但是对于双势阱的 $B^1\Sigma^+$ 态只是给出了简单的计算值.2007 年,朱遵略等^[9]又利用相同的计算方法计算了 BH 的两个激发态 $a^3\Pi$, $C^1\Delta$,得到它们的光谱常数和势能函数表达式.

但是,这些计算工作都是基于单参考组态方法和较小的基函数组,对相关能的计算和激发态的描述准确度较差.解析势能函数拟合精度不高,难以用于进一步的动力学计算.为此本文利用能够充分反映相关能的多参考组态相互作用方法和大基函数组,系统地对 BH 分子基态和多个低电子激发态的势能曲线进行了计算.在此基础上采用合适的势能函数表达式和非线性最小二乘法拟合得到高准确度的解析势能函数表达式.用所得的解析势能函数计算光谱常数,并与实验和理论结果比较确认势能函数的准确性.

^{*} 国家自然科学基金(批准号:30674114)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yangchuanlu@263.net

2. 计算方法

采用多参考组态相互作用(MRCI)^[10,11]方法和 B 原子的 Dunning's 相关调和基函数并含扩散基的大基组 aug-cc-pV5Z,对 BH 分子的基态和多个低电子激发态进行从头计算.MRCI 方法在计算过程中能够系统地处理那些对相关能有重要贡献的组态状态函数(CSF),因此可以精确地处理小的聚合物,计算所需时间也比全空间组态展开方法少得多,在计算量和准确度两方面取得了很好的平衡.aug-cc-pV5Z 对 H 原子是用原始高斯基(8s 4p 3d 2f 1g)收缩成[5s 4p 3d 2f 1g],并增加了扩散函数(1s 1p, 1d 1f 1g).相应地对 B 原子是(14s 8p 4d 3f 2g 1h)→[6s 5p 4d 3f 2g 1h],扩散函数是(1s 1p 1d 1f 1g 1h).这类基组不仅很大,而且含有扩散函数,能很好地描述原子间距离较大时的相互作用情况.采用单点扫描计算获得势能曲线,原子间距离变化步长为 0.005 nm.全部计算均使用 MOLPRO 2008^[12]完成.

在获得势能曲线后,采用 Murrell-Sorbie(MS)函数^[13]及最小二乘法拟合得出解析势能函数,进而通过对解析势能函数求导计算力常数和光谱常数,并与实验值比较来评价解析势能函数的质量.所有计算都是在鲁东大学的曙光 4000A 超级计算机上完成的.

3. 解析势能函数及光谱常数计算

Murrell 和 Sorbie^[13]考察了那些已经发表的双原子分子势能函数,详尽地研究了改进的 Rydberg 势能函数的性质,发现了一种最好的形式,其解析势函数是迄今为止发现的最好解析势能函数形式之一,不仅在吸引支和排斥支均比 Hulbert-Hirschfelder 函数好,而且与 RKR 光谱数据符合得很好.MS 函数成功构建了多个分子和离子的解析势能函数以及推导多体项展式理论的原子分子势能函数^[14-25].

MS 函数的一般表达形式为

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

其中 $\rho = R - R_e$, R 和 R_e 分别为核间距和平衡核间距; D_e 是离解能; a_i 为拟合参数.为了得到更精确可靠的结果,在我们的工作中 R_e , D_e 和 a_i 的值也均

由拟合得到.对于一般的分子截断至三次方便可获得良好的拟合结果,增加截断项可以改进拟合结果的精度^[15,22,23,24,26].我们作了大量的尝试性拟合工作,最后发现对于现在要计算的各电子态,截断至 9 次方能得到更好的拟合结果.由拟合解析表达式可以得到力常数

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

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

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2 a_2 + 24a_1 a_3 - 24a_4), \quad (4)$$

其中 f_2 , f_3 , f_4 分别为二阶、三阶和四阶常数,由这些力常数便可得到光谱常数

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

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 \mu c^2}}, \quad (6)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(\frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right), \quad (7)$$

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

$$D_{\text{rot}} = \frac{4B_e^2}{\omega_e^2}, \quad (9)$$

其中 μ 是分子的约化质量, c 为真空中的光速, ω_e 和 $\omega_e \chi_e$ 分别为谐振频率和非谐振频率, B_e , α_e 和 D_{rot} 为转动常数.

4. 结果与讨论

由于 BH 分子各电子态的平衡位置大致相同,所以每条势能曲线的计算范围是 0.068—0.563 nm,原子间距离变化步长为 0.005 nm,共计算了 100 个从头算的势能点.为了展示各态的关系,在 MRCI/aug-cc-pV5Z 计算水平上得到的 BH 分子的基态($X^1\Sigma^+$)和 6 个低激发态($a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $B^1\Sigma^+$, $b^3\Sigma^-$, $c^3\Sigma^+$, $C^1\Delta$)的势能曲线全部绘于图 1 之中.

利用(1)式的势能函数表达式和最小二乘拟合方法,我们得到了除 $b^3\Sigma^+$ 态之外的势能函数解析表达式的参数值,并列于表 1 中.为了评价拟合的质量,我们引入了均方根误差(RMS)^[15],RMS 计算表达式为

$$RMS = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (V_{\text{APEF}} - V_{\text{ab initio}})^2},$$

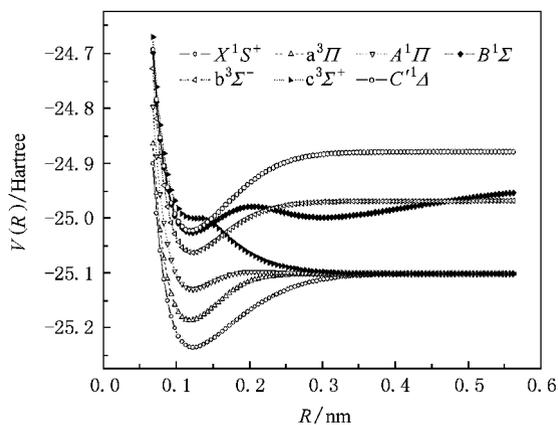


图 1 BH 分子基态和低激发态的势能曲线 计算水平 MRCI/aug-cc-pV5Z

表 1 MS 函数拟合 BH 分子解析势能函数的拟合参数

| 参数 | $X^1\Sigma^+$ | $a^3\Pi$ | $A^1\Pi$ | $B^1\Sigma^+$ | $b^3\Sigma^-$ | $C^1\Delta$ |
|----------------------|---------------|----------|-----------|---------------|---------------|-------------|
| D_e/cm^{-1} | 29504.02 | 18659.95 | 6077.96 | 15923.41 | 20488.67 | 31566.25 |
| R_e/nm | 0.123276 | 0.11925 | 0.12267 | 0.12147 | 0.12199 | 0.11984 |
| a_1/nm^{-1} | 2.50539 | 4.40928 | 5.36508 | 2.46887 | 1.66605 | 3.0514 |
| a_2/nm^{-2} | 0.55567 | 4.80365 | 2.77094 | -1.84165 | -2.5475 | 1.70484 |
| a_3/nm^{-3} | 0.67315 | 1.21391 | -12.49384 | -0.75618 | 1.27359 | 0.87922 |
| a_4/nm^{-4} | -0.29029 | -4.62503 | -26.48903 | -1.5251 | -1.25757 | -0.36962 |
| a_5/nm^{-5} | 0.05256 | -5.59845 | -10.6830 | -4.8741 | 1.55125 | -0.60474 |
| a_6/nm^{-6} | -0.35983 | 3.07083 | 21.36645 | 2.98872 | -0.96724 | -0.40009 |
| a_7/nm^{-7} | 0.26284 | 4.98223 | 4.19948 | -3.95312 | 0.30632 | 0.64700 |
| a_8/nm^{-8} | -0.067 | -3.44154 | -14.77636 | 1.39652 | -0.04822 | -0.21658 |
| a_9/nm^{-9} | 0.0058 | 0.58629 | 5.05108 | -0.15995 | 0.00301 | 0.02243 |
| RMS/cm^{-1} | 0.316 | 1.392 | 0.220 | 5.088 | 1.085 | 0.711 |

对这个态没有进行拟合, 谢安东等^[7]使用截断至 3 次项的 MS 函数进行拟合. 他们的结果显示, 在 0.07—0.16 nm 范围内从头算的能量点和 MS 函数符合得很好, 但是在 0.16 nm 之后的区域从头算的能量点和 MS 函数间存在着明显的差异. 我们应用截断至 9 次项的 MS 函数获得了整个范围都符合得非常好的拟合结果, 方均根误差虽然比其他态的略大, 但也只有几个波数. 我们用图 2 直观地展示了拟合情况. 据我们所知, 用 MS 函数拟合双势阱势能曲线的高精度解析表达式还未见报道, 因此这次拟合的成功拓展了 MS 函数的应用范围.

利用解析势能函数, 通过 (2)—(4) 式的求导得到各阶力常数, 根据力常数与光谱常数的关系式 (5)—(9), 可得到相应的光谱常数. 表 2 中列出了计算结果、实验值和其他理论值. 对于基态 $X^1\Sigma^+$, 我

其中 V_{APEF} , $V_{\text{ab initio}}$ 分别为拟合值和从头算的值, RMS 计算值也被列在表 1 中. 从中可以看到, 拟合各电子态势能曲线的 RMS 值都很小, 即使最大的 RMS 值 5.088 cm^{-1} 也远远小于化学精度 (不大于 349.755 cm^{-1})^[27] 的要求. 这说明 MS 函数非常适合于拟合 BH 分子的势能曲线, 能够很好地再现分子中原子间的相互作用情况, 同时也说明我们的拟合过程是精确可靠的.

值得指出的是, $c^3\Sigma^+$ 态势能曲线的势阱很浅, 范围很小, 以至于不能形成一个稳定态振动态, 这一特征与 Pearson 等^[28] 的报道一致. 目前 MS 函数不能表达这种形状的势能曲线, 期待有新的表达式出现来拟合. 另外, 具有双势阱的 $B^1\Sigma^+$ 态, 朱遵略等^[8]

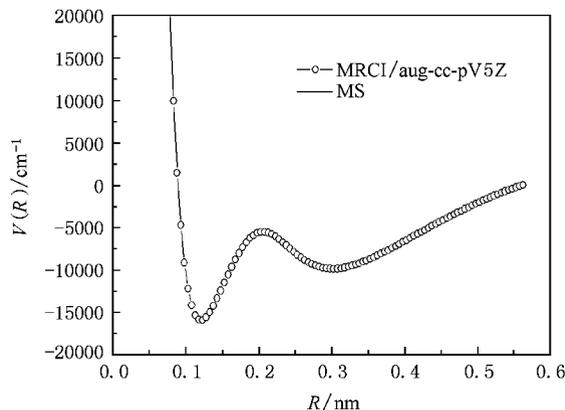


图 2 BH 分子激发态 $B^1\Sigma^+$ 的从头计算结果和解析函数拟合对比 计算水平 MRCI/aug-cc-pV5Z

们得到的 w_e 和 $w_e\chi_e$ 的值分别为 2368.48 cm^{-1} ,

50.6957 cm^{-1} , 与实验值^[29]2366.73 cm^{-1} 49.34 cm^{-1} 符合得很好, 优于谢安东等^[7]和朱遵略等^[8]的理论计算值. 对于激发态 $a^3\Pi$ 和 $b^3\Sigma^-$, 实验上对它们的研究较少, 我们计算 $a^3\Pi$ 态的平衡键长为 0.11925 nm 和实验值 0.12006 nm 符合得很好, 并且与朱遵略等^[9]的理论结果相一致, 光谱项 T_e 的值 1.185 eV 也和 Ishida 等^[3]的值 1.163 eV 符合良好. 计算得到 $b^3\Sigma^-$ 态的平衡键长 0.12199 nm, 平衡转动常数 B_e 12.284 cm^{-1} 符合实验值 0.12271 nm, 12.126 cm^{-1} ; 同时, 光谱项 4.57 eV, 谐振频率 2428.33 cm^{-1} 也和 Ishida 等^[3]的值 4.616 eV, 2405.0 cm^{-1} 相一致, 我们

计算得到的其他光谱常数可作为进一步实验测量或理论计算的参考. 对于激发态 $A^1\Pi$, 我们计算 w_e 和 $w_e\chi_e$ 的结果稍大于实验值, 但是仍比其他理论值^[3,7]更接近实验值. $B^1\Sigma^+$ 态的光谱常数实验测量比较完整, 通过比较发现, 我们的计算结果和实验结果同样符合得很好. 朱遵略等^[8]曾报道过 $C^1\Delta$ 态, 但他们的光谱项值与文献[29]中的实验值相差约 10000 cm^{-1} , 因此他们计算的态应该不是实验上测量的 $C^1\Delta$ 态. 我们得到该态的光谱项仅比实验值高约 580 cm^{-1} , 表 2 显示我们得到的该态光谱常数与文献[29]所报道的实验值符合得非常好.

表 2 BH 分子基态和低激发态的光谱常数

| | 方法 | R_e/nm | T_e/eV | w_e/cm^{-1} | $w_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$ | D_e/eV | α_e/cm^{-1} | B_e/cm^{-1} |
|---------------|--------------------|-----------------|-----------------|----------------------|----------------------------|-----------------|---------------------------|----------------------|
| $X^1\Sigma^+$ | 本文 | 0.12327 | 0 | 2368.48 | 50.6957 | 3.658 | 0.4305 | 12.110 |
| | 理论 ^[3] | 0.12430 | 0 | 2362.00 | — | — | — | — |
| | 理论 ^[7] | 0.12300 | 0 | 2479.60 | 59.0000 | 4.154 | 0.4765 | 12.021 |
| | 理论 ^[8] | 0.12540 | 0 | 2284.80 | 39.6200 | 3.740 | 0.3820 | 11.610 |
| | 实验 ^[29] | 0.12322 | 0 | 2366.73 | 49.3400 | 3.565 | 0.4215 | 12.021 |
| $a^3\Pi$ | 本文 | 0.11925 | 1.185 | 2598.98 | 46.6300 | 2.314 | 0.4253 | 12.940 |
| | 理论 ^[3] | 0.11950 | 1.163 | 2653.00 | — | — | — | — |
| | 理论 ^[9] | 0.12090 | — | 2641.70 | 66.0700 | 2.620 | 0.4300 | 12.400 |
| | 实验 ^[29] | 0.12006 | — | — | — | — | — | 12.670 |
| $A^1\Pi$ | 本文 | 0.12267 | 2.760 | 2280.26 | 93.6233 | 0.754 | 0.6083 | 12.229 |
| | 理论 ^[3] | 0.12410 | 3.018 | 2171.00 | — | — | — | — |
| | 理论 ^[7] | 0.12190 | — | 2235.80 | 123.0700 | 1.239 | 0.8347 | 12.295 |
| | 实验 ^[29] | 0.12186 | 2.868 | 2250.09 | 56.6600 | 0.696 | 0.8346 | 12.295 |
| $B^1\Sigma^+$ | 本文 | 0.12147 | 6.327 | 2394.00 | 55.9743 | 1.974 | 0.4632 | 12.472 |
| | 理论 ^[7] | 0.1210 | — | 2155.10 | 111.9700 | 2.310 | 0.6593 | 12.339 |
| | 理论 ^[8] | 0.12120 | — | — | — | 1.913 | — | — |
| | 实验 ^[29] | 0.12160 | 6.489 | 2399.90 | 69.5200 | 2.041 | 0.4850 | 12.339 |
| $b^3\Sigma^-$ | 本文 | 0.12199 | 4.570 | 2428.33 | 55.409 | 2.540 | 0.4431 | 12.284 |
| | 理论 ^[3] | 0.12280 | 4.616 | 2405.00 | — | — | — | — |
| | 实验 ^[29] | 0.12271 | — | — | — | — | — | 12.126 |
| $C^1\Delta$ | 本文 | 0.11984 | 5.629 | 2618.51 | 49.3318 | 3.914 | 0.4104 | 12.815 |
| | 理论 ^[3] | 0.11980 | 6.092 | 2673.00 | — | — | — | — |
| | 实验 ^[29] | 0.11963 | 5.701 | 2610.00 | 46.6200 | 8.080 | 0.3900 | 12.757 |

5. 结 论

本文运用多参考组态相互作用方法和扩散基组 aug-cc-pV5Z, 对 BH 分子基态($X^1\Sigma^+$)和 6 个电子激

发态($a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $B^1\Sigma^+$, $b^3\Sigma^-$, $c^3\Sigma^+$, $C^1\Delta$)进行从头计算, 通过单点能扫描得到各个电子态的势能曲线. 采用 MS 势能函数和最小二乘拟合方法, 经过多次尝试我们得到一个含有 9 次多项式的解析势能函数表达式. 利用它们进一步计算的光谱常数与实

验值符合得很好,并优于已经报道的理论计算结果,说明多参考组态方法和大基组的从头计算的势能曲线准确度高,同时也说明我们拟合得到的解析势能函数表达式能够准确反映 BH 分子中原子间相互作用情况,可用于进一步计算光电子谱等动力学特性和构造多体势能函数.特别是本文用 MS 函数拟合

出了准确度高的 $B^1\Sigma^+$ 态双势阱势能曲线的解析表达式,拓展了 MS 函数的应用范围.这些势能函数为动力学计算研究过渡态演化提供了必备基础.利用它们作进一步的动力学计算,解释飞秒激光对分子电子激发态的观察结果将是我们的下一步工作.

- [1] Niu J, Rao B K, Jena P 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 132
- [2] Lochte-Holtgreven W, van der Vleugel E S 1931 *Z. Phys.* **70** 188 (in German)
- [3] Ishida M, Toyota K, Ehara K, Nakatsuji H 2001 *Chem. Phys. Lett.* **347** 493
- [4] Nakatsuji H, Hirao K 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 2053
- [5] Nakatsuji H 1978 *Chem. Phys. Lett.* **59** 362
- [6] Nakatsuji H 1979 *Chem. Phys. Lett.* **67** 329
- [7] Xie A D, Shi D H, Zhu Z L, Zhu Z H 2005 *Acta Phys. Chim. Sin.* **21** 658 (in Chinese) [谢安东、施德恒、朱遵略、朱正和 2005 物理化学学报 **21** 658]
- [8] Zhu Z L, Ma H, Sun J F 2006 *J. Atomic Molecular Phys.* **6** 1092 (in Chinese) [朱遵略、马 恒、孙金锋 2006 原子与分子物理学报 **6** 1092]
- [9] Zhu Z L, Sun J F, Shi D H, Zhu Z H 2007 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **802** 7
- [10] Wernal H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [11] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [12] Werner H J, Knowles P J, Amos R D et al. 2008 MOLPRO (a package of *ab initio* programs)
- [13] Murrell J N, Sorbie K S 1974 *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 2* 1552
- [14] Li Q, Liu X Y, Wang H Y, Zhu Z H, Fu Y B, Wang X L, Sun Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2347 (in Chinese) [李 权、刘晓亚、王红艳、朱正和、傅依备、汪小琳、孙 颖 2000 物理学报 **49** 2347]
- [15] Yang C L, Zhu Z H, Wang R, Liu X Y 2001 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **548** 47
- [16] Meng D Q, Jiang G, Liu X Y, Luo D L, Zhang W X, Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1268 (in Chinese) [蒙大桥、蒋 刚、刘晓亚、罗德礼、张万箱、朱正和 2001 物理学报 **50** 1268]
- [17] Yang C L, Huang Y J, Han K L J, Zhang X 2003 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **625** 289
- [18] Yang C L, Zhang Z H, Han K L 2004 *J. Chem. Phys.* **676** 209
- [19] Lu G H, Sun W G, Feng H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1753 (in Chinese) [鲁光辉、孙卫国、冯 灏 2004 物理学报 **53** 1753]
- [20] Yang C L, Zhang X, Han K L 2004 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **678** 183
- [21] Mao H P, Wang H Y, Tang Y J, Zhu Z H, Zheng S T 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 37 (in Chinese) [毛花平、王红艳、唐永建、朱正和、郑少涛 2004 物理学报 **53** 37]
- [21] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese) [阎世英 2006 物理学报 **55** 3408]
- [22] Zhang X Y, Yang C L, Gao F, Ren T Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 1981
- [23] Gao F, Yang C L, Zhang X Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 769 (in Chinese) [高 峰、杨传路、张晓燕 2007 物理学报 **56** 769]
- [24] Qian Q, Yang C L, Gao F, Zhang X Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4420 (in Chinese) [钱 琪、杨传路、高 峰、张晓燕 2007 物理学报 **56** 4420]
- [25] Zhu Y, Fang F, Jiang G, Zhu Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4134 (in Chinese) [朱 瑜、方 芳、蒋 刚、朱正和 2008 物理学报 **57** 4134]
- [26] Zhang X Y, Yang C L, Gao F, Ren T Q 2007 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **816** 97
- [27] Aguado A, Paniagua M 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1265
- [28] Pearson P K, Bender C F, Schaefer III H F 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 5235
- [29] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants and Diatomic Molecule* (New York: Nostrand) p88

Analytical potential energy functions and spectroscopic properties of the ground and excited states of BH molecule^{*}

Wang Xin-Qiang Yang Chuan-Lu[†] Su Tao Wang Mei-Shan

(College of Physics and Electronic Engineering , Ludong University , Yantai 264025 , China)

(Received 20 November 2008 ; revised manuscript received 5 January 2009)

Abstract

The potential energy curves (PECs) for the ground state ($X^1\Sigma^+$) and six excited states ($a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $B^1\Sigma^+$, $b^3\Sigma^-$, $c^3\Sigma^+$, and $C'^1\Delta$) of BH molecule have been computed using the multireference configuration interaction (MRCI) method and Dunning 's correlation consistent basis sets aug-cc-pV5Z. By employing the Murrell-Sorbie function (MS) and the least-square fitting method , the analytical potential energy functions (APEFs) of these states are obtained. The root means square (RMS) errors between the fitted results and the *ab initio* values are very small in comparison with the chemical accuracy (349.755 cm^{-1}) , which implies that the APEFs can well display the interactions between the two atoms of BH molecule. Based on the APEFs , we have calculated the spectroscopic parameters and compared them with the available theoretical and experimental values. The calculating results are in good agreement with the experimental values , which shows that the present APEFs are accurate. The double-well PEC for the $B^1\Sigma^+$ state has also been fitted accurately with MS function , which provides a sample for more wider application of MS function.

Keywords : potential energy curve , analytical potential energy function , multi-reference configuration interaction , spectroscopic parameters

PACC : 3120A , 3420 , 3150

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674114).

[†] Corresponding author. E-mail : yangchuanlu@263.net