

理论研究 B_2 分子 $X^3\Sigma_g^-$ 和 $A^3\Pi_u$ 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)

(2012年3月14日收到; 2012年5月9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及 Dunning 等的相关一致基 aug-cc-pV6Z 计算了 B_2 分子 $X^3\Sigma_g^-$ 和 $A^3\Pi_u$ 电子态的势能曲线. 利用总能量外推公式, 将两个电子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, 得到了同时考虑两种效应修正的外推势能曲线. 通过同位素质量识别, 得到了主要的同位素分子 $^{11}B^{11}B$ 和 $^{10}B^{11}B$ 的 $X^3\Sigma_g^-$ 和 $A^3\Pi_u$ 电子态的光谱常数 T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , α_e , β_e 和 γ_e . 求解双原子分子核运动的径向 Schrödinger 方程, 找到了无转动的同位素分子 $^{11}B_2$ ($X^3\Sigma_g^-$, $A^3\Pi_u$) 和 $^{10}B^{11}B$ ($X^3\Sigma_g^-$, $A^3\Pi_u$) 的全部振动态. 针对每一同位素分子的每一振动态, 分别计算了其振动能级和惯性转动常数等分子常数, 它们均与已有的实验结果较为一致. 其中, $^{10}B^{11}B$ ($A^3\Pi_u$) 分子的光谱常数和分子常数属首次报道.

关键词: 光谱常数, 分子常数, 核价相关修正, 相对论修正

PACS: 31.15.aj, 31.30.Gs, 31.50.Bc, 31.50.Df

1 引言

硼及含硼化合物在高温半导体设备、热电转换材料及高密度燃料等方面有广阔的应用前景^[1,2], 它们的物理化学性质已引起理论及实验科学家的广泛关注. 对于最简单的 B_2 分子, 自 1940 年首次观测到其发射谱^[3]以来, 人们已对这一分子的各种光谱性质开展了大量的实验^[3-7]及理论研究^[8-28].

实验方面, Douglas 和 Herzberg^[3]于 1940 年首次观测到 B_2 分子的 $^2\Sigma_u^- \rightarrow ^2\Sigma_g^+$ 体系的发射谱带, 得到了 $^2\Sigma_u^- \rightarrow ^2\Sigma_g^+$ 态的某些光谱常数及几个低振动态的分子常数. 1976 年, Graham 和 Weltner^[4]在 4—10 K 的固态 Ar 中观察到该分子的 $^2\Sigma_u^- \rightarrow ^2\Sigma_g^+$ 吸收谱, 证实了 Douglas 跃迁^[3]的存在. 1982 年, Bredohl 等^[5]研究了 B_2

分子的 $^2\Sigma_u^- \rightarrow ^2\Sigma_g^+$ 发射谱, 对 $^{11}B_2$ 的 6 个波带和 $^{10}B^{11}B$ 的 4 个波带进行了转动分析, 并采用最小二乘法拟合出了 $^{11}B_2$ 的 $^3\Sigma_g^-$ 和 $^3\Sigma_u^-$ 态的若干光谱常数. 1987 年, Knight 等^[6]报道了 Ar 和 Ne 介质中 B_2 分子的电子自旋共振光谱, 首次通过实验确定了该分子的基态 ($X^3\Sigma_g^-$). 1994 年, Brazier 和 Carrick^[7]标识了 B_2 分子的 $2^3\Pi_g \rightarrow A^3\Pi_u$ 的跃迁谱线, 并报道了 $^{11}B_2$ 分子 $A^3\Pi_u$ 和 $2^3\Pi_g$ 态的部分光谱常数.

理论方面, 很多小组^[8-28]都对 B_2 分子的谱学性质进行了研究. 分析发现, 一方面, 已有的理论计算很少考虑到核价相关效应及相对论效应对该分子的能量及光谱性质的影响; 另一方面, 无论实验或理论文献中都很少涉及无转动 B_2 分子的振动能级 G_v 和较高振动态的惯性转动常数 B_v 等重要的分子常数. 这些都限制了对 B_2 分子性质的深刻理解. 鉴于这些原因, 我们对该分子 $X^3\Sigma_g^-$ 和 $A^3\Pi_u$

* 国家自然科学基金 (批准号: 61077073)、河南省高校科技创新人才支持计划 (批准号: 2008HASTIT008) 和河南省科技计划 (批准号: 122300410303) 资助的课题.

† E-mail: scattering@sina.com.cn

态的光谱常数和分子常数进行了详尽的研究.

本文采用 Davidson 修正^[29,30]的内收缩多参考组态相互作用^[31,32]方法 (MRCI+Q) 及 Dunning 等^[33-35]的相关一致基 aug-cc-pV6Z (AV6Z) 于 0.08—1.0 nm 的核间距范围内对 B_2 ($X^3\Sigma_g^-$, $A^3\Pi_u$) 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计算, 同时利用总能量外推进行基组截断误差修正. 利用 MOLCAS 程序包^[36]提供的 VIBROT 组件进行同位素识别, 得到了主要同位素分子 $^{11}B_2$ 和 $^{10}B^{11}B$ 的光谱常数. 通过求解核运动的径向 Schrödinger 方程, 计算了无转动 $^{11}B_2$ ($X^3\Sigma_g^-$, $A^3\Pi_u$) 和 $^{10}B^{11}B$ ($X^3\Sigma_g^-$, $A^3\Pi_u$) 分子的全部振动态. 进一步的计算还得到了与每一振动态相对应的 G_v 和 B_v 等分子常数. 这些计算结果均与已有的实验数据符合较好.

2 理论方法

本文选择 MRCI 理论方法计算 B_2 ($X^3\Sigma_g^-$, $A^3\Pi_u$) 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^[37-39].

本文关于势能曲线的计算是在 MOLPRO2008.1 程序包^[40]中进行的. MOLPRO 只能使用 Abelian 点群. 对于具有简并对称性的分子, 如对称性为 $D_{\infty h}$ 的 B_2 分子, 计算中必须用 D_{2h} 群替代, 其对应的不可约表示是 $a_g/b_{3u}/b_{2u}/b_{1g}/b_{1u}/b_{2g}/b_{3g}/a_u$. 这 8 种类型的轨道参与 CASSCF 及其后续 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 2 个 a_g , 1 个 b_{3u} , 1 个 b_{2u} , 2 个 b_{1u} , 1 个 b_{2g} 及 1 个 b_{3g} 轨道. 这些分子轨道对应于 B 原子的 2s2p 壳层电子. 其余的电子则放入 2 个闭壳层轨道中 (1 个 a_g 和 1 个 b_{1u} 轨道). 这样, 参与计算的分子轨道共 10 个, 分别为 $3a_g/1b_{3u}/1b_{2u}/3b_{1u}/1b_{2g}/1b_{3g}$.

文中 MRCI+Q 计算是以 CASSCF 波函数为参考波函数进行的. 计算中, B 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 0.08—1.0 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.

为了弥补基组截断误差, 本文将相关能外推扩

展到总能量外推^[41,42],

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

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方程 (1) 进行总能量外推, 得到外推的势能曲线 (表示为 56).

本文在二阶 Douglas-Kroll 近似下^[43,44]使用 cc-pV5Z 相对论收缩基进行相对论能量修正计算 (记为 +DK). 核价相关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^[35,45]. 两种修正计算的步长与前述价态范围内的势能曲线计算相同. 将外推的分子总能量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).

为了比较各种修正及能量外推对 B_2 ($X^3\Sigma_g^-$, $A^3\Pi_u$) 分子光谱常数的影响, 本文分别计算了核价相关修正、相对论修正及同时包含两种修正的 MRCI+Q/AV6Z 和 MRCI+Q/56 理论水平下两个电子态的 T_e , R_e 及 ω_e . 这些结果连同 MRCI+Q/AV5Z 计算结果一并列入表 1 中以便比较.

通过与实验结果^[3,7]比较发现, 同时考虑了核价相关修正和相对论修正的总能量外推计算获得的 $X^3\Sigma_g^-$ 和 $A^3\Pi_u$ 态的 R_e 和 ω_e 与实验值符合最好. 因此, 本文利用 MRCI+Q/56+CV+DK 理论水平下的势能曲线进行后续的光谱常数和分子常数计算.

B 元素有两种天然同位素, 其丰度分别为 80% (^{11}B) 和 20% (^{10}B). 因此 B_2 的 3 种同位素分子的丰度依次为 64% ($^{11}B_2$), 32% ($^{10}B^{11}B$) 和 4% ($^{10}B_2$). 限于篇幅, 本文仅对主要的同位素分子 $^{11}B_2$ 和 $^{10}B^{11}B$ 的光谱常数和分子常数进行研究.

利用 MOLCAS 程序包^[36]拟合得到势能曲线并进行同位素质量识别, 即得到 B_2 的两个主要同位素分子的 $X^3\Sigma_g^-$ 及 $A^3\Pi_u$ 态的光谱常数. 通过求解核运动的径向 Schrödinger 方程, 找到了无转动的 $^{11}B_2$ 和 $^{10}B^{11}B$ 分子的两个电子态的全部振动态. 进一步计算了与每一同位素分子的每一振动态相对应的 G_v 和 B_v 等分子常数.

表1 MRCI+Q 理论水平下各种修正对 $B_2(X^3\Sigma_g^-)$ 和 $B_2(A^3\Pi_u)$ 光谱常数 T_e , R_e 及 ω_e 的影响

	$X^3\Sigma_g^-$			$A^3\Pi_u$		
	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}
AV5Z	0	0.15974	1038.4	3239.23	0.17529	806.69
AV6Z	0	0.15970	1038.9	3242.52	0.17525	807.37
+ CV	0	0.15902	1049.2	3422.71	0.17446	815.59
+ DK	0	0.15969	1038.7	3236.15	0.17525	806.99
+ CV+ DK	0	0.15901	1048.8	3416.56	0.17446	815.15
56	0	0.15966	1139.7	3246.91	0.17520	808.22
+ CV+ DK	0	0.15896	1049.6	3421.17	0.17441	816.11
实验 ^[3]	0	0.1590	1051.3			
实验 ^[7]	—	—	—	—	0.174405	818.00

3 结果与讨论

3.1 光谱常数

表2和表3分别列出了MRCI+Q/56+CV+DK理论水平下计算得到的两个主要的同位素分子 $X^3\Sigma_g^-$ 和 $A^3\Pi_u$ 态的光谱常数.我们将已有的实验结果^[3,5,7]及其他理论结果^[8-28]也分别列入表中以便比较.需要说明的是,由于 $^{11}\text{B}_2$ 的天然丰度最高,我们将未进行同位素识别的文献结果都归入到 $^{11}\text{B}_2$ 分子中.

在已有的理论结果中^[8-28],只有Dupuis和Liu^[26]对 B_2 的同位素分子开展了研究.1978年,他们采用多组态SCF及组态相互作用方法结合6s5p3d1f基组计算了该分子4个电子态的势能曲线.获得了 $^{11}\text{B}_2$ 和 $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$ 分子的一些光谱常数.对于 $^{11}\text{B}_2(X^3\Sigma_g^-)$,他们的结果明显偏离已有的实验结果^[3,5].例如,其 R_e 和 ω_e 与最近的实验结果^[5]的相对偏离分别达到2.01%和6.10%.

1992年,Hachey等^[22]使用多参考组态相互作用方法计算了 B_2 分子53个电子态的光谱常数.在冻结核近似下他们得到了最好的计算结果.从表2容易看出,虽然Hachey等^[22]得到了基态较为准确的 R_e 和 B_e ,但其 ω_e 值比最近的实验值^[5]大 12cm^{-1} (1.14%),误差较大.

2005年,Tzeli和Mavridis^[23]用MRCI及耦合簇方法研究了 B_2 分子6个低电子态的 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 和 α_e .表2列出了最好的计算结果.显然,这些光谱数据也偏离实验结果^[3,5]较远.

2010年,Miliordos和Mavridis^[24]采用MRCI和RCCSD(T)两种方法,分别计算了 B_n

($n = 2, 3$)分子基态及激发态的几何构型.在CMRCI+Q/AVQZ理论水平下,其 R_e 值与实验值的偏离仅为0.13%^[3,5], ω_e 值与实验值的相对误差也只有0.50%^[3]和0.64%^[5].与 R_e 和 ω_e 相比,其 $\omega_e x_e$ 与实验结果^[3,5]的偏离较大,相对误差最小达到7.37%^[3].与实验结果^[3,5]相比,文献[24]的结果整体精度不高,且未计算其他的光谱常数(B_e , $\omega_e y_e$, β_e 和 γ_e).

同年,Bezugly等^[19]采用HF及MRCI方法结合cc-pVnZ和cc-pCVnZ($n = T, Q$)基组计算了 B_2 分子基态的 R_e 和 ω_e .在MRCI/cc-pCVQZ理论水平下经全电子计算,他们得到了与实验值符合较好的结果(见表2).计算可知,其 R_e 值偏离实验值仅为0.13%^[3,5],其 ω_e 与实验值偏离为0.85%^[3]和0.72%^[5].但他们同样未报道其他的光谱数据、未进行同位素识别.

另外,还有一些小组^[8-18,20,21,25,27,28]也先后研究了 B_2 分子基态的光谱性质.一方面,这些计算均未进行同位素识别,且计算结果均偏离实验结果较远;另一方面,这些计算中均未考虑核价相关效应及相对论效应对分子能量的影响.限于篇幅,这里不再对它们进行讨论.

本文得到的 $^{11}\text{B}_2(X^3\Sigma_g^-)$ 的光谱常数与实验值符合较好.简单的计算可知, R_e 值与实验值的偏差仅0.03%^[3,5]; ω_e 值与实验值的偏离只有0.16%^[3]和0.29%^[5]; B_e 与实验结果的偏离也只有0.31%^[5]; α_e 与实验也较为一致.尽管 $\omega_e x_e$ 与实验值^[3,5]的偏差稍大,但与实验结果相比,本文预测的光谱常数整体上优于已有的理论结果^[8-28].据此可以得出结论:本文所采用的计算方法是可靠的,得到的 $\text{B}_2(X^3\Sigma_g^-)$ 分子的势能曲线是准确、可靠的.

表2 $^{11}\text{B}_2(X^3\Sigma_g^-)$ 和 $^{10}\text{B}^{11}\text{B}_2(X^3\Sigma_g^-)$ 的光谱常数与实验结果和其他理论计算的比较

数据来源	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$10^2 \omega_e y_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	$10^8 \beta_e/\text{cm}^{-1}$	$10^5 \gamma_e/\text{cm}^{-1}$
$^{11}\text{B}_2(X^3\Sigma_g^-)$								
本文计算	0.15896	1049.6	9.1317	2.3455	1.2119	0.015	4.6233	6.9650
实验结果 [5]	0.1590	1052.7	9.94		1.2157	0.015		
实验结果 [3]	0.1590	1035	9.5		1.212	0.014		
理论计算 [8]	0.1604	985.5	7.60					
理论计算 [9]	0.1594	1058						
理论计算 [10]	0.1600	1041						
理论计算 [11]	0.1591	1052	8.9					
理论计算 [12]	0.1614							
理论计算 [13]	0.15939	1058						
理论计算 [14]	0.1592							
理论计算 [15]		1086						
理论计算 [16]	0.1593	1025						
理论计算 [17]	0.1593							
理论计算 [18]	0.161	1042.0						
理论计算 [19]	0.1592	1060.2						
理论计算 [20]	0.15935	1040						
理论计算 [21]	0.15940	1047.1	9.1					
理论计算 [22]	0.15949	1064.7	11.4		1.206			
理论计算 [23]	0.15984	1039.2	9.03			0.014		
理论计算 [24]	0.1592	1046	8.8			0.015		
理论计算 [25]	0.15968	1040.6	9.1		1.200	0.014		
理论计算 [26]	0.1622	988.5	7.5		1.17	0.015		
理论计算 [27]	0.1623	1301.1	9.87		1.211	0.018		
理论计算 [28]	0.16167	1004.5	8.25		1.172	0.0138		
$^{10}\text{B}^{11}\text{B}(X^3\Sigma_g^-)$								
本文计算	0.15896	1066.4	7.7531	10.502	1.2644	0.012	119.51	8.4653
理论计算 [26]		1013	7.8		1.22	0.016		

表3 $^{11}\text{B}_2(A^3\Pi_u)$ 和 $^{10}\text{B}^{11}\text{B}_2(A^3\Pi_u)$ 的光谱常数与实验结果和其他理论计算的比较

数据来源	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$10^2 \omega_e y_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	$10^8 \beta_e/\text{cm}^{-1}$	$10^5 \gamma_e/\text{cm}^{-1}$
$^{11}\text{B}_2(A^3\Pi_u)$									
本文计算	3421.17	0.17441	816.11	7.4625	3.6940	1.0067	0.01308	1.9860	7.4983
实验结果 [7]		0.174405	818.00	7.4580		1.0068	0.01317		
理论计算 [9]	3306.87	0.1744	816						
理论计算 [13]	3306.87	0.17436	816						
理论计算 [16]	3468	0.17516	802						
理论计算 [20]	3374	0.17488	807						
理论计算 [10]	3548.83	0.1756	807						
理论计算 [23]	3308.68	0.1754							
理论计算 [22]	3468.18	0.1734	848	12.1		1.0212			
理论计算 [24]	3287	0.1754	806	7.5			0.013		
$^{10}\text{B}^{11}\text{B}(A^3\Pi_u)$									
本文计算	3421.17	0.17441	836.15	7.8188	4.2792	1.0568	0.01405	6.5938	8.6332

遗憾的是, 由于暂时还没有 $^{10}\text{B}^{11}\text{B} (X^3\Sigma_g^-)$ 分子的实验光谱数据, 这里无法直接进行比较. 但前文的讨论和分析结果都告诉我们, 本文得到的 $\text{B}_2 (X^3\Sigma_g^-)$ 的势能曲线是可靠的, 拟合的 $^{11}\text{B}_2 (X^3\Sigma_g^-)$ 的光谱常数是准确的. 因此, 根据同一势能曲线经质量识别得到的 $^{10}\text{B}^{11}\text{B} (X^3\Sigma_g^-)$ 的光谱常数应该是可信的.

有多个研究小组对 $\text{B}_2 (A^3\Pi_u)$ 分子的光谱也开展了研究工作. 1989—1990 年间, Bruna^[9,13,16] 采用 MRD-CI 理论方法研究了 $\text{B}_2 (A^3\Pi_u)$ 分子的光谱性质. 他们仅报道了少量的光谱数据. 在文献 [9, 13] 中, 他们预测的 R_e 和 ω_e 与实验结果^[7] 符合较好, 计算精度与本文相当. 但未涉及其他光谱常数. 而文献 [16] 报道的 R_e 和 ω_e 均偏离仅有的实验结果^[7] 较远. 特别是其 ω_e 值与实验值相差 16 cm^{-1} , 误差达 1.96%.

1991 年, Langhoff 和 Bauschlicker^[10] 采用 MRCI/5s4p3d2f1g 方法计算了 B_2 分子 $A^3\Pi_u$ 态的 T_e , R_e , ω_e 和 D_e . 与实验值^[7] 相比, 其 R_e

和 ω_e 值的相对误差分别为 0.34% 和 1.34%. Hachey 等^[22] 采用 CI 方法及加极化函数和弥散函数的 Gaussian 基计算了 $A^3\Pi_u$ 态的光谱常数. 尽管他们的光谱数据较完整, 但是与实验结果^[7] 偏离较大, 如: 其 ω_e 和 $\omega_e x_e$ 分别偏离实验值为 3.67% 和 62.24%.

为简洁起见, 表 3 只列出了文献 [23] 的 MRCI+Q/VQZ 计算结果及文献 [24] 的 CMRCI+Q/AVQZ 全电子计算结果. 文献 [23, 24] 的 R_e , ω_e , α_e 和 B_e 值同样明显偏离已有的实验结果^[7].

2001 年, Müller 等^[20] 研究了 MRCI 及其变体 MR-CISD, MR-CISD+Q 及 MR-AQCC 等理论方法下 Davidson 修正和基组外推对 B_2 , C_2 , N_2 和 O_2 的光谱常数的影响. 对 $\text{B}_2 (A^3\Pi_u)$, 他们选择 aug-cc-pVTZ 和 AVQZ 基组进行外推计算. 其最好的结果是在 MR-CISD+Q 外推计算下获得的. 由表 3 可知, 其 R_e 和 ω_e 值与实验值^[7] 的相对误差分别为 0.57% 和 1.34%, 偏离较大.

表 4 $^{11}\text{B}_2$ 和 $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$ 分子 $X^3\Sigma_g^-$ 态的分子常数与已有的实验结果及其他理论结果的比较

v	$^{11}\text{B}_2$				$^{10}\text{B}^{11}\text{B}$		
	$G(v)/\text{cm}^{-1}$		B_v/cm^{-1}		$G(v)/\text{cm}^{-1}$		B_v/cm^{-1}
	本文计算	本文计算	理论计算 ^[26]	实验结果 ^[3]	本文计算	本文计算	理论计算 ^[26]
0	521.79	1.20459	1.159	1.205	531.23	1.26433	1.126
1	1552.13	1.18994	1.144	1.191	1581.73	1.24857	1.200
2	2564.61	1.17516	1.129		2615.79	1.23267	1.185
3	3558.93	1.16025	1.115		3632.76	1.21662	1.169
4	4534.80	1.14520	1.099		4632.02	1.20042	1.152
5	5491.94	1.12999			5612.94	1.18404	
6	6430.06	1.11460			6574.89	1.16747	
7	7348.87	1.09904			7517.24	1.15070	
8	8248.09	1.08329			8439.35	1.13371	
9	9127.43	1.06732			9340.60	1.11647	
10	9986.60	1.05109			10220.36	1.09895	
11	10825.32	1.03460			11078.00	1.08112	
12	11643.29	1.01779			11912.88	1.06294	
13	12440.23	1.00064			12724.38	1.04437	
14	13215.86	0.98311			13511.87	1.02536	
15	13969.88	0.96514			14274.72	1.00583	
16	14702.01	0.94666			15012.29	0.98573	
17	15411.96	0.92760			15723.96	0.96495	
18	16099.44	0.90791			16409.09	0.94341	
19	16764.17	0.88744			17067.07	0.92098	

本文所得 $^{11}\text{B}_2$ ($A^3\Pi_u$) 的光谱数据与已有的实验结果 [7] 十分一致. 其中, R_e , ω_e , B_e , α_e 和 $\omega_e x_e$ 值与实验值的相对误差分别只有 0.002%, 0.002%, 0.1%, 0.46% 和 0.98%.

通过上面的讨论和表 3 中的数据比较可知, 本文的 $^{11}\text{B}_2$ ($A^3\Pi_u$) 分子的光谱结果比已有的其他理论结果更加完整、准确. 我们有理由相信, 在 MRCI+Q/56+CV+DK 理论水平下计算得到的 B_2 ($A^3\Pi_u$) 的势能曲线是准确的. 尽管没有找到 $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$ ($A^3\Pi_u$) 分子相关的实验光谱数据, 这里无法直接做出对比, 但是, 鉴于本文 $^{11}\text{B}_2$ ($A^3\Pi_u$)

的光谱结果与已有的实验结果符合很好可以推知, 由同一势能曲线经同位素质量识别拟合得到的 $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$ ($A^3\Pi_u$) 的光谱常数也是可信的.

3.2 振动能级及惯性转动常数

限于篇幅, 表 4 和表 5 仅列出了 MRCI+Q/56+CV+DK 理论水平下 $^{11}\text{B}_2$ 及 $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$ 的 $X^3\Sigma_g^-$ 和 $A^3\Pi_u$ 态的前 20 个振动态的 $G(v)$ 和 B_v . 为便于比较, 表 4 中还列出了已有的实验结果 [3] 及其他的理论计算结果 [26].

表 5 $^{11}\text{B}_2$ 和 $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$ 分子 $A^3\Pi_u$ 态的分子常数

v	$^{11}\text{B}_2$		$^{10}\text{B}^{11}\text{B}$	
	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}
0	405.45	1.000140	415.26	1.049720
1	1205.19	0.986850	1234.14	1.035440
2	1990.04	0.973508	2037.45	1.021080
3	2759.97	0.960044	2825.15	1.006590
4	3514.96	0.946291	3597.21	0.991760
5	4254.99	0.932299	4353.59	0.976737
6	4980.02	0.918998	5094.26	0.962576
7	5690.03	0.906286	5819.17	0.948832
8	6385.00	0.892793	6528.29	0.934243
9	7064.91	0.879358	7221.57	0.919842
10	7729.72	0.865911	7898.99	0.905279
11	8379.42	0.852169	8560.51	0.890503
12	9013.97	0.838429	9206.08	0.875670
13	9633.36	0.824462	9835.66	0.860589
14	10237.55	0.810359	10449.23	0.845332
15	10826.53	0.796018	11046.75	0.829841
16	11400.27	0.781483	11628.16	0.814095
17	11958.74	0.766685	12193.45	0.798055
18	12501.92	0.751600	12742.56	0.781679
19	13029.78	0.736185	13275.47	0.764919

仅有实验 [3] 报道了 $^{11}\text{B}_2$ ($X^3\Sigma_g^-$) 分子的前 5 个振动态的 $\Delta G_{v+1/2}$. 为保持表 4 整洁, 未将 $\Delta G_{v+1/2}$ 列入该表中. 对应于 $v = 0-4$, $\Delta G_{v+1/2}$ 的实验值 [3] 分别为 1026, 1006, 987, 968 和 948 cm^{-1} , 本文的 $\Delta G_{v+1/2}$ 与实验结果 [3] 的最大偏离只有 0.86% (对应于 $v = 4$); Dupuis 和 Liu [26] 也报道了 $^{11}\text{B}_2$ ($X^3\Sigma_g^-$) 分子的前 5 个振动态的 $\Delta G_{v+1/2}$. 当 $v = 0, 1, 2, 3, 4$ 时, 其 $\Delta G_{v+1/2}$ 值

分别为 972.9, 956.5, 939.2, 919.7 和 900.4 cm^{-1} , 它们均与实验结果 [3] 偏离较远. 例如: 其 $\Delta G_{v+1/2}$ 值与实验值 [3] 的最小偏离为 4.84% (对应于 $v = 2$).

也仅有文献 [3] 报道了 $^{11}\text{B}_2$ ($X^3\Sigma_g^-$) 分子的前两个振动态的 B_v 实验值. 本文的 B_0 和 B_1 值与其偏差仅为 0.03% 和 0.09%. Dupuis 和 Liu [26] 报道的该态的 B_0 和 B_1 与实验值 [3] 分别偏离 3.82% 和 4.02%.

这些比较充分说明, 本文报道的 $^{11}\text{B}_2(X^3\Sigma_g^-)$ 的分子常数比已有的理论报道结果更准确. 遗憾的是, 未能找到 $^{11}\text{B}_2(X^3\Sigma_g^-)$ 的振动能级相关的实验结果. 但根据前文中比较可知, 本文计算的 $^{11}\text{B}_2(X^3\Sigma_g^-)$ 的光谱常数及 B_0 和 B_1 与已有实验结果 [3] 非常一致. 我们有理由相信, 表 4 列出的 $^{11}\text{B}_2$ 振动能级及较高振动态的分子常数是可信的、准确的. 尽管没有更多的实验数据供本文比较, 我们依然有理由相信, 来源于同一势能曲线的 $^{10}\text{B}^{11}\text{B}(X^3\Sigma_g^-)$ 的分子常数也是最可靠的预测.

由于尚未找到 $\text{B}_2(A^3\Pi_u)$ 分子的振动能级和惯性转动常数的实验或理论结果, 因此无法将本文得到的数据直接与其进行比较. 但是, 根据前文中 $^{11}\text{B}_2(A^3\Pi_u)$ 分子的光谱常数与实验结果及其他理论计算的比较可以断定, 本文得到的 $\text{B}_2(A^3\Pi_u)$ 分子的势能曲线是准确的, 由此导出的 $^{11}\text{B}_2(A^3\Pi_u)$ 和 $^{10}\text{B}^{11}\text{B}(A^3\Pi_u)$ 的分子常数应该是可信的.

4 结论

本文采用 Davidson 修正的 MRCI 方法及相关一致基 AV6Z 和 AV5Z, 于 0.08—1.0 nm 的核间距范围内计算了 $\text{B}_2(X^3\Sigma_g^-, A^3\Pi_u)$ 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效应修正计算, 获得同时考虑两种效应修正的外推势能曲线. 拟合势能曲线并进行同位素质量识别, 得到了同位素分子 $^{11}\text{B}_2(X^3\Sigma_g^-, A^3\Pi_u)$ 和 $^{10}\text{B}^{11}\text{B}(X^3\Sigma_g^-, A^3\Pi_u)$ 的光谱常数 T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , α_e , β_e 和 γ_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 $^{11}\text{B}_2(X^3\Sigma_g^-, A^3\Pi_u)$ 和 $^{10}\text{B}^{11}\text{B}(X^3\Sigma_g^-, A^3\Pi_u)$ 的全部振动态. 针对每一同位素分子的每一振动态, 还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. 文中 $^{10}\text{B}^{11}\text{B}(A^3\Pi_u)$ 分子的光谱常数和分子常数属首次报道.

- [1] Mishima O, Tanaka J, Yamaoka S, Fukunaga O 1987 *Science* **238** 181
- [2] Meinkohn D 1985 *Combust. Flame* **59** 225
- [3] Douglas A K, Herzberg G 1940 *Can. J. Res. A* **18** 165
- [4] Graham W R M, Weltner W 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 1516
- [5] Bredohl H, Dubois I, Nzohabonayo P 1982 *J. Mol. Spectrosc.* **93** 281
- [6] Knight L B, Gregory B W, Cobranchi S T, Feller D, Davidson E R 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3521
- [7] Brazier C R, Carrick P G 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 7928
- [8] Tam S, Macler M, DeRose M E, Fajardo M E 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9067
- [9] Bruna P J, Wright J S 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 1126
- [10] Langhoff S R, Bauschlicher C W 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 5882
- [11] Carmichael I 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 1072
- [12] Pellegatti A, Marinelli F, Roche M, Maynaud D, Malrieu J P 1987 *J. Physique* **48** 29
- [13] Bruna P J, Wright J S 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 1774
- [14] McLean A D, Liu B, Chandler G S 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 8459
- [15] Martin J M L, Francoisand J P, Gijbels R 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 6469
- [16] Bruna P J, Wright J S 1990 *J. Phys. B* **23** 2197S
- [17] Deutsch P W, Curtiss L A, Pople J A 1990 *Chem. Phys. Lett.* **174** 33
- [18] Howard I A, Ray A K 1997 *Z. Phys. D* **42** 299
- [19] Bezugly V, Wielgus P, Kohout M, Wagner F R 2010 *J. Comput. Chem.* **31** 1504
- [20] Müller T, Dallos M, Lischka H, Dubrovay Z, Szalay P G 2001 *Theor. Chem. Acc.* **105** 227
- [21] Nguyen M T, Matus M H, Ngan V T, Grant D J, Dixon D A 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 4895
- [22] Hachey M, Karna S P, Grien F 1992 *J. Phys. B* **25** 1119
- [23] Tzeli D, Mavridis A 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 10663
- [24] Miliordos E, Mavridis A 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 164307
- [25] Peterson K A, Kendall R S, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 9790
- [26] Dupuis M, Liu B 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 2902
- [27] Xie A D, Zhu Z H 2006 *Chin. J. Comput. Phys.* **23** 594 (in Chinese) [谢安东, 朱正和 2006 计算物理 **23** 594]
- [28] Yang C L, Zhu Z H, Wang R, Liu X Y 2001 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **548** 47
- [29] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [30] Davidson E R, Silver D W 1977 *Chem. Phys. Lett.* **52** 403
- [31] Werner H-J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [32] Knowles P J, Werner H-J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [33] Wilson A K, Mourik T V, Dunning T H 1996 *J. Mol. Struct.* **388** 339
- [34] Mourik T V, Wilson A K, Dunning T H 1999 *Mol. Phys.* **96** 529
- [35] Woon D E, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [36] Krogh J W, Lindh R, Malmqvist P-Å, Roos B O, Veryazov V, Widmark P-O 2009 *Molcas* (Version 7.4) (Sweden: Lund University)
- [37] Liu H, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2011 **60** 063101 (in Chinese) [刘慧, 施德恒, 孙金峰, 朱遵略 2011 物理学报 **60** 063101]
- [38] Liu H, Xing W, Shi D H, Zhu Z L, Sun J F 2011 **60** 043102 (in Chinese) [刘慧, 邢伟, 施德恒, 朱遵略, 孙金峰 2011 物理学报 **60** 043102]

- [39] Gao F, Yang C L, Hu Z Y, Wang M S 2007 *Chin. Phys.* **16** 3668
- [40] 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, Bernhardtsson 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, Thorsteins-son T, Wang M, Wolf A *MOLPRO* (a package of *ab initio* pro-grams) (version 2008.1) <http://www.molpro.net>
- [41] Shi D H, Liu H, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2011 *J. Mol. Spectrosc.* **269** 143
- [42] Shi D H, Liu H, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2011 *J. Quant. Spec-trosc. Radiat. Transfer* **112** 2567
- [43] Reiher M, Wolf A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2037
- [44] Wolf A, Reiher M, Hess B A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9215
- [45] Kendall R A, Dunning T H, Harrison R J 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 6796

Study on spectroscopic properties of B_2 ($X^3\Sigma_g^-$, $A^3\Pi_u$) molecule*

Liu Hui¹⁾ Xing Wei¹⁾ Shi De-Heng^{2)†} Sun Jin-Feng²⁾ Zhu Zun-Lue²⁾

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 14 March 2012; revised manuscript received 9 May 2012)

Abstract

The $X^3\Sigma_g^-$ and $A^3\Pi_u$ states of B_2 molecule are studied using 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 two 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 correction on PEC are taken into account. Employing these PECs, the spectroscopic parameters (T_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , α_e , β_e and γ_e) of the $X^3\Sigma_g^-$ and $A^3\Pi_u$ states of two main isotopes ($^{11}B_2$, $^{10}B^{11}B$) are determined and compared with those reported in the literature. Comparison with the experimental data demonstrates that the present results are accurate. With the PECs determined here, the whole vibrational states for $^{11}B_2$ ($X^3\Sigma_g^-$, $A^3\Pi_u$) and $^{10}B^{11}B$ ($X^3\Sigma_g^-$, $A^3\Pi_u$) are determined when the rotational quantum number J equals zero ($J = 0$) by numerically solving the radical Schrödinger equation of nuclear motion. For each vibrational state of every isotope species, the vibrational level and inertial rotation constants are obtained, which are in excellent accordance with the experimental findings.

Keywords: spectroscopic constant, molecular constant, core-valence correlation correction, relativistic correction

PACS: 31.15.aj, 31.30.Gs, 31.50.Bc, 31.50.Df

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61077073), the Program for Science and Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province, China (Grant No. 2008HASTIT008), and the Program for Science and Technology of Henan Province, China (Grant No. 122300410303).

† E-mail: scattering@sina.com.cn