

BF 自由基 $X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi$ 态光谱常数和分子常数研究*

施德恒^{1)†} 牛相宏²⁾ 孙金锋²⁾ 朱遵略²⁾

1) (空军第一航空学院基础部, 信阳 464000)

2) (河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2011年6月12日收到; 2011年8月5日收到修改稿)

采用内收缩多参考组态相互作用方法和相关一致基 aug-cc-pV6Z, 对 BF 自由基 $X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi$ 态的势能曲线进行了研究. 计算是在 0.095—1.33 nm 的核间距内进行的. 为获得更准确的结果, 计算中还考虑了 Davidson 修正、相对论修正及核价相关修正对势能曲线的影响. 相对论修正采用的方法是二阶 DouglasKroll 哈密顿近似, 修正计算是在 cc-pV5Z 基组水平上进行的. 核价相关修正使用的是 cc-pCV5Z 基组. 利用得到的势能曲线, 拟合出了各种修正下 BF 自由基 $X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi$ 态的光谱常数 D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e 和 α_e , 并与实验结果进行了比较. 结果表明: 考虑 Davidson 修正、相对论修正和核价相关修正后得到的光谱常数最接近实验结果. 利用修正后的势能曲线, 通过求解径向振转 Schrödinger 方程, 找到了转动量子数 $J = 0$ 时这两个电子态的全部振动态, 并计算了每一电子态前 20 个振动态的振动能级、惯性转动常数和离心畸变常数, 其值与已有的实验结果较为一致. 本文得到的光谱常数和分子常数达到了很高的精度, 能为进一步的光谱实验提供可靠的参考.

关键词: 核价相关修正, 相对论修正, 势能曲线, 光谱常数

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

1 引言

近年来, 随着国防和宇航事业的发展, 对飞行器头部耐热材料性能的要求越来越高. BN 具有耐化学腐蚀、电性能好等特点, 是人们找寻的高性能耐热材料. 然而该材料在气动加热时易被烧蚀, 形成 BO, NO, BF 和 BS 等产物. 这些产物分子或自由基在高温空气中会产生光辐射. 获得这些分子或自由基准确的光谱及分子性质, 对探测烧蚀所形成的光辐射、并进一步探究 BN 材料的烧蚀机理有重要意义.

早在 1949 年, Chrétien 等^[1] 于 190—210 nm 范围内就观测到了 BF 自由基的发射谱, 将其较强的一个谱带归属为 $X^1\Sigma^+ \leftarrow A^1\Pi$ 跃迁, 并分析了该

谱带的转动和振动结构. 1957 年, Onaka^[2] 利用紫外发射谱对 $B^{11}F$ 自由基 $X^1\Sigma^+ \leftarrow A^1\Pi$ 谱带进行了进一步研究, 获得了 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态某些较准确的光谱常数和分子常数. 1958 年, Barrow 等^[3] 报道了对 BF 自由基 $a^3\Pi$, $b^3\Sigma$ 和 $c^3\Sigma$ 态的转动分析结果. 通过数据拟合, Barrow 等给出了这几个电子态的部分分子常数. 1971 年, Lovas 等^[4] 观测到了 $^{10}B^{19}F$ 和 $^{11}B^{19}F$ 自由基基态的转动跃迁, 拟合出了 $^{11}B^{19}F$ 自由基部分光谱常数和分子常数. 1979 年, Huber 等^[5] 将较准确的实验光谱常数收集于他们的专著中. 在此之后, 仍有不少实验观察到这一自由基, 并对其 $X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi$ 态的光谱进行了研究. 如 1981 年, Zahniser 等^[6] 利用可调谐二极管激光测量了 ^{11}BF 自由基的振动带强度; 1985

* 国家自然科学基金 (批准号: 10874064 和 61077073), 河南省高校科技创新人才支持计划 (批准号: 2008HASTI T008) 和河南省教育厅自然科学研究计划 (批准号: 2011C140002) 资助的课题.

† E-mail: scattering@sina.com.cn

年, Nakanaga 等^[7] 使用红外激光二极管光谱法观测了 ^{11}BF 自由基的跃迁谱, 并拟合出该自由基的部分分子常数; 等等. 理论方面, 对 BF 自由基光谱性质研究的文献报道也较多^[8-16]. 概括和分析这些结果后可以得出, 1) 大多数实验及理论计算工作都集中在 BF 自由基的光谱常数上, 对其分子常数的研究很少, 而且理论结果与实验值间还存在着较大的偏差; 2) 理论计算主要集中在基态上, 对 $\text{a}^3\Pi$ 态的研究很少. 为更全面了解 BF 自由基的性质, 需要对其 $X^1\Sigma^+$ 和 $\text{a}^3\Pi$ 态的光谱常数和分子常数进行更细致的研究.

本文首先用内收缩多参考组态相互作用 (MRCI) 方法^[17,18] 和相关一致基 aug-cc-pV6Z^[19], 在 0.095—1.33 nm 的核间距范围内对 BF 自由基 $X^1\Sigma^+$ 和 $\text{a}^3\Pi$ 态的势能曲线进行计算. 为得到更准确的结果, 计算中还考虑了相对论修正^[20,21]、核价相关修正^[22] 和 Davidson 修正^[23,24]. 接着, 利用得到的势能曲线, 通过求解径向振转 Schrödinger 方程, 找到了 $J = 0$ 时这两个电子态的全部振动态. 计算了每一电子态前 20 个振动态的振动能级、惯性转动常数和离心畸变常数并与实验数据进行了比较结果表明, 本文得到的光谱常数非常准确、且大部分分子常数属首次报道.

2 理论方法

采用 MRCI 方法^[17,18] 和相关一致基 aug-cc-pV6Z^[19] 计算 BF 自由基 $X^1\Sigma^+$ 和 $\text{a}^3\Pi$ 态的势能曲线. 计算中先使用完全活性空间自洽场 (CASSCF) 方法获得参考波函数, 再利用这一参考波函数对体系的能量进行计算. 已经证明, 对于 BF 这样的小体系, MRCI 方法十分有效. 近年来, 使用这一方法已计算了多个分子或自由基的光谱及分子常数^[25-31], 其结果都达到了很高精度. 本文势能曲线的计算是在 MOLPRO 2008.1 程序包^[30] 中进行的.

BF 自由基属 $C_{\infty v}$ 点群. 由于 Molpro2008.1 程序包^[32] 自身的限制, 实际计算中必须把 $C_{\infty v}$ 点群约化为 C_{2v} 子群. C_{2v} 群有 4 个不可约表示 $\text{a}_1/\text{b}_1/\text{b}_2/\text{a}_2$. 对于 MRCI 计算, 活性空间的选择非常重要. 具体到含 14 个电子的 BF 自由基, 分析指

出它默认参与运算的分子轨道共 10 个, 分别是 6 个 a_1 , 2 个 b_1 和 2 个 b_2 轨道. 其中 8 个属于活化轨道 (4a_1 , 2b_1 和 2b_2), 分别对应于 B 和 F 原子的 $2\text{s}2\text{p}$ 轨道; 2 个属于闭壳层轨道 (2a_1). 对 $\text{a}^3\Pi$ 电子态, 只采用这 10 个分子轨道 (6a_1 , 2b_1 和 2b_2) 进行计算时, 所得的势能曲线既光滑、又收敛. 但对 $X^1\Sigma^+$ 电子态, 只采用这 10 个分子轨道 (6a_1 , 2b_1 和 2b_2) 进行计算时, 所得势能曲线不光滑. 为得到光滑的势能曲线, 需要将更多的轨道放入活化空间. 作者发现, 当将 2 个 a_1 轨道、1 个 b_1 轨道和 1 个 b_2 轨道追加到活化空间中时 (此时参与基态势能曲线计算的分子轨道共 14 个, 分别是 8a_1 , 3b_1 和 3b_2), 所得势能曲线既光滑、又收敛.

计算使用的步长一般为 0.02 nm. 只是在平衡位置附近, 为获得势能曲线的细节, 步长才取为 0.002 nm.

利用 Molcas 7.4 程序包中的 VIBROT 模块^[33] 拟合上述势能曲线, 即可得到 BF 自由基 $X^1\Sigma^+$ 和 $\text{a}^3\Pi$ 态的光谱常数和分子常数. 具体地, VIBROT 模块通过数值求解径向振转 Schrödinger 方程得到振转能级, 并通过进一步拟合振转能级得到光谱常数. 所得结果列于表 1 中.

高精度的势能曲线计算必须考虑核价相关修正. 为评价核价相关修正对光谱常数的影响, 本文在 0.095—1.33 nm 的核间距内使用 cc-pCV5Z 基组^[22]、通过考虑核价相关效应 (全电子相关) 和不考虑核价相关效应 (冻结核近似), 分别对这两个电子态的势能曲线进行了计算. 利用 cc-pCV5Z 基组并考虑全电子相关计算出的势能值减去相应点的 cc-pCV5Z 基组在冻结核近似下得到的势能值, 即获得核价相关修正对势能的贡献. 将这一贡献值添加到 aug-cc-pV6Z 基组^[19] 计算出的势能中, 便得到经核价相关效应修正的势能曲线. 需要说明地是, 计算使用的条件 (如闭壳层轨道数、活化轨道数及计算位置等) 与 aug-cc-pV6Z 基组完全相同. 使用 VIBROT 模块对势能曲线进行拟合, 所得光谱常数列于表 1 中 (在表 1 中, 本文将利用核价相关修正后的势能曲线拟合出的光谱常数记为 +CV).

即便是对 BF 这种小分子, 相对论效应在高精度势能计算中也十分重要^[20,21]. 为评价相对论效

应对 BF 自由基 $X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi$ 态光谱常数的影响, 本文于 0.095—1.33 nm 的核间距范围内、并在 cc-pV5Z 基组水平上计算了相对论修正. 计算是在二阶 Douglas-Kroll 哈密顿 (DKH2) 近似下进行的, 利用 cc-pV5Z-DK 基组并使用 DKH2 近似得到的势能值减去仅在 cc-pV5Z 基组下的势能值, 即得到势能的相对论修正值. 将这一修正值加到 aug-cc-pV6Z 基组的势能计算结果中, 便得到经相对论效应修正的势能曲线. 与计算核价相关修正相似, 这里使用的计算条件 (闭壳层轨道数、活化轨道数及计算位置等) 与 aug-cc-pV6Z 基组也完全相同. 同样使用 VIBROT 模块对势能曲线进行拟合, 所得 $X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi$ 态的光谱常数也列于表 1 中 (在表 1 中, 本

文将利用相对论修正后的势能曲线拟合出的光谱常数记为 +DK).

将核价相关效应及相对论效应的修正值同时加到 aug-cc-pV6Z 基组的势能计算结果中, 便得到经这两种效应修正的势能曲线. 使用这一势能曲线, 作者在 VIBROT 模块中同样拟合出了相应的光谱常数, 如表 1 所列 (表 1 中, 本文将此时得到的光谱常数记为 +CV+DK).

为避免大小不一致性带来的误差, 本文还考虑了 Davidson 修正 (表 1 中记为 MRCI+Q). 本质上, 这一修正考虑了电子的三重激发和四重激发. 在这一修正的基础上还考虑了相对论修正及/或核价相关修正, 拟合出的光谱常数也列于表 1 中.

表 1 Davidson 修正、相对论修正及核价相关修正对 BF 自由基 $X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi$ 态光谱常数的影响

	D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e y_e/10^3 \text{ cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$\alpha_e/10^2 \text{ cm}^{-1}$
$X^1\Sigma^+$							
MRCI	7.9087	0.12671	1394.08	11.4793	90.9572	1.50591	1.84772
+DK	7.9016	0.12670	1393.45	11.4754	93.9640	1.50633	1.84953
+CV	7.9655	0.12631	1405.15	11.6342	21.7812	1.51564	1.86391
+CV+DK	7.9583	0.12629	1404.54	11.6321	22.1818	1.51607	1.86574
MRCI+Q	7.8541	0.12673	1392.06	11.5195	8.48277	1.50556	1.85386
+DK	7.8471	0.12671	1391.43	11.5191	9.04510	1.50597	1.85572
+CV	7.8982	0.12632	1402.94	11.6990	22.5235	1.51549	1.87280
+CV+DK	7.8912	0.12630	1402.32	11.7969	22.8798	1.51593	1.87470
文献 [5]	7.8866	0.12625	1402.1	11.84	—	1.5072	1.98
$a^3\Pi$							
MRCI	4.6093	0.13151	1305.49	8.62968	292.745	1.39600	1.30286
+DK	4.5820	0.13150	1304.81	8.60687	295.400	1.39621	1.30135
+CV	4.4971	0.13059	1334.80	9.54886	197.324	1.41616	1.36977
+CV+DK	4.4698	0.13058	1334.16	9.53521	198.950	1.41641	1.36895
MRCI+Q	4.5102	0.13175	1294.08	8.42546	332.734	1.39069	1.29544
+DK	4.4826	0.13174	1293.40	8.40584	335.104	1.39089	1.29434
+CV	4.3668	0.13077	1325.34	9.39978	228.194	1.41211	1.46375
+CV+DK	4.3193	0.13076	1324.69	9.38710	229.704	1.41234	1.56324
文献 [5]	4.2683	0.13081	1323.86	9.20	—	1.4135	1.58

3 结果与讨论

3.1 光谱常数

从表 1 可以看出, 1) 当 MRCI 方法不进行任何修正时, 无论是 $X^1\Sigma^+$ 还是 $a^3\Pi$ 态, 其光谱数据与实验值 [5] 都不是相符很好. 虽然 $X^1\Sigma^+$

态的离解能 D_e 只高出实验值 0.28%、且 $X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi$ 态的平衡核间距 R_e 高出实验值也分别只有 0.32% 和 0.53%, 但 $a^3\Pi$ 态的 D_e 值却偏离实验值 [5] 7.9%. 2) 在 MRCI 基础上只采用相对论修正, 两态主要光谱常数 D_e , R_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 均略有减小, 其精度总体上略微改善. 3) 在 MRCI 基础上只采用核价相关修正, 除 $X^1\Sigma^+$ 态的 R_e 值、 $a^3\Pi$

态 R_e , $\omega_e y_e$ 和 D_e 值有所下降外, 其余各值大都有明显上升. 此时基态的 D_e 和 ω_e 比实验值仍分别高出 1.0% 和 0.22%, 其结果依然不是很好. 4) 在 MRCI 基础上同时采用相对论修正和核价相关修正, 从表 1 不难看出, 其主要光谱常数、尤其是 D_e 值仍偏离实验结果^[5] 较远.

下面讨论在 MRCI+Q 计算结果的基础上进行各种修正时的情况. 总体上, 在 Davidson 修正的基础上进行相对论修正和核价相关修正, 得到的光谱常数与实验结果^[5] 的一致程度比未进行 Davidson 修正时的相应情况好不少. 1) 相对论修正使 $X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi$ 态的主要光谱常数 D_e , R_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 均变小. 2) 对 $X^1\Sigma^+$ 态来说, 核价相关修正使 D_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 变大、但使 R_e 变小. 这种变化趋势使得 $X^1\Sigma^+$ 态光谱常数非常接近实验值^[5]. 具体地, $X^1\Sigma^+$ 态的 D_e , R_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 偏离实验值^[5] 分别仅有 0.15%, 0.06%, 0.06% 和 1.19%. 对 $a^3\Pi$ 态而言, 核价相关修正使主要光谱常数 D_e , R_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 均变小, 从而也使其更加接近实验结果^[5]. 具体地, $a^3\Pi$ 态的 D_e , R_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 偏离实验值^[5] 分别仅有 2.31%, 0.03%, 0.11% 和 2.17%, 除 $a^3\Pi$ 态的 D_e 和 $\omega_e x_e$ 偏离实验结果较大外, 其余光谱常数均与

实验结果相符很好.

作者通过表 1 中的比较发现, 与实验结果最接近的计算结果是在 MRCI+Q 的基础上同时考虑核价相关修正及相对论修正后得到的, 这一结论也与理论预期相符. $X^1\Sigma^+$ 态的 D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e 和 α_e 偏离实验值^[5] 仅为 0.06%, 0.06%, 0.02%, 0.36%, 0.58% 和 5.3%, $a^3\Pi$ 态的 D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e 和 α_e 偏离实验值^[5] 也仅有 1.18%, 0.04%, 0.06%, 2.03%, 0.08% 和 1.06%, 都是相当好的. 据此, 作者使用 MRCI+Q/aug-cc-pV6Z+CV+DK 理论水平得到的光谱常数和分子常数作为本文的最终结果. 为便于比较, 作者将 MRCI+Q/aug-cc-pV6Z+CV+DK 理论水平得到的光谱常数与部分典型的实验结果及其他理论计算结果一并列入表 2 中.

已有不少文献报道 BF 自由基光谱常数的计算结果. 较早的理论工作是由 Nesbet^[8] 于 1964 年完成的. Nesbet 使用 HF 方法和一个小基组计算了 BF 自由基基态的势能曲线、并拟合出了相应的光谱常数. Huo^[9] 于 1965 年使用自洽场方法和一个小基组计算了该自由基基态的势能曲线、并进行了 Dunham 分析, 得到了若干光谱常数. 同

表 2 MRCI+Q/aug-cc-pV6Z+CV+DK 理论水平得到的光谱常数与实验结果及其他理论计算结果的比较

数据来源	D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e y_e/10^2 \text{ cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$\alpha_e/10^2 \text{ cm}^{-1}$
$X^1\Sigma^+$							
本文	7.8912	0.12630	1402.32	11.7969	2.28798	1.515193	1.87470
实验 ^[2]	—	0.12652	1402.1	11.84	5.6	1.5107	1.65
实验 ^[5]	7.8866	0.12625	1402.1	11.84	—	1.5072	1.98
实验 ^[7]	—	0.12628	—	—	—	—	—
理论 ^[8]	7.49	0.1272	1413.8	9.9	—	1.495	—
理论 ^[9]	—	0.12457	1496	12.07	—	1.559	1.8511
理论 ^[10]	—	0.1272	1413.8	9.9	—	1.495	—
理论 ^[11]	7.83	0.1280	1330	—	—	—	—
理论 ^[12]	—	0.12312	—	—	—	—	—
理论 ^[13]	—	0.12697	1403.7	11.35	—	—	1.8146
理论 ^[14]	7.8043	0.1271	1385	10.9	—	1.497	1.86
理论 ^[15]	6.0355	0.12778	1368.43	21.293	—	—	—
理论 ^[16]	7.7211	0.1272	1124.3	10.54	—	1.4948	1.87
$a^3\Pi$							
本文	4.3193	0.13076	1324.69	9.3871	22.9704	1.41234	1.56324
理论 ^[10]	—	0.1318	1369.4	4.3	—	1.392	—
实验 ^[5]	4.2683	0.13081	1323.86	9.20	—	1.4135	1.58

表3 MRCl+Q/aug-cc-pV6Z+CV+DK 理论水平得到的 $J = 0$ 时的 BF 自由基 $X^1\Sigma^+$ 态 $G(v)$, B_v 和 D_v 值及与实验结果的比较

v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$		B_v/cm^{-1}		$D_v/10^6 \text{cm}^{-1}$	
	本文	实验值 [2,12]	本文	实验值 [7]	本文	实验值 [7]
0	698.53	698.1	1.50666	1.50723	7.08154	7.1
1	2077.35	2076.7	1.48775	1.48831	7.07025	7.11
2	3432.94	3433.2	1.46897		7.05733	
3	4765.60	4764.8	1.45031		7.04317	
4	6075.61	6074.9	1.43178		7.03541	
5	7363.05		1.41323		7.07746	
6	8627.00		1.39415		7.26812	
7	9864.15		1.37347		7.63138	
8	11069.19		1.35097		7.84166	
9	12240.12		1.32844		7.77401	
10	13379.60		1.30643		7.89342	
11	14488.22		1.28408		7.88531	
12	15567.06		1.26242		7.87403	
13	16617.75		1.24081		7.86888	
14	17641.18		1.21980		7.82787	
15	18638.79		1.19899		7.78068	
16	19611.54		1.17878		7.75111	
17	20560.53		1.15882		7.65869	
18	21486.79		1.13940		7.63733	
19	22391.14		1.12034		7.53817	

年, Nesbet^[10] 再次使用 HF 方法和一个小基组研究了 BF 自由基的势能曲线, 获得了 8 个价态的光谱常数. 从表 1 中列出的数据可以看出, 这些计算结果^[8-10] 都偏离实验结果较远.

Kurtz 等^[11] 于 1981 年采用多组态微扰理论计算了 BF 自由基 $X^1\Sigma^+$ 态平衡位置附近的势能曲线. 计算中 B 原子采用 [11s5p1d, 5s3p1d] 基组、F 原子采用 [12s5p1d, 6s3p1d] 基组. 通过拟合, 得到了 $X^1\Sigma^+$ 态的光谱常数 (D_e , R_e , ω_e). 显然其 ω_e 值大大偏离实验结果^[5]. Botschwina^[12] 于 1986 年采用 SCEP-CEPA 方法计算了 BF, BH 和 HBF⁺ 的光谱性质. 对 BF 自由基, Botschwina 仅得到了 $X^1\Sigma^+$ 态的平衡核间距, 其结果也偏差实验值^[5] 很大. Peterson 等^[13] 于 1987 年用多种方法 (如 SCF, MP2, MP3, MP4DQ 和 MP4SDQ 等) 和一个收缩高斯基研究了多个双原子分子及离子的光谱特性. 对 BF 自由基而言, Peterson 等使用 MP4SDQ 方法得到的结果与实验数据最接近, 本文将这一方法得到的结果列入表 2 中以便比较. 由表 2 可见, 与先前的计

算结果^[8-12] 相比, Peterson 等的计算结果有较高的精度. 但与本文相比, 一方面其光谱数据不全面; 另一方面其精度也普遍低于本文. 因此仍有较大的改进余地.

Wong 等^[14] 于 1989 年在 CASSCF / 6-311G (d), ST4CCD / 6-311+G (2df), ST4CCD / 6-311+G (d) 和 MP3 / 6-311G (d) 等理论水平上计算了该自由基基态的平衡核间距, 在 CASSCF / 6-311G (d) 理论水平上计算了该自由基的势能曲线并拟合出了 B_e , α_e , $\omega_e x_e$ 和 ω_e 等光谱常数. 由表 2 可见, 其 R_e 值虽偏离实验结果^[5] 只有 0.67%, 但其 ω_e 偏离实验值^[5] 高达 1.22%. 李兆龙等^[15] 于 1998 年在 QCISD(T)/6-311+G(3df, 2p) 理论水平上计算了该自由基基态的势能曲线, 并同时用 Morse 和 ER 函数拟合出了各自相应的光谱常数. 本文将其得到的较好结果列入表 2 中以进行比较. 显然, 其光谱常数依然偏离实验值较大. 谢安东等^[16] 于 2005 年使用 SAC/SAC-CI 方法和 D95++, 6-311++g, 6-311++g** 及 D95(d) 等基组. 分别对该自由基基

态、第一和第二激发态的平衡结构和谐振频率进行了优化. 并用优选出的 6-311++g** 基组进行了势能曲线计算. 通过拟合, 他们也得到了相应于各态的光谱常数. 由于他们在计算中使用的基组很小, 其结果与实验值^[5]相比仍有较大偏差.

综上所述, 本文得到的光谱常数总体上最接近实验值. 一方面, 本文在计算中考虑了相对论修

正和核价相关修正、同时还考虑了电子的三重激发和四重激发 (Davidson 修正); 另一方面, 本文还使用了价态范围内的最大相关一致基: aug-cc-pV6Z. 从这些角度上讲, 本文在 MRCI+Q /aug-cc-pV6Z+CV+DK 理论水平上得到的势能曲线能够用来准确预测该自由基的振动能级、惯性转动常数等分子常数.

表 4 MRCI+Q/aug-cc-pV6Z+CV+DK 理论水平得到的 $J = 0$ 时的 BF 自由基 $a^3\Pi$ 态的 $G(v)$, B_v 和 D_v 值及与实验结果的比较

v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}		$D_v/10^6 \text{ cm}^{-1}$	
	本文	本文	实验值 ^[3]	本文	实验值 ^[3]
0	662.22	1.40664	1.4056	6.39859	6.29
1	1972.28	1.39106	1.3904	6.31846	6.4
2	3267.83	1.37771	1.3741	5.7748	
3	4571.91	1.37413	—	4.00755	
4	594.55	1.38783	1.3424	1.90913	
5	7428.78	1.41361		0.97303	
6	9053.92	1.44220		0.86790	
7	10808.47	1.46969		0.98766	
8	12679.62	1.49545		1.11760	
9	14656.04	1.51967		1.22097	
10	16728.62	1.54259		1.30090	
11	18890.08	1.56446		1.36613	
12	21134.42	1.58544		1.42645	
13	23456.47	1.60573		1.49530	
14	25851.40	1.62560		1.60250	
15	28313.80	1.64564		1.82479	
16	30835.57	1.66715		2.27261	
17	33403.05	1.69183		2.94144	
18	35998.31	1.72013		3.53293	
19	38608.47	1.74943		3.66518	

3.2 分子常数

利用 MRCI+Q/aug-cc-pV6Z+CV+DK 计算得到的势能曲线, 借助于 MOLCAS 7.4 程序包^[33], 找到了 $J = 0$ 时 BF 自由基 $X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi$ 态的全部振动态、并计算了每一电子态前 20 个振动态的振动能级 $G(v)$ 、惯性转动常数 B_v 和离心畸变常数 D_v , 这些结果已列于表 3、表 4 中. 为便于比较, 表 3、表 4 中还列出了已有的实验结果^[3,7]. 另外, Onaka^[2] 于 1957 年观察到的基态光谱数据经 Botschwina^[12] 于 1986 年拟合后得到了基态前 5

个振动态的振动能级, 这一拟合结果也一并列入表 3 中进行比较.

从表 3 容易看出, 本文得到的振动能级偏离已有实验结果^[2,12] 的最大值仅 0.8 cm^{-1} (这对应于 $v = 3$ 的情形). 因此可以说, 表 3 列出的振动能级与已有的实验结果^[2,12] 相当一致. 这种比较也显示出 $X^1\Sigma^+$ 态振动能级的计算结果是非常准确的.

报道 BF 自由基 $X^1\Sigma^+$ 态 B_v 和 D_v 实验结果的文献非常少, 仅有的数据是由 Nakanaga 等^[7] 给出的. 为便于比较, 本文将这一实验结果^[7] 列入该表. 对 B_v 而言, 本文结果与实验结果^[7] 相符

很好. 当 $v = 0$ 和 1 时, 本文结果偏离实验结果 [7] 仅 0.038%. 至于高阶小量 D_v , 当 $v = 0$ 和 1 时, 本文结果偏离实验数据 [7] 最大也只有 0.56%, 都是比较准确的. 据此, 作者有理由相信表 3 列出的高振动态的 B_v 和 D_v 值也是准确的.

通过比较还发现, 该自由基 $a^3\Pi$ 态的 B_v 和 D_v 值与实验数据 [3] 也很符合, 如当 $v = 0$ 和 1 时, B_v 偏离与实验值 [3] 仅分别为 0.074% 和 0.047%. 高阶小量 D_v 偏离实验值 [3] 也仅 1.72% 和 1.27%. 据此, 作者认为表 4 列出的高振动态的 B_v 和 D_v 值同样是准确的.

4 结论

本文利用 MRCI 方法和相关一致基 aug-cc-pV6Z, 在 0.095—1.33 nm 的核间距范围内计算了该自由基 $X^1\Sigma_g^+$ 态和 $a^3\Pi$ 态的势能曲线. 为提高

势能曲线的计算精度, 计算中还考虑了 Davidson 修正、相对论修正和核价相关修正对势能曲线的影响. 核价相关修正是由 cc-pCV5Z 基组计算的; 考虑相对论修正时, 采用的计算方法是 DKH2 近似、并在 cc-pV5Z 基组水平上计算相对论修正值. 利用得到的势能曲线, 拟合出了各种情况下的光谱常数、并进行了详尽的分析和讨论. 结果表明: 在 MRCI+Q/aug-cc-pV6Z+CV+DK 理论水平上获得的光谱常数总体上最接近实验值. 利用 MRCI+Q/aug-cc-pV6Z+CV+DK 理论水平上得到的势能曲线, 通过求解径向振转 Schrödinger 方程, 找到了 $J = 0$ 时这两个电子态的全部振动态, 计算了每一电子态前 20 个振动态的振动能级、惯性转动常数和离心畸变常数, 其值与已有实验结果一致. 本文报道的光谱常数和分子常数达到了很高的精度, 且多数分子常数均为首次报道, 能为进一步的光谱实验提供可靠的参考.

- [1] Chrétien M, Miescher E 1949 *Nature* **163** 996
- [2] Onaka R 1957 *J. Chem. Phys.* **27** 374
- [3] Barrow R F, Premaswarup D, Winternitz J, Zeeman P B 1958 *Proc. Phys. Soc.* **71** 61
- [4] Lovas F J, Johnson D R 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 41
- [5] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure (IV)* (New York: Van Nostrand Reinhold Company)
- [6] Zahniser M S, Gersh M E 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 52
- [7] Nakanaga T, Takeo H, Kondo S, Matsumura C 1985 *Chem. Phys. Lett.* **114** 88
- [8] Nesbet R K 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 3619
- [9] Huo W M 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 624
- [10] Nesbet R K 1964 *J. Chem. Phys.* **43** 4403
- [11] Kurtz A H, Jordan K D 1981 *Chem. Phys. Lett.* **81** 104
- [12] Botschwina P 1986 *J. Mol. Spectrosc.* **118** 76
- [13] Peterson K A, Woods R C 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 4409
- [14] Wong M W, Nobes R H, Bouma W J, Radom L 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 2971
- [15] Li Z L, Su K H, Wang Y B, Wen Z Y 1998 *J. Mol. Sci.* **14** 242 (in Chinese) [李兆龙, 苏克和, 王育彬, 文振翼 1998 分子科学学报 **14** 242]
- [16] Xie A D, Zhu Z H 2005 *Chem. Acta Sin.* **63** 2126 (in Chinese) [谢安东, 朱正和 2005 化学学报 **63** 2126]
- [17] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [18] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [19] Mourik V 1999 *Mol. Phys.* **96** 529
- [20] Reiher M, Wolf A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2037
- [21] Wolf A, Reiher M, Hess B A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9215
- [22] Woon D E, Dunning T H 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 4572
- [23] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [24] Richartz A, Buenker R J, Peyerimhoff S D 1978 *Chem. Phys.* **28** 305
- [25] Shi D H, Zhang X N, Sun J F, Zhu Z L 2011 *Mol. Phys.* **109** 1453
- [26] Shi D H, Li W T, Zhang X N, Sun J F, Liu Y F, Zhu Z L, Wang J M 2011 *J. Mol. Spectrosc.* **265** 27
- [27] Shi D H, Liu H, Sun J F, Liu Y F, Zhu Z L 2010 *J. Mol. Spectrosc.* **264** 55
- [28] Zhang X N, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2011 *Mol. Phys.* **109** 1627
- [29] Zhang X N, Shi D H, Sun J F, Zhu Z L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 043105
- [30] 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]
- [31] Bai F J, Yang C L, Qian Q, Zhang L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 549
- [32] 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 MOLPRO, version 2008.1, a package of *ab initio* programs, <http://www.molpro.net>
- [33] Krogh J W, Lindh R, Malmqvist P -Å, Roos B O, Veryazov V and Widmark P -O 2009 User Manual, Molcas Version 7.4 (Lund: Lund University)

Spectroscopic parameters and molecular constants of $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi$ electronic states of BF radical*

Shi De-Heng^{1)†} Niu Xiang-Hong²⁾ Sun Jin-Feng²⁾ Zhu Zun-Lue²⁾

1) (Department of Foundation, The First Aeronautical College of Air Force, Xinyang 464000, China)

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

(Received 12 June 2011; revised manuscript received 5 August 2011)

Abstract

The potential energy curves (PECs) of the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi$ electronic states of the BF radical are studied by employing the *ab initio* quantum chemical method. The calculations are performed by using the complete active space self-consistent field (CASSCF) method followed by the valence internally contracted multireference configuration interaction (MRCI) approach in combination with the basis set, aug-cc-pV6Z, for internuclear separations from 0.095 to 1.33 nm. The effects of the Davidson modification and core-valence correlation and relativistic corrections on the PECs are included. The way to consider the relativistic correction is to employ the second-order DouglasKroll Hamiltonian approximation. The relativistic correction is carried out at the level of cc-pV5Z basis set. And the core-valence correlation correction is made by using the cc-pCV5Z basis set. With the PECs obtained here, the spectroscopic parameters (D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e and α_e) are determined and compared with those reported in the literature. With the PECs obtained by the MRCI+Q/aug-cc-pV6Z+CV+DK calculations, the complete vibrational states are computed for each electronic state when $J = 0$. And the vibrational levels, the inertial rotation constants and the centrifugal distortion constants of the first 20 vibrational states of each electronic state are reported. On the whole, as expected, the spectroscopic parameters and molecular constants closest to the experimental data are determined by the MRCI+Q/ aug-cc-pV6Z+DK+CV calculations for the two electronic states.

Keywords: core-valence correlation correction, relativistic correction, potential energy curve, spectroscopic parameter

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

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10874064 and 61077073), the Program for Science & Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province in China (Grant No. 2008 HASTIT008), and the Natural Science Foundation of Educational Bureau of Henan Province in China (Grant No. 2011C140002).

† E-mail: scattering@sina.com.cn