

BP⁺ 基态和激发态的势能曲线和光谱性质的研究*

郭雨薇 张晓美 刘彦磊 刘玉芳†

(河南师范大学, 物理与电子工程学院, 新乡 453007)

(2013年5月21日收到; 2013年6月24日收到修改稿)

本文利用量子化学中的多参考组态相互作用方法(MRCI), 在 aug-cc-pVQZ 级别计算了在环境科学中具有重要作用的离子 BP⁺. 得到了对应三个离解极限 B⁺(¹S_g)+P(⁴S_u), B⁺(¹S_g)+P(²D_u) 以及 B⁺(¹S_g)+P(²P_u) 的 6 个 Λ -S 态势能曲线. 在计算中还考虑了 Davidson 修正 (+Q) 和标量相对论效应, 用以提高计算精度. 通过分析 Λ -S 态的电子结构, 确认了电子态的多组态特性. 计算中首次纳入了旋轨耦合效应, 获得了由 BP⁺ 离子的 6 个 Λ -S 态分裂出的 10 个 Ω 态的势能曲线. 计算得到的势能曲线表明相同对称性的 Ω 态的势能曲线存在着明显的避免交叉. 在得到的 Λ -S 态和 Ω 态的势能曲线的基础上, 运用 LEVEL8.0 程序通过求解核径向的 Schrödinger 方程, 得到了相应的 Λ -S 态和 Ω 态的光谱常数 T_e , R_e , ω_e , $\omega_e\chi_e$, B_e 和 D_e , 其中基态 X⁴ Σ^- 的光谱常数与已有的理论值符合的非常好, 文中其他电子态的光谱常数均为首次报道.

关键词: 多参考组态相互作用方法(MRCI), 势能曲线, 光谱常数, 旋轨耦合效应

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

DOI: 10.7498/aps.62.193301

1 引言

从理论计算的角度导出双原子分子的势能函数一直是原子与分子物理重要的研究课题之一^[1]. 分子势能函数是在 Born-Oppenheimer(B-O) 近似下对分子性质的完全描述, 同时也是研究原子与分子碰撞和反应动力学的基础^[2], 在原子团簇的形成、离解及稳定性分析中尤为重要. BP 分子属于一种半导体材料, 它和它的离子 BP⁺ 在分子反应中的物理化学性质引起了研究者的广泛关注^[3-11]. 早在 1972 年, Gingerich^[3] 运用 Knudsen 质谱仪测定了 BP 分子的离解能和电离能上限. 21 年后 Boldyrew 等^[4,5] 运用 Moller-Plesset 和 QCISD(T) 方法对 BP 分子的低激发态做了计算. 1994 年后, 对于分子 BP 的理论研究仍有报道^[6-10]. 直到 2008 年, Roberto 等^[11] 首次报道了 BP⁺ 的基态 X⁴ Σ^- 和最低激发态 A⁴ Π 的 MRCI 计算结果, 并确定了它们的光谱常数 T_e , R_e , ω_e , $\omega_e\chi_e$ 和 B_e .

从前人的研究可以看出, 在过去的几十年时间里, 大多数研究主要集中在 BP 分子上, 对于 BP⁺ 离

子的研究要少得多. 到目前为止, 对 BP⁺ 的理论计算集中在基态和最低激发态上. 我们的工作是在前人的基础上利用内收缩多参考组态相互作用 MRCI 方法开展的, MRCI 方法被认为是目前处理相关能的最好的方法^[12,13], 在计算量和精度两方面取得了很好的平衡^[14]. 具体地讲就是利用 MRCI^[15,16] 计算了 BP⁺ 离子的基态和 5 个激发态的势能曲线, 并以此为基础, 利用 LEVEL8.0 程序拟合出光谱常数, 并与 Roberto Liguerrri 等^[11] 对 Λ -S 态 X⁴ Σ^- 的计算结果做对比, 表明得到的结果非常接近. 我们的工作不仅为实验上研究 BP⁺ 复杂的光谱性质提供了相关的电子结构信息, 而且也和相关体系的分子反应动力学^[17,18] 研究提供了可靠的理论依据.

2 计算方法与细节

本文所有与电子结构有关的计算都是应用由 Werner 和 Knowles 开发的 ab initio 程序 MOLPRO 2010.1 版^[19] 进行的. 然后, 应用 LEVEL8.0^[20] 程序, 基于计算的 MRCI 绝热势能曲线, 求解核运动径向 Schrödinger 方程^[21], 得到电子态的光谱常数.

* 国家自然科学基金(批准号: 11274096)和河南省创新型科技人才队伍建设工程(批准号: 124200510013)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yf-liu@htu.cn

为了得到 BP^+ 的基态和低激发态的绝热势能曲线, 我们选取核间距从 1 Å 到 6.0 Å 之间的 101 个点作单点能计算. 在每一个单点计算中, 首先用自旋限制的 Hartree-Fock(RHF) 方法计算了 BP^+ 的基态 $X^4\Sigma^-$ 的分子轨道, 生成基态的单组态波函数; 随后以此 RHF 的计算结果作为初始波函, 利用态平均的全活性空间自洽场方法 (CASSCF)^[22,23] 进行轨道优化; 最后以 CASSCF 优化得到的多组态波函数作为参考波函, 利用内收缩多参考态相互作用方法 (MRCI) 进行多参考态的单双激发组态相互作用计算, 得到了相应的势能曲线, 为了进一步提高势能曲线的质量, 计算过程中还考虑了 Davidson 修正 (+ Q) 和标量相对论效应.

BP^+ 原子团属 $C_{\infty v}$ 点群, 由于 MOLPRO 程序自身的限制, 计算中使用了 $C_{\infty v}$ 群的子群 $C_{2v}^{[24]}$ 群. C_{2v} 群拥有 4 个不可约表示, 分别是 A_1, B_1, B_2, A_2 . 在计算过程中 BP^+ 自由基的 8 个轨道被选为活性空间, 包括 4 个 a_1 、2 个 b_1 和 2 个 b_2 对称性的分子轨道, 他们对应 B 原子的原子轨道 2s2p 和 P 的原子轨道 3s3p. B^+ 的外层电子 $2s^2$ 和 P 的外层电子 $3s^23p^3$ 被放置在活性空间内, 剩下的 12 个电子被冻结而不进行相关能的计算. 在计算过程中, BP^+ 的 7 个电子进行了相关能的计算. 最后得到了 6 个 Λ -S 态的势能曲线.

自旋轨道相互作用^[25,26] 的研究借助于 MRCI+ Q 计算之后的全电子的 Breit-Pauli 哈密顿计算, 计算中利用的是态相互作用方法, 即通过在电子哈密顿本征函数基中对角化电子哈密顿本征函数和自旋轨道哈密顿本征函数之和获得自旋轨道本征态. 其中哈密顿矩阵元 H_{el} 和 H_{SO} 分别来自于 MRCI+ Q 和 CASSCF 计算. 自旋轨道相互作用使得 BP^+ 自由基的 6 个 Λ -S 态分裂为 10 个 Ω 态.

应用 LEVEL 程序, 我们得到了所有电子态的光谱常数, 包括绝热激发能 T_e , 平衡键长 R_e , 简谐振频率 ω_e , 非谐振频率 $\omega_e x_e$, 转动常数 B_e , 离解能 D_e 等^[27]. 同时为了说明 Λ -S 电子态的多组态性质, 文中给出了 R_e 处主要的电子组态以及相应的权重.

3 结果与讨论

3.1 Λ -S 态的势能曲线与光谱常数

本文利用相对论的多参考组态相互作用方法 (MRCI+ Q) 在 AVQZ 水平上研究了 BP^+ 的 6 个 Λ -

S 态 ($X^4\Sigma^-, ^2\Sigma^-, ^2\Pi(\text{I}), ^2\Delta, ^2\Sigma^+, ^2\Pi(\text{II})$). 这六个电子态对应的离解极限见表 1. 从表 1 中可以看出计算所得 P 原子的原子态的能级差 $^2D_u - ^4S_u$ 和 $^2P_u - ^4S_u$ 分别为 11016.31 cm^{-1} 和 18672.90 cm^{-1} , 与相应的观测值 11361.02 和 18722.71 cm^{-1} ^[28] 非常接近. 计算得到 Λ -S 态的势能曲线见图 1, 从图 1 可以看出, 所有电子态均为束缚态. 利用 LEVEL8.0 程序拟合的各态的光谱常数列在了表 2 中, 表 2 同时还给出了各个电子态在平衡位置处主要的电子组态及权重.

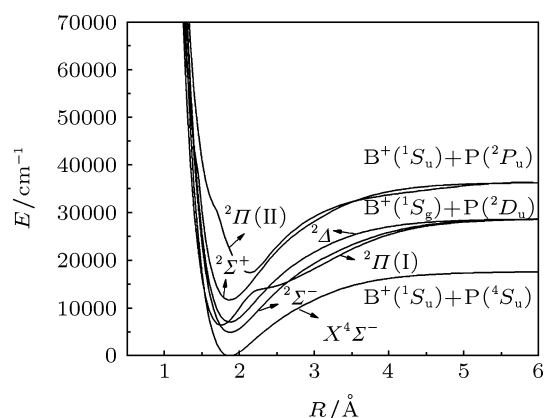


图 1 BP^+ 自由基的 Λ -S 态的势能曲线

BP^+ 离子的基态 $X^4\Sigma^-$ 与离解极限 $\text{B}^+(^1S_g) + \text{P}(^4S_u)$ 存在着——对应的关系, 该电子态在平衡位置 $R_e = 1.872 \text{ Å}$ 处主要的电子组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^{\alpha\alpha} 3\sigma^{\alpha} 2\pi^0 4\sigma^0$ (86.7%). 计算得到的离解能 D_e 为 2.23 eV, 预测得到的谐性振动常数 ω_e 为 730.66 cm^{-1} . 这些结果与 Roberto 等人的结果符合的很好, 我们计算的平衡核间距比他们的大 0.011 Å , 振动常数 ω_e 仅差 5.3 cm^{-1} .

B^+ 离子的基态 1S_g 和 P 原子的第一激发态 2D_u 通过相互作用可以形成 3 个双重态 ($^2\Sigma^-, ^2\Pi(\text{I}), ^2\Delta$). 通过计算我们确定它们之中能量最低的电子态为 $^2\Sigma^-$, 激发能 $T_e = 4929.90 \text{ cm}^{-1}$, 预测到的势阱深度为 3.014 eV, 较基态的势阱深, 表明在相关的化学反应过程中可以较为容易的观测到这个态的存在. 对于 $^2\Delta$ 和 $^2\Sigma^-$ 态, 除了激发能 T_e 之外, 其余的光谱常数非常接近, 平衡核间距 R_e 和振动常数 ω_e 的差别仅仅只有 0.01 Å 和 25.43 cm^{-1} . $^2\Pi(\text{I})$ 的激发能 T_e 介于 $^2\Delta$ 和 $^2\Sigma^-$ 态之间, $^2\Pi(\text{I})$ 态具有较小的平衡核间距. 另外 $^2\Pi(\text{I})$ 态的势能曲线在键长 2.2 Å 处存在一个势垒, 这可能是由于 $^2\Pi(\text{I})$ 和 $^2\Pi(\text{II})$ 的避免交叉引起的.

第三支离解极限 B^+ (1S_g)+ $P(^2P_u)$ 所对应的电子态 $^2\Sigma^+$ 和 $^2\Pi(II)$ 都具有较高的能量, T_e 分别为 11701.37 cm^{-1} 和 16722.70 cm^{-1} . $^2\Pi(II)$ 态具有较大的平衡核间距, 在 $R_e = 2.142\text{ \AA}$ 处, 主要的电子组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^{\alpha 3} 3\sigma^2 2\pi^0 4\sigma^0$ (67.1) 和 $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^{\alpha\alpha\beta} 3\sigma^2 2\pi^0 4\sigma^0$ (8.8), 这充分说明了我们利用多参考的组态相互作用方法研究 BP^+ 离子的必要性.

表 1 BP^+ 基态和低激发 Λ - S 态的离解极限

Λ - S 态	原子态 ($B^+ + P$)	能量/ cm^{-1}	
$X^4\Sigma^-$	$^1S_g + ^4S_u$	0	0
$^2\Sigma^-, ^2\Pi(I), ^2\Delta$	$^1S_g + ^2D_u$	11016.31	11361.02 ^{a)}
$^2\Sigma^+, ^2\Pi(II)$	$^1S_g + ^2P_u$	18672.90	18722.71 ^{a)}

a) 文献 [28].

3.2 Ω 态的势能曲线和光谱常数

旋轨耦合效应使 BP^+ 的 6 个 Λ - S 态分裂为 10 个 Ω 态, 其中包括 5 个 $\Omega = 1/2$ 态, 4 个 $\Omega = 3/2$ 态和 1 个 $\Omega = 5/2$ 态. Ω 态对应的离解极限列于表 3. 从表 3 可以得出考虑了自旋轨道作用后的 P 原子态的能级差 $^2D_{3/2} - ^4S_{3/2}$, $^2D_{5/2} - ^4S_{3/2}$, $^2P_{1/2} - ^4S_{3/2}$ 和 $^2P_{3/2} - ^4S_{3/2}$ 分别为 10947.39 , 11045.85 , 18552.19 和 18622.42 cm^{-1} , 与对应的实验值 11361.02 , 11376.63 , 18722.71 和 18748.01 cm^{-1} 符合得很好. 计算所得的 Ω 态势能曲线在图 2 中给出, 相应 Ω 态的光谱常数列在了表 4, 同时还给出了各个 Ω 态在平衡位置附近的主要 Λ - S 态.

考虑自旋轨道相互作用后, Ω 态的基态为 $X1/2$ 态, 在平衡位置附近, $X1/2$ 几乎完全来自

于 Λ - S 态的基态 $X^4\Sigma^-$, 计算结果表明 $X1/2$ 的光谱常数与 $X^4\Sigma^-$ 的结果十分接近. 离解能 D_e 在考虑了自旋轨道相互作用后减小了 0.04 eV . 另一个 Ω 态 $3/2(I)$ 与基态一样由 $X^4\Sigma^-$ 分裂而成的, 光谱常数与 $X1/2$ 的结果几乎完全相同, 只有激发能 T_e 比 $X1/2$ 态的大 2.81 cm^{-1} . 以上结果表明: 虽然旋轨耦合作用造成基态 $X^4\Sigma^-$ 能级分裂, 但是对其基态光谱常数的影响很小. 原因是在计算得到的 Λ - S 态中, 没有与 $X^4\Sigma^-$ 的势能曲线交叉的态.

从图 2 中可以看出, 由于态 - 态之间强的旋轨耦合作用, Ω 态 $1/2(II)$ 和 $1/2(III)$ 的势能曲线存在强烈的避免交叉, 导致这些态的光谱常数与没有考虑旋轨耦合的 Λ - S 态的光谱常数的结果相差很大. 这两个 $\Omega = 1/2$ 态在平衡位置处主要的 Λ - S 态分别为 $^4\Sigma^-$ 和 $^2\Pi$ 态. $3/2(II)$ 和 $3/2(III)$ 态的情况与 $1/2(II)$ 和 $1/2(III)$ 的情况类似, 它们的势能曲线中同样存在着避免交叉.

$\Omega = 5/2$ 态是完全由 $^2\Delta$ 分裂而成的, 因为在所有计算的电子态中, 只有 $^2\Delta$ 态能够分裂出 $\Omega = 5/2$ 的成分, 所以 $\Omega = 5/2$ 态的势能曲线与 $^2\Delta$ 态的势能曲线基本相同. 通过比较它们的光谱常数可以发现, 两者的结果非常接近, 考虑旋轨耦合以后的势阱深度减小了 0.03 eV , 而激发能增加了 40 cm^{-1} . 对于 $\Omega = 1/2$ 对称性的第四个根, 在平衡位置处主要成分来自 Λ - S 态 $^2\Sigma^+$, 并且在平衡位置附近不存在相同对称性的避免交叉, 所以两者的光谱常数同样非常接近. $^2\Pi(II)$ 态分裂出了 $3/2(IV)$ 和 $1/2(V)$, 从这两个 Ω 态的计算结果可以看出, 自旋轨道相互作用使得激发能 T_e 产生了 144 cm^{-1} 的差别, 其余光谱常数都很接近.

表 2 BP^+ 基态和低激发 Λ - S 态的计算光谱常数

Λ - S 态	T_e/cm^{-1}	$R_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	D_e/eV	在 R_e 处主要电子组态/%
$X^4\Sigma^-$	0	1.872	730.66	10.40	0.636	2.23	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^{\alpha\alpha} 3\sigma^{\alpha 2} 2\pi^0 4\sigma^0$ (86.7)
		1.861 ^{b)}	725.36 ^{b)}	8.67 ^{b)}	0.5991 ^{b)}		
$^2\Sigma^-$	4929.90	1.881	756.39	8.05	0.631	3.01	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^{\alpha\beta} 3\sigma^{\alpha 2} 2\pi^0 4\sigma^0$ (84.6)
$^2\Pi(I)$	6452.89	1.756	1066.59	29.50	0.723	2.80	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^{\alpha\alpha\beta} 3\sigma^0 2\pi^0 4\sigma^0$ (72.5)
$^2\Delta$	7105.21	1.872	781.82	8.56	0.636	2.70	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^{\alpha\beta} 3\sigma^{\alpha 2} 2\pi^0 4\sigma^0$ (81.1)
$^2\Sigma^+$	11701.37	1.869	805.06	7.46	0.637	3.08	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^{\alpha\beta} 3\sigma^{\alpha 2} 2\pi^0 4\sigma^0$ (84.4)
$^2\Pi(II)$	16722.70	2.142	823.64	13.30	0.487	2.14	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^{\alpha} 3\sigma^2 2\pi^0 4\sigma^0$ (67.1)
							$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^{\alpha\alpha\beta} 3\sigma^2 2\pi^0 4\sigma^0$ (8.8)

b) 文献 [11].

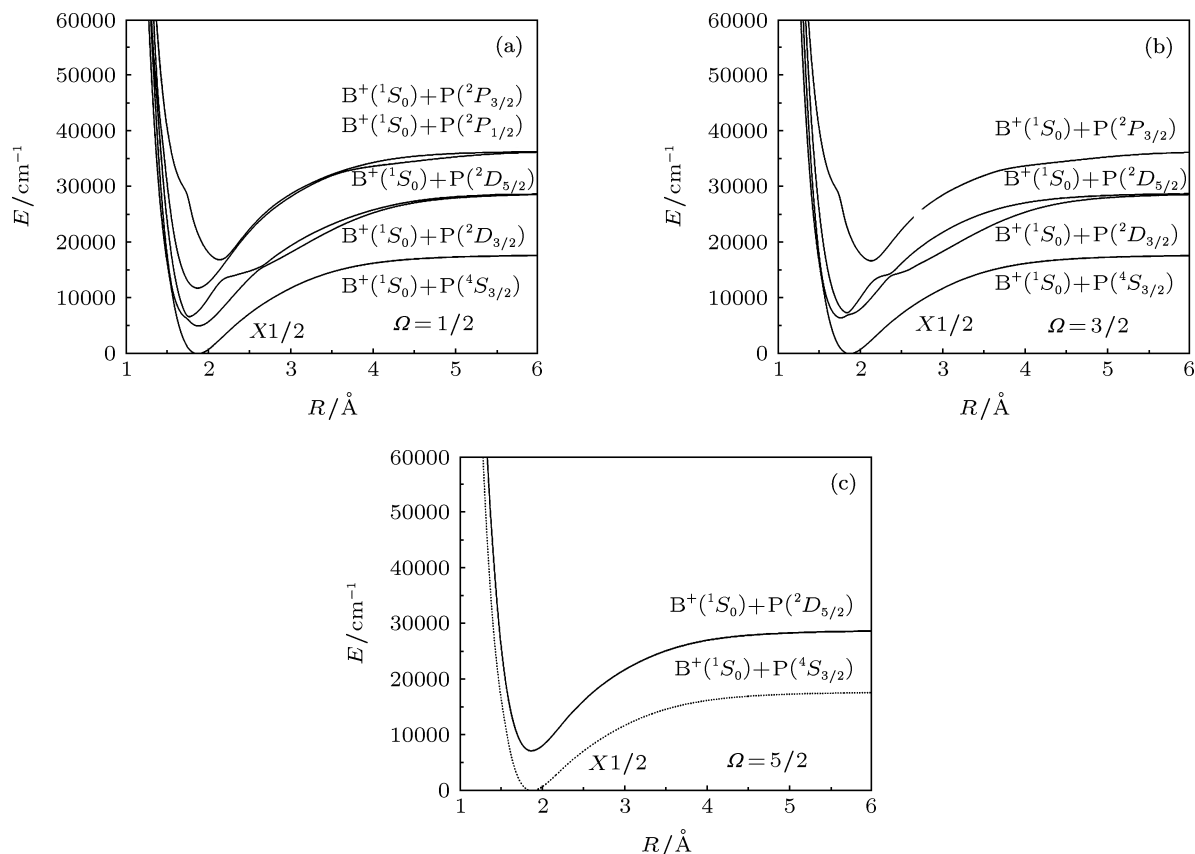


图2 BP⁺ 自由基的 Ω 态的势能曲线 (a) Ω = 1/2 电子态; (b) Ω = 3/2 电子态; (c) Ω = 5/2 电子态

表3 BP⁺ 自由基 Ω 态的离解极限

Ω 态	原子态 (B ⁺ +P)	能量/cm ⁻¹	
1/2,3/2	¹ S ₀ + ⁴ S _{3/2}	0	0
1/2,3/2	¹ S ₀ + ² D _{3/2}	10947.39	11361.02 ^{a)}
1/2,3/2,5/2	¹ S ₀ + ² D _{5/2}	11045.85	11376.63 ^{a)}
1/2	¹ S ₀ + ² P _{1/2}	18552.19	18722.71 ^{a)}
1/2,3/2	¹ S ₀ + ² P _{3/2}	18622.42	18748.01 ^{a)}

a) 文献 [28].

4 结论

本文利用了考虑标量相对论效应的多参考组态相互作用方法 (MRCI+Q) 在相关一致极化价基组 aug-cc-pVQZ 水平上计算了 1.0—6.0 Å 的核间距范围的 6 个 Λ-S 态的势能曲线, 获得的 6 个 Λ-S 态分别与离解极限 B⁺(¹S_g)+P(⁴S_u), B⁺(¹S_g)+P(²D_u) 和 B⁺(¹S_g)+P(²P_u) 对应. 首次纳入的旋轨耦合效应

表4 BP⁺ 自由基的 Ω 态的光谱参数

Ω 态	T _c /cm ⁻¹	R _c /Å	ω _e /cm ⁻¹	ω _e x _e /cm ⁻¹	B _e /cm ⁻¹	D _e /eV	R _c 处主要 Λ-S 态/%
X1/2	0	1.872	731.34	10.44	0.636	2.19	X ⁴ Σ ⁻ (99.99)
3/2(I)	2.81	1.872	731.00	10.42	0.636	2.19	X ⁴ Σ ⁻ (99.99)
1/2(II)	4925.79	1.882	741.06	9.10	0.629	2.94	² Σ ⁻ (99.96)
3/2(II)	6363.97	1.762	706.77	5.93	0.732	2.762	² Π(99.83)
1/2(III)	6466.24	1.765	1189.77		0.713	2.757	² Π(98.47)
5/2	7145.38	1.863	784.68	8.73	0.640	2.677	² Δ(100)
3/2(III)	7228.15	1.842	1147.72		0.661	2.673	² Δ(83.77), ² Π(16.2)
1/2(IV)	11717.17	1.869	803.67	7.38	0.638	3.039	² Σ ⁺ (99.94)
3/2(IV)	16659.97	2.134	829.02	13.45	0.490	2.427	² Π(II)(99.90)
1/2(V)	16803.90	2.142	822.34	12.86	0.487	2.418	² Π(II)(99.90)

使计算的 6 个 Λ -S 态分裂成为 10 个 Ω 态, 所得的具有相同对称性的 Ω 态的势能曲线之间存在明显的避免交叉. 通过求解径向 Schrödinger 方程得到了 Λ -S 态和 Ω 态的光谱常数. 计算得到 Λ -S 态的基态结果与已有的理论计算值符合非常好. 计算结果还给出了束缚态在平衡位置附近主要的电子

组态及其权重, 这些结果体现了 Λ -S 态的多组态性质, 也表明了使用多参考组态方法的必要性. 值得指出的是, 除了 Λ -S 态 $X^4\Sigma^-$ 的结果外, 其余的结果均为首次研究. 这些计算结果可以为实验上进一步研究 BP^+ 复杂的光谱性质提供了一定的理论依据和参考.

- [1] Xu G L, Lv W J, Xiao X H, Zhang X Z, Liu Y F, Zhu Z L, Sun J F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7577 (in Chinese) [徐国亮, 吕文静, 肖小红, 张现周, 刘玉芳, 朱遵略, 孙金锋 2008 物理学报 **57** 7577]
- [2] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular structure and potential energy functions* (Beijing: Science Press) p2 (in Chinese) [朱正和, 俞华根 1997 分子结构与分子势能函数 (北京: 科学出版社) 第 2 页]
- [3] Gingerich K A 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 4239
- [4] Boldyrev A I, Simons J 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 6149
- [5] Boldyrev A I, Gonzales N, Simons J 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 6149
- [6] Gan Z, Grant D J, Harrison R J, Dixon D A 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 124311
- [7] Chan G K, Handy N C 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 5639
- [8] Bruna P J, Grein F 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 3328
- [9] Burrill S, Grein F, 2005 *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **757** 137
- [10] Qu Y, Ma W, Bian X, Tang H, Tian W 2006 *Int. J. Quantum Chem.* **106** 960
- [11] Roberto Linguerri, Najia Komiha, Rainer Oswald, Alexander Mitrushchenkova, Pavel Rosmus 2008 *Chem. Phys.* **346** 1
- [12] Gao F, Yang C L, Zhang X Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2547 (in Chinese) [高峰, 杨传路, 张晓燕 2007 物理学报 **56** 2547]
- [13] 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]
- [14] 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]
- [15] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [16] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [17] Wang X Y, Ding S L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 423 (in Chinese) [王晓艳, 丁世良 2004 物理学报 **53** 423]
- [18] Han H X, Peng Q, Wen Z Y, Wang Y B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 78 (in Chinese) [韩慧仙, 彭谦, 文振翼, 王育彬 2005 物理学报 **54** 78]
- [19] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schütz M, Celani P, Korona T, Rauhut G, Amos R D, Bernhardsson A <http://www.molpro.net>.
- [20] 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
- [21] Zhang J P, Chen L, Shi D H 2008 *J. At. Mol. Phys.* **25** 739 (in Chinese) [张金平, 陈丽, 施德恒 2008 原子与分子物理学报 **25** 739]
- [22] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [23] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **115** 259
- [24] Xu K Z 2006 *Advanced atomic and molecular physics 2nd ed.* (Beijing: Science Press) p212 (in Chinese) [徐克尊 2006 高等原子分子物理学 2 版 (北京: 科学出版社) 第 212 页]
- [25] Yan B, Pan S F, Wang Z G, Yu J H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5618 (in Chinese) [闫冰, 潘守甫, 王志刚, 于俊华 2005 物理学报 **54** 5618]
- [26] Li R, Lian K Y, Li Q N, Miao F J, Yan Bing, Jin M X 2012 *Chin. Phys. B* **21** 123102
- [27] Xu K Z 2006 *Advanced atomic and molecular physics 2nd ed.* (Beijing: Science Press) p153 (in Chinese) [徐克尊 2006 高等原子分子物理学 2 版 (北京: 科学出版社) 第 153 页]
- [28] Moore C E 1971 *Atomic energy levels* (Washington, DC: National Bureau of Standards)

Investigation on the potential energy curves and spectroscopic properties of the low-lying excited states of BP*

Guo Yu-Wei Zhang Xiao-Mei Liu Yan-Lei Liu Yu-Fang[†]

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

(Received 21 May 2013; revised manuscript received 24 June 2013)

Abstract

The multi-reference configuration interaction (MRCI) method in quantum chemistry is used to investigate the BP⁺ at the level of aug-cc-pVQZ basis set. The potential energy curves of 6 Λ -S states of BP⁺ radical are obtained, which can be correlated to the dissociation limit B⁺(¹S_g)+P(⁴S_u), B⁺(¹S_g)+P(²D_u) and B⁺(¹S_g)+P(²P_u). In order to get the accurate potential energy curves, the Davidson correction (+Q) and scalar relativistic effect are taken into consideration. Analyses of the electronic structures of Λ -S states demonstrate that the Λ -S electronic states are multi-configurational in nature. The spin-orbit interaction is considered for the first time so far as we have, which makes 6 Λ -S states split to 10 Ω states. The calculation results show that the crossing between the Ω states of the same symmetry can be avoided. Then the spectroscopic constants of the bound Λ -S and Ω states are obtained by solving the radial Schrödinger equation with the program LEVEL8.0 according to the MRCI wave functions. By comparing with available experimental results, the spectroscopic constants of ground states are in good agreement with the available theoretical values. The remaining computational results in this paper are reported also for the first time.

Keywords: multi-reference configuration interaction method(MRCI), potential energy curve, spectroscopic constant, spin-orbit coupling

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

DOI: 10.7498/aps.62.193301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274096), and the Innovation Scientists and Technicians Troop Construction Projects of Henan Province, China (Grant No. 124200510013).

[†] Corresponding author. E-mail: yf-liu@htu.cn