

**BeC分子基态和低激发态光谱性质和解析势能函数**

张计才 孙金锋 施德恒 朱遵略

**Spectroscopic properties and analytical potential energy function of ground and low-lying excited states of BeC molecule**

Zhang Ji-Cai Sun Jin-Feng Shi De-Heng Zhu Zun-Lue

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 053102 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181695

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181695>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

GeS分子基态和低激发态的势能曲线与光谱性质

Potential energy curves and spectroscopic properties of GeS molecules: in ground states and low-lying excited states

物理学报. 2016, 65(6): 63102 <https://doi.org/10.7498/aps.65.063102>

基于ab initio计算的CF<sup>-</sup>离子低激发态光谱性质研究

Spectroscopic properties of low-lying excited electronic states for CF<sup>-</sup> anion based on ab initio calculation

物理学报. 2017, 66(2): 23101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.023101>

BH<sup>+</sup>离子基态及激发态的势能曲线和跃迁性质的研究

Potential energy curves and transition properties for the ground and excited states of BH<sup>+</sup> cation

物理学报. 2018, 67(4): 43101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172409>

激发态Li原子和基态Ar原子的相互作用势及低能弹性碰撞

Elastic collisions between excited-state Li and ground-state Ar atoms at low temperature and analytic potential energy function and molecular constants of the LiAr (A<sup>2</sup>Π) radical

物理学报. 2015, 64(4): 43401 <https://doi.org/10.7498/aps.64.043401>

ZnH分子激发态的电子结构和跃迁性质的理论计算

Theoretical study on the electronic structure and transition properties of excited state of ZnH molecule

物理学报. 2017, 66(6): 63103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.063103>

GeO分子激发态的电子结构和跃迁性质的组态相互作用方法研究

Configuration interaction study on electronic structures and transitional properties of excited states of GeO molecule

物理学报. 2015, 64(12): 123101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.123101>

# BeC 分子基态和低激发态光谱性质和解析势能函数\*

张计才<sup>†</sup> 孙金锋 施德恒 朱遵略

(河南师范大学物理与材料科学学院, 新乡 453007)

(2018 年 9 月 11 日收到; 2018 年 12 月 19 日收到修改稿)

BeC 是一个具有丰富低激发电子态的分子, 本文基于动态权重完全活性空间自洽场方法获得的参考波函数, 采用多参考组态相互作用方法对 BeC 分子进行高精度的从头计算, 获得了 BeC 分子  $X^3\Sigma^-$ ,  $A^3\Pi$ ,  $b^1\Delta$ ,  $c^1\Pi$  和  $d^1\Sigma^+$  共 5 个电子态的势能曲线. 为了获得精确的光谱结果, 在计算中考虑了标量相对论效应修正, 并把相互作用能外推至完全基组极限. 在此基础上获得了这些态的光谱常数和偶极距, 以及一些允许跃迁的跃迁偶极距、弗兰克-康登因子和辐射寿命. 最后, 通过扩展的 Rydberg 函数拟合获得了基态势能曲线精确的解析表达式.

**关键词:** 动态权重, 光谱常数, 跃迁特性, BeC

**PACS:** 31.15.vn, 32.70.Cs, 33.20.-t

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181695

## 1 引言

作为在银河系中质量丰度位列第四的元素, 碳在地壳中的含量仅为 0.2%, 质量丰度排名为第十五, 而铍是最轻的碱土金属元素, 被广泛应用于制造轻便硬质合金. 铍以及含铍合金具有独特的物理化学特性, 在电子、原子能和航空航天等不同的工业领域中得到广泛应用. 碳化铍在等离子体物理<sup>[1,2]</sup>、宇宙化学<sup>[3-5]</sup> 以及新材料的开发等领域有着非常大的潜在应用. 但是到目前为止, 仅有少数几个实验和理论工作来研究铍-碳二元团簇<sup>[6-15]</sup>, 因对 Be 与 C 相互作用的研究能够为碳化铍二元团簇的研究提供可靠的理论依据, 所以, 对双原子分子 BeC 的理论研究引起了广泛关注<sup>[6-19]</sup>.

在分子轨道理论中, 强束缚表明成键分子轨道的高占有和较大的键级. 在研究分子的某个激发态时, 该激发态可能与其他电子态相互作用, 这个态

的电子组态随着核间距离的改变可能发生剧烈的变化. 由于电子态的相互作用, 离解能将不再适用于表征键的强度, 而电子态的平衡位置和振动频率则可以. 通常把具有比基态平衡位置小的和谐振频率大的态称之为强束缚态 (strongly-bound state). 如果分子电子态的能量低于相应态的离解极限, 则称该电子态为束缚态. 如果该电子态的总能量比所有可能的离解通道的总能量低, 则称为热力学稳定态. 1993 年, Wright 和 Kolbuszewski<sup>[7]</sup> 通过研究发现 BeC 分子具有强束缚双激发态的特性, 并给出了这些低激发电子态的势能曲线和光谱常数; 同年, Borin 和 Omellas<sup>[8]</sup> 使用多参考单双激发组态相互作用方法研究了 BeC 分子的电子结构和光谱性质, 计算了 13 个低激发电子态的势能曲线, 给出了这些态的光谱常数、激发能、振动能级以及偶极距等数据. 在 2004 年, Pelegriani 等<sup>[10]</sup> 利用 6-311+G 基组并使用多参考组态相互作用 (multi-reference configuration interaction, MRCI) 方法研究了

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61275132, 11274097) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [jicaiz@htu.cn](mailto:jicaiz@htu.cn)

BeC 分子第一离解极限下的基态  $X^3\Sigma^-$  和激发态  $A^3\Pi$  两个电子态, 获得了平衡位置、谐振频率以及离解能等相关光谱常数. Teberkidis 等<sup>[19]</sup> 使用单双激发的多参考布里渊-维格纳耦合簇 (multireference Brillouin-Wigner coupled cluster method restricted to single and double excitations, MRBW-CCSD) 方法, 通过外推至完全基组极限, 获得了基态的平衡位置、离解能等光谱常数. BeC 分子有非常低的电子激发态, 该激发态大约高于基态  $2300\text{ cm}^{-1}$ , 因此, 利用单参考方法研究该体系将是一个挑战. 实验上已经获得 BeC 分子的基态转动常数  $B_0 = 1.162\text{ cm}^{-1}$ , 但由于势的复杂形状和实验数据的稀缺, 没有获得平衡位置等其他光谱常数的信息<sup>[6]</sup>.

完全活性空间自洽场方法在确定分子激发态的电子结构, 尤其是具有多参考特征的激发态等方面是一种非常重要的方法. 然而, 当一个避免交叉态未包含态平均时, 计算将导致另一个态的势能曲线存在不连续行为. 由于分子系统随着能量的增加态密度也增加, 这时在进行态平均计算时采取增加越来越多态的方法有时是无效的. 为了处理这样的问题, Deskevich 等<sup>[20]</sup> 和 Dawes 等<sup>[21]</sup> 提出了一种动态权重方法, 即在完全活性空间自洽场 (complete active space self-consistent field, CASSCF) 计算中通过自动改变态的平均权重来获得光滑的势能曲线. 本文采用动态权重态平均完全活性空间自洽场 (dynamically weighted state averaged complete active space self-consistent field, DW-SA-CASSCF) 方法得到的函数作为利用内收缩多参考组态相互作用 (internally contracted multi-reference configuration interaction, icMRCI)<sup>[22,23]</sup> 方法进行计算的参考波函数, 研究了 BeC 分子第一和第二离解极限下 5 个电子态 ( $X^3\Sigma^-$ ,  $A^3\Pi$ ,  $b^1\Delta$ ,  $c^1\Pi$  和  $d^1\Sigma^+$ ) 的光谱和跃迁性质, 并对基态  $X^3\Sigma^-$  的解析势能函数进行了有益探索.

## 2 计算方法

由 Deskevich 等<sup>[20]</sup> 和 Dawes 等<sup>[21]</sup> 所提出的 DW-SA-CASSCF 能量表达式为

$$E^{\text{DW-SA}} = \sum_i^N \omega_i (\{E^{\text{CAS}}\}) E^{\text{CAS},i}, \quad (1)$$

式中  $E^{\text{CAS},i}$  是第  $i$  个态的 CAS 能量,  $\omega_i$  是这个态的权重, 该参数是所有 CAS 态能量的显函数, 求和遍布所有态平均中的  $N$  个态. 能量相关权重函数定义为<sup>[20,21]</sup>:

$$\begin{aligned} \omega_i &= f(\Delta E), \\ f(0) &= 1, \\ \lim_{\Delta E \rightarrow \infty} f(\Delta E) &\rightarrow 0, \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $\Delta E$  是第  $i$  个分子态与分子基态能量的差值. 根据这个定义可以看出, 渐进简并态在计算时具有相同的权重, 能量越高的激发态其权重越小.

对权重参数的选择需要避免分子态以及分子态的权重发生快速变化, Deskevich 等<sup>[20]</sup> 和 Dawes 等<sup>[21]</sup> 推荐使用的双曲正割函数  $f(\Delta E) \propto \text{sech}^2[-\beta(E - E_0)]$  则很好地满足了要求. 函数中衰减系数  $\beta$  依靠经验进行优化, 通常取值为  $3\text{ eV}$ . 程序开始运行时, 所有的态具有相同的权重, 然后进行第二次迭代计算, 此时各个态的权重由 (2) 式来确定, 反过来也会稍微改变各个态的能量值, 直到 SA-CASSCF 能量达到自洽时迭代停止 (一般进行 3—6 次迭代). 当误差改变小于指定的值 (大多数情况下,  $10^{-6}\text{ a.u.}$  是一个合理的选择, 此时随后的 MRCI 计算收敛将好于  $10^{-7}\text{ a.u.}$ ,  $1\text{ a.u.} = 2625.4984\text{ kJ/mol}$ ) 时, 从 DW-MCSCF 计算中获得的轨道被当作随后 icMRCI 计算的参考轨道. 目前, 尽管动态权重程序已经内置于 Molpro 中, 但在输入文件中写入一个简单的循环结构将更便于应用.

所以, 在应用 Werner 等<sup>[24]</sup> 开发的量子化学从头计算 Molpro2010 程序包计算 BeC 分子的电子结构时, 本文采用动态权重方法来获得 MRCI 的参考态. 为了更精确地预测分子结构 ( $0.001\text{ \AA}$ ) 或能量 (小于  $1\text{ kcal/mol}$ ,  $1\text{ kcal/mol} = 4.184\text{ kJ/mol}$ ), 对于第一、第二主族的原子, 必须以适当的方式考虑内层的非价电子对体系的影响<sup>[25]</sup>. 所以本文直接使用考虑了核价相关效应的 aug-cc-pCVQZ 和 aug-cc-pCV5Z 基组<sup>[26,27]</sup>, 并在此基础上将能量外推至完全基组极限. 计算时取核间距从  $1.18\text{—}11.8\text{ \AA}$  之间的 60 个点做单点能计算.

分子电子态的总能由参考能和相关能分别进行外推得到. 参考能采用 Karton-Martin 外推公式<sup>[28]</sup>

$$E_{\text{CAS}}^{\infty} = E_{\text{CAS}}^L + \frac{E_{\text{CAS}}^L - E_{\text{CAS}}^{L-1}}{L \exp\left(9\sqrt{L} - \sqrt{L-1}\right) / (L+1) - 1}, \quad (3)$$

表 1 BeC 分子 6 个态的离解极限关系  
Table 1. Dissociation relationship of six electronic states of BeC molecule.

原子态	Λ-S 态	相对能量/cm <sup>-1</sup>		
		本文 (无Q)	本文 (+Q)	实验值 <sup>[34]</sup>
Be( <sup>1</sup> S <sub>g</sub> )+C( <sup>3</sup> P <sub>g</sub> )	X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> , A <sup>3</sup> Π	0	0	
Be( <sup>1</sup> S <sub>g</sub> )+C( <sup>1</sup> D <sub>g</sub> )	b <sup>1</sup> Δ, c <sup>1</sup> Π, d <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	10124.12	10169.70	10192.66
Be( <sup>1</sup> S <sub>g</sub> )+C( <sup>1</sup> S <sub>g</sub> )	2 <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	21679.58	21581.62	21648.03

相关能使用 Halkier 等<sup>[29]</sup> 获得的两点外推公式

$$E_{\text{corr}}^{\infty} = \frac{E_{\text{corr}}^L L^3 - E_{\text{corr}}^{L-1} (L-1)^3}{L^3 - (L-1)^3}. \quad (4)$$

上面两式中,  $E_{\text{CAS}}^{\infty}$  和  $E_{\text{corr}}^{\infty}$  分别是外推至完全基组极限的参考能和相关能,  $L$  是基组所含基函数所具有的最高角量子数. 考虑 Davidson 修正后, 获得的总能记为 icMRCI+Q/Q5.

在进行标量相对论修正计算时, 常采用二阶 Douglas-Kroll-Hess (DKH2) 哈密顿近似. 由于 Hirao 及其合作者<sup>[30-32]</sup> 使用三阶 DKH3 获得了与实验更接近的结果, 因此考虑 BeC 分子的相对论效应修正时, 本文使用三阶 DKH3 哈密顿近似进行相对论修正 (记为+DK).

### 3 结果和讨论

#### 3.1 势能曲线和光谱参数

Be 原子的基态和第一激发态光谱项为 <sup>1</sup>S<sub>g</sub> 和 <sup>3</sup>P<sub>u</sub>. 如表 1 所列, BeC 分子前三个离解通道是由基态 Be 原子和 C 原子的三个最低价态 <sup>3</sup>P<sub>g</sub>, <sup>1</sup>D<sub>g</sub> 和 <sup>1</sup>S<sub>g</sub> 构成. Barker 等<sup>[6]</sup> 通过第一原理计算获得 Be 原子第一激发态与基态的能级差是 21846 cm<sup>-1</sup> (加 Davidson 修正) 或 22033 cm<sup>-1</sup> (不加 Davidson 修正), 发现不加修正的能量更接近于实验值 21978.3 cm<sup>-1</sup><sup>[33]</sup>, 更高离解通道 Be(<sup>3</sup>P<sub>u</sub>)+C(<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) 的计算也表明未加修正的能量更接近实验值. 本文通过进一步计算发现 (见表 1), 第三离解极限 Be(<sup>1</sup>S<sub>g</sub>)+C(<sup>1</sup>S<sub>g</sub>) 也存在同样的情况, 但对于第二离解极限 Be(<sup>1</sup>S<sub>g</sub>)+C(<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) 包含 Davidson 修正的能量 (10169.70 cm<sup>-1</sup>) 比不包含 Davidson 修正的能量 (10124.12 cm<sup>-1</sup>) 更接近于实验值 (10192.66 cm<sup>-1</sup>)<sup>[34]</sup>. 所以, 在本文中仅研究了前两个离解通道对应的 5 个电子态.

图 1 是利用 icMRCI+Q/Q5+DK 方法计算获得的 BeC 分子 5 个态的势能曲线. 由于 A<sup>3</sup>Π 态

与更高的 <sup>3</sup>Π 态 (也即 2<sup>3</sup>Π 态) 存在避免交叉, 使 A<sup>3</sup>Π 态具有了双势阱结构的势能曲线, 同时也表明这 2 个对称性相同的电子态之间存在较强的相互作用, 为了得到准确的结果, 在计算中必须同时对这两个电子态进行优化. 从图 1 可以看出, 这 5 个电子态均为束缚态, 都具有非常深的势阱. 使用 LEVEL8.0<sup>[35]</sup> 程序对这些势进行拟合可以获得相应的光谱常数, 具体数值见表 2. 为了便于对比, 已有的实验和理论计算结果也列在表 2 中. 对于 BeC 分子的基态 X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>, 其特征组态为 1σ<sup>αβ</sup>2σ<sup>αβ</sup>3σ<sup>αβ</sup>4σ<sup>αβ</sup>1π<sup>αα</sup>5σ<sup>0</sup>2π<sup>0</sup>6σ<sup>0</sup>7σ<sup>0</sup> 和 1σ<sup>αβ</sup>2σ<sup>αβ</sup>3σ<sup>αβ</sup>4σ<sup>α</sup>1π<sup>αα</sup>5σ<sup>β</sup>6σ<sup>0</sup>7σ<sup>0</sup>. 我们预测的势阱深度为 2.1873 eV, 势阱能够支持 34 个振动束缚态. 实验报道了基态振动谱项 ΔG<sub>1/2</sub> = 902 cm<sup>-1</sup>, 我们计算的结果为 911 cm<sup>-1</sup>, 与实验符合得很好. 计算的 B<sub>0</sub> = 1.165 cm<sup>-1</sup> 也与相应的实验值 1.162 cm<sup>-1</sup> 非常接近, 同时我们的光谱结果也与其他理论结果相符合.

如图 1 所示, A<sup>3</sup>Π 态与基态 X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> 对应同一个解离通道 Be(<sup>1</sup>S<sub>g</sub>)+C(<sup>3</sup>P<sub>g</sub>). 计算表明 A<sup>3</sup>Π 态的第一个势阱难以支持稳定的束缚振动态, 所以后面的讨论主要针对第二个势阱. A<sup>3</sup>Π 态在平衡位置附近具有单参考特征, 其波函数主要是由电子组态

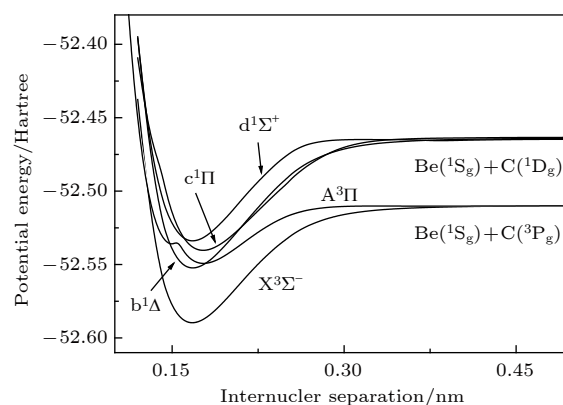


图 1 BeC 分子 5 个电子态的势能曲线 (1 Hartree = 2625.4984 kJ/mol)

Fig. 1. Potential energy curves of five states of BeC molecule (1 Hartree = 2625.4984 kJ/mol).



表2 BeC 分子  $X^3\Sigma^-$ ,  $A^3\Pi$ ,  $b^1\Delta$ ,  $c^1\Pi$  和  $d^1\Sigma^+$  等 5 个态的光谱参数  
 Table 2. Spectroscopic constants of the five states of BeC molecule.

	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$10^2 \omega_e y_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$10^3 \alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$
$X^3\Sigma^-$	0	0.1673	918.08	7.350	17.87	1.1783	15.644	2.1873
Cal. [6]	0	0.1661	937.9	9.6	—	1.19	—	—
Cal. [7]	0	0.1693	905	—	—	—	—	2.04
Cal. [8]	0	0.1667	951	8.42	—	1.183	—	2.39
Cal. [10]	0	0.1683	925	11.25	—	—	—	2.14
Cal. [19]	0	0.1680	—	—	—	—	—	2.04
$A^3\Pi$	8916.35	0.1771	772.74	8.692	199.89	1.0518	28.367	1.0777
Cal. [7]	9033.41	0.1799	—	—	—	—	—	0.92
Cal. [8]	9466	0.1756	764	14.69	—	1.0752	—	1.16
Cal. [10]	8961	0.1791	874	26.26	—	—	—	1.03
$b^1\Delta$	7823.39	0.1675	933.50	8.301	7.56	1.1714	16.700	2.4408
Cal. [7]	8872.10	0.1693	904	—	—	—	—	2.27
Cal. [8]	8732	0.1668	956	7.6	—	1.1757	—	2.63
$c^1\Pi$	10909.21	0.1760	834.80	7.138	9.20	1.0551	14.365	2.0933
Cal. [7]	11291.76	0.1778	818	—	—	—	—	1.97
Cal. [8]	11618	0.1758	847	6.94	—	1.0612	—	2.24
$d^1\Sigma^+$	12139.14	0.16698	936.21	17.553	126.98	1.1764	16.000	1.9060
Cal. [7]	12582.24	0.1693	905	—	—	—	—	1.81
Cal. [8]	13579	0.167	955	7.3	—	1.1732	—	2.02

注: Cal. 为理论计算值.

$1\sigma^{\alpha\beta}2\sigma^{\alpha\beta}3\sigma^{\alpha\beta}4\sigma^{\alpha}1\pi^{\alpha\alpha}5\sigma^{\alpha}6\sigma^07\sigma^0$  构成. 通过组态分析可以确定基态通过单电子  $1\pi \rightarrow 5\sigma$  激发可以获得  $A^3\Pi$  态. 文献 [7,10,17] 中采用 MRCISD+Q 方法结合较小的基组获得了激发态的光谱常数, 其中文献 [10] 计算的激发能与本文结果最为接近, 其他光谱常数如平衡位置、离解能等均有不同.  $A^3\Pi$  态的势阱深度大约为 1.0777 eV, 能够支持 8 个振动态.

第二个解离通道  $\text{Be}(^1S_g)+\text{C}(^1D_g)$  对应三个电子态:  $b^1\Delta$ ,  $c^1\Pi$ ,  $d^1\Sigma^+$ . 从图 1 可以看出, 这三个态也都有很深的势阱. 这三个电子态的势阱能够容纳的振动态数目分别为 37, 34 和 28. 通过对它们的波函数分析发现  $c^1\Pi$  在平衡位置附近与  $A^3\Pi$  态相似, 也具有单组态特征, 而  $b^1\Delta$  和  $d^1\Sigma^+$  两个电子态则具有显著的多组态特征.

### 3.2 跃迁特性

采用 icMRCI 方法, 在 cc-pCVQZ 基组的基础上计算了 BeC 分子 5 个电子态在核间距  $R = 0.1$ — $0.8$  nm 的永久偶极矩, 结果如图 2 所示. 从图 2 中可以看出, 当核间距离较小时, 5 个态的电偶极矩均为负值, 表明分子极性为  $\text{Be}^{\delta+}\text{C}^{\delta-}$ , 即 Be 失去电

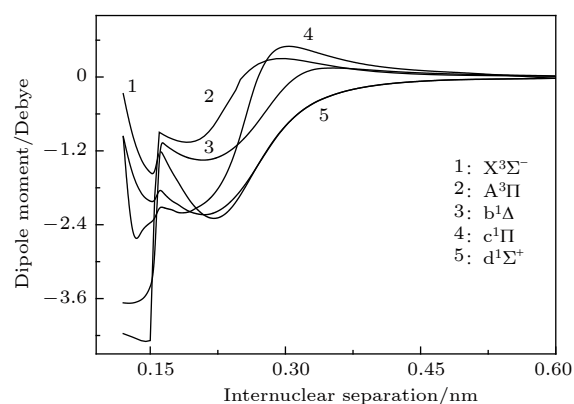


图 2 BeC 分子 5 个电子态的偶极矩 (1 Debye =  $3.336 \times 10^{-30}$  C·m)

Fig. 2. Dipole moments of five electronic states of BeC (1 Debye =  $3.336 \times 10^{-30}$  C·m).

子, 而 C 得到电子. 这从图 3 基态的 Mulliken 电荷布局可以更加明显的展示出来: 当核间距较小时, Be 带正电, C 带负电, 而当核间距比较大时, Be 和 C 两个原子将均不带净电荷, 电偶极矩趋于零值, 同时, Be 和 C 原子的 Mulliken 电荷也分别为零.

BeC 分子激发态到基态的跃迁特性, 对于开

展该分子光谱实验研究具有非常重要的指导意义. 本文计算了 BeC 分子核间距在 0.1—0.8 nm 的  $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ ,  $c^1\Pi-b^1\Delta$  以及  $c^1\Pi-d^1\Sigma^+$  等三个允许跃迁的跃迁偶极矩, 计算结果如图 4 所示.  $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$  有一个突变源自  $A^3\Pi$  与一个更高的  $3\Pi$  激发态之间的避免交叉引起的. Wright 和 Kolbuszewski<sup>[7]</sup> 以及 Borin 和 Ornellas<sup>[8]</sup> 在 1993 年通过计算均发现了这个现象. BeC 分子的低激发态都有较深的势阱, 使得该分子具有非常丰富的光谱信息.  $c^1\Pi-b^1\Delta$  以及  $c^1\Pi-d^1\Sigma^+$  之间的跃迁偶极矩随着核间距的变化发生跃变, 这是由于和更高的激发态的避免交叉导致波函数产生组态交换引起的.

根据跃迁选择定则,  $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ ,  $c^1\Pi-b^1\Delta$  以及  $c^1\Pi-d^1\Sigma^+$  之间的电偶极跃迁是允许跃迁. 根据前面 Molpro 计算得到的分子势能数据以及跃迁偶极矩, 应用 LEVEL 8.0<sup>[35]</sup> 程序, 计算获得了这三个允许跃迁的弗兰克-康登因子, 结果如表 3 所列.

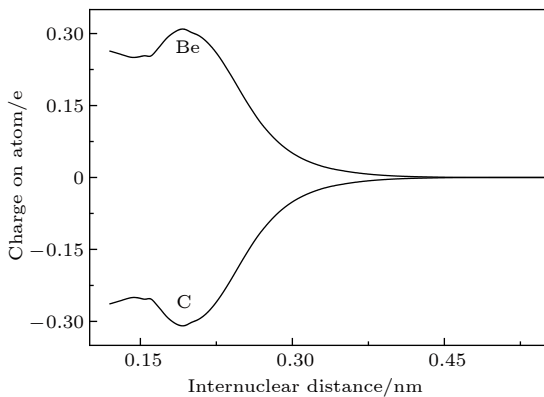


图 3 BeC 分子基态的 Mulliken 电荷分布

Fig. 3. Mulliken population for the ground state BeC molecule.

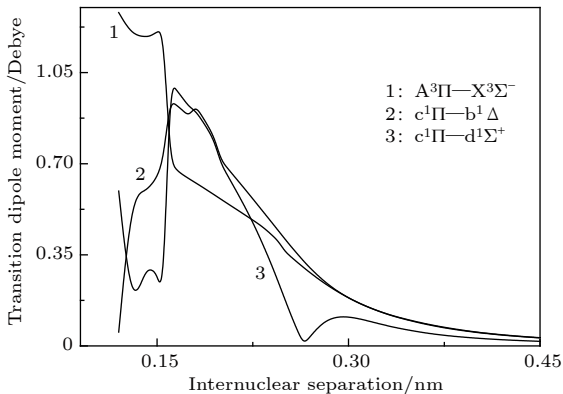


图 4 跃迁偶极矩曲线

Fig. 4. Transition dipole moment curves.

表 3 列出了所有  $\nu'-\nu''$  之间数值大于 0.1 跃迁的弗兰克-康登因子. 根据弗兰克-康登原理, 当两个电子态的平衡位置接近时, 对角的 Franck-Condon 因子越大, 表明上下态中的振动量子数相同的振动态的波函数重叠最大, 相应的垂直跃迁几率就越大, 这从表 3 计算结果可以看出. 因为  $A^3\Pi$  和  $X^3\Sigma^-$ ,  $c^1\Pi$  和  $b^1\Delta$  以及  $c^1\Pi$  和  $d^1\Sigma^+$  这些态之间的平衡位置相差很小,  $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ ,  $c^1\Pi-b^1\Delta$ ,  $c^1\Pi-d^1\Sigma^+$  态之间 0—0 跃迁的弗兰克-康登因子都大于其他振动态之间的因子.

根据前面的弗兰克-康登因子, 通过 (5) 式可以计算这些振动态的自发辐射寿命  $\tau_{\nu'}$

$$\tau_{\nu'} = \frac{1}{\sum_{\nu''} A_{\nu',\nu''}}, \quad (5)$$

式中  $A_{\nu',\nu''}$  是自发辐射爱因斯坦跃迁几率系数, 可由 (6) 式计算<sup>[36]</sup>

$$A_{\nu',\nu''} = 7.2356 \times 10^{-6} \bar{\nu}_{\nu',\nu''}^3 \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} \times |\langle \Psi_{\nu'}(R) | D(R) | \Psi_{\nu''}(R) \rangle|^2, \quad (6)$$

其中  $\bar{\nu}$  是跃迁频率,  $\Psi_{\nu'}$  和  $\Psi_{\nu''}$  是振动波函数,  $D$  为跃迁偶极矩,  $(2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}) / (2 - \delta_{0,\Lambda'})$  是考虑跃迁态的简并因子. 表 4 列出了  $A^3\Pi$ ,  $b^1\Delta$ ,  $c^1\Pi$  和  $d^1\Sigma^+$  态振动量子数  $\nu' = 0-7$  等 8 个振动能级的辐射寿命. Pelegrini 等<sup>[10]</sup> 通过使用 6-311+G(3d1f) 基组和 MRSDCI 方法, 计算了  $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$  跃迁时  $\nu' = 0-2$  等 3 个振动能级的辐射寿命, 结果也列在表 4 中. 从表 4 可以看出, Pelegrini 等<sup>[10]</sup> 计算的结果与本文的结果较为接近, 而其他振动态的自发辐射寿命目前还没有相关的理论和实验数据.

### 3.3 解析势能函数

目前, 获得分子势能数据主要是通过第一原理计算、Rydberg-Klein-Rees(RKR) 反演法和逆向微扰法等三种途径, 但得到的都是离散的数据点. 本文通过研究已有的各种形式的解析势能函数, 其中下面这种扩展的 Rydberg 函数<sup>[37]</sup> 在相同参数的情况下给出了最优的拟合结果

$$V(R) = -D_e \left[ 1 + \sum_{k=1}^{10} C_k (R - R_e)^k \right] e^{-C_1 (R - R_e)}, \quad (7)$$

式中  $D_e$  是离解能,  $R_e$  为分子的平衡位置,  $C_k$  为可调参数. 为了使均方根偏差达到较小的值, 拟合曲

表 3  $A^3\Pi-X^3\Sigma^-, c^1\Pi-b^1\Delta, d^1\Sigma^+-c^1\Pi$  跃迁的弗兰克-康登因子  
Table 3. Franck-Condon factor for  $A^3\Pi-X^3\Sigma^-, c^1\Pi-b^1\Delta, d^1\Sigma^+-c^1\Pi$  transitions.

$\nu'-\nu''$	FC	$\nu'-\nu''$	FC	$\nu'-\nu''$	FC	$\nu'-\nu''$	FC	$\nu'-\nu''$	FC	$\nu'-\nu''$	FC
$A^3\Pi-X^3\Sigma^-$											
0-0	0.5439	0-1	0.3653	1-0	0.3049	1-2	0.4143	1-3	0.1670	2-0	0.1080
2-1	0.2660	2-3	0.3601	2-4	0.2276	3-2	0.1654	3-4	0.2908	3-5	0.2691
4-2	0.1763	4-5	0.2255	4-6	0.2993	5-3	0.1561	5-6	0.1639	5-7	0.3216
6-3	0.1070	6-4	0.1273	6-6	0.1339	6-7	0.1052	6-8	0.3348	6-9	0.1183
7-4	0.1095	7-5	0.1000	7-7	0.1618	7-9	0.3342	7-10	0.1531		
$c^1\Pi-b^1\Delta$											
0-0	0.6237	0-1	0.3153	1-0	0.2701	1-1	0.1740	1-2	0.3999	1-3	0.1368
2-1	0.2689	2-3	0.3470	2-4	0.2322	3-1	0.1518	3-2	0.1803	3-4	0.2122
3-5	0.2964	4-2	0.1894	4-4	0.1027	4-5	0.1045	4-6	0.3042	4-7	0.1238
5-3	0.1634	5-5	0.1435	5-7	0.3138	6-3	0.1236	6-4	0.1268	6-6	0.1567
6-8	0.2968	7-4	0.1289	7-7	0.1495	7-9	0.2690	8-5	0.1219	8-8	0.1212
8-10	0.2380	9-11	0.2025	10-12	0.1699						
$d^1\Sigma^+-c^1\Pi$											
0-0	0.6164	0-1	0.2717	1-0	0.3232	1-1	0.1693	1-2	0.2617	2-1	0.4016
2-3	0.1699	2-4	0.1850	3-1	0.3901	3-2	0.3513	3-5	0.1510	4-2	0.2362
4-3	0.2156	4-4	0.1073	4-6	0.1068	5-3	0.3014	5-4	0.1011	5-5	0.1501
6-4	0.3109	6-6	0.1613	7-4	0.1292	7-5	0.3175	7-7	0.1442	8-5	0.1801
8-6	0.2945	8-8	0.1054	9-6	0.2192	9-7	0.2612	10-7	0.2563	10-8	0.2265

表 4  $A^3\Pi, b^1\Delta, c^1\Pi$  和  $d^1\Sigma^+$  态几个振动能级的辐射寿命  
Table 4. Radiative lifetime of the vibrational energy levels for  $A^3\Pi, b^1\Delta, c^1\Pi$  and  $d^1\Sigma^+$  states.

跃迁	辐射寿命/ $\mu s$							
	$\nu' = 0$	$\nu' = 1$	$\nu' = 2$	$\nu' = 3$	$\nu' = 4$	$\nu' = 5$	$\nu' = 6$	$\nu' = 7$
$A^3\Pi-X^3\Sigma^-$	14.66	14.64	14.46	13.82	12.99	12.16	11.65	11.31
Cal. <sup>[10]</sup>	14.0	14.5	15.6					
$c^1\Pi-b^1\Delta$	191.10	166.59	161.38	159.48	151.88	176.09	197.32	239.85
$c^1\Pi-d^1\Sigma^+$	2730.00	1010.00	630.00	460.00	380.00	330	280.00	230.00

表 5 BeC 分子基态解析势能函数参数值  
Table 5. The values for the analytic parameters for the ground state of BeC molecule.

参数	C1	C2	C3	C4	C5
参数值	4.584720688	6.825173375	4.979780662	2.012372055	1.900852427
参数	C6	C7	C8	C9	C10
参数值	-5.415648763	-6.033517345	12.82526525	-6.086434893	0.939009741

线时需要平衡考虑精度和最少可调参数

$$\delta = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N [E_e(R_i) - V(R_i)]^2}, \quad (8)$$

式中  $E_e(R_i)$  表示的是核间距  $R_i$  处从头计算的势能值,  $V(R_i)$  表示的是核间距  $R_i$  处解析表达式得到的数值,  $N$  是需要拟合的从头计算势能数据点的

数目. 进行拟合前,  $D_e$  和  $R_e$  取自于从本文的理论计算值.

为了精确地获得拟合参数, 本文利用 1stOpt 6.0 软件<sup>[38]</sup> 独特的稳健全局优化算法对 BeC 分子基态  $X^3\Sigma^-$  的势能数据点进行了曲线拟合. 当取 10 个可调参数时, 如表 5 所列, 得到的均方根偏差已小于  $5.03 \times 10^{-5}$  a.u., 表明该解析势能函数可以

精确描述基态势能曲线.

## 4 结 论

利用高精度的从头计算 MRCI+Q 方法, 本文研究了 BeC 分子第一和第二离解极限对应的基态  $X^3\Sigma^-$  和 4 个低激发态 ( $A^3\Pi$ ,  $b^1\Delta$ ,  $c^1\Pi$  和  $d^1\Sigma^+$ ) 的光谱性质, 计算得到这五个态的势能曲线, 并使用 LEVEL 程序拟合得到了相应的光谱常数. 计算的结果与最新报道的实验值符合得很好. 当前的计算还给出了 5 个电子态的永久偶极矩, 结果表明在这几个激发态的  $R_e$  处 BeC 的极性均为  $Be^{\delta+}C^{\delta-}$ . 本文还讨论了偶极允许跃迁  $A^3\Pi - X^3\Sigma^-$ ,  $c^1\Pi - b^1\Delta$ ,  $c^1\Pi - d^1\Sigma^+$  的跃迁特性, 其中包括相应的跃迁偶极矩、Franck-Condon 因子以及辐射寿命. 结果显示:  $A^3\Pi - X^3\Sigma^-$  和  $c^1\Pi - b^1\Delta$  自发跃迁的辐射寿命处在  $\mu s$  量级,  $c^1\Pi - d^1\Sigma^+$  自发跃迁的辐射寿命则为  $ms$  量级. 最后, 我们还通过扩展的 Rydberg 函数拟合获得了基态势能曲线精确的解析表达式.

## 参考文献

- [1] Borodin D, Doerner R, Nishijima D, Kirschner A, Kreter A, Matveev D, Galonska A, Philipps V 2011 *J. Nucl. Mater.* **415** 219
- [2] Conn R W, Doerner R P, Won J 1997 *Fusion Eng. Des.* **37** 481
- [3] Chen M D, Li X B, Yang J, Zhang Q E, Au C T 2006 *Int. J. Mass Spectrom.* **253** 30
- [4] Chen M D, Li X B, Yang J, Zhang Q E 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 4502
- [5] Zhang C J 2006 *J. Mol. Struct.: Theochem.* **759** 201
- [6] Barker B J, Antonov I O, Merritt J M, Bondybey V E, Heaven M C, Dawes R 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 214313
- [7] Wright J S, Kolbuszewski M 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 9725
- [8] Borin A C, Ornellas F R 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 8761
- [9] da Silva C O, Teixeira F E C, Azevedo, J A T, Da Silva E C, Nascimento M A C 1996 *Int. J. Quant. Chem.* **60** 433
- [10] Pelegri M, Roberto-Neto O, Ornellas F R, Machado F B C 2004 *Chem. Phys. Lett.* **383** 143
- [11] Wells N, Lane I C 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 19036
- [12] Koch W, Frenking G, Gauss J, Cremer D, Sawaryn A, Schleyer P V R 1986 *J. Am. Chem. Soc.* **108** 5732
- [13] Fioressi S E, Binning Jr R C, Babelo D E 2014 *Chem. Phys.* **443** 76
- [14] Patrick A D, Williams P, Blaisten-Barojas E 2007 *J. Mol. Struct.: Theochem.* **824** 39
- [15] Ghouri M M, Yareeda L, Mainardi D S 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 13133
- [16] Midda S, Das A K 2004 *J. Mol. Spectrosc.* **224** 1
- [17] Borin A C, Ornellas F R 1995 *Chem. Phys.* **190** 43
- [18] Borin A C, Ornellas F R A 1995 *J. Mol. Struct.: Theochem* **335** 107
- [19] Teberekidis V I, Kerkinis I S K, Carsky P, Tshipis C A, Mavridis A 2005 *Int. J. Quant. Chem.* **102** 762
- [20] Deskevich M P, Nesbitt D J, Werner H J 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 7281
- [21] Dawes R, Jasper A W, Tao C, Richmond C, Mukarakate C, Kable S H, Reid S A 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 641
- [22] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [23] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [24] Werner H J, Knowles P, Knizia G, Manby F R, Schütz M, Celani P, Korona T, Lindh R, Mitrushenkov A, Rauhut G 2010 *Molpro Version 2010.1: A Package of ab initio Programs*
- [25] Peterson K A, Wilson A K, Woon D E, Dunning Jr T H 1997 *Theor. Chem. Acc.* **97** 251
- [26] Woon D E, Dunning Jr T H 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 4572
- [27] Prascher B P, Woon D E, Peterson K A, Dunning T H, Wilson A K 2011 *Theor. Chem. Acc.* **128** 69
- [28] Karton A, Martin J M L 2006 *Theor. Chem. Acc.* **115** 330
- [29] Halkier A, Helgaker T, Jørgesen P, Klopper W, Koch H, Olsen J, Wilson A K 1998 *Chem. Phys. Lett.* **286** 243
- [30] Nakajima T, Hirao K 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7786
- [31] Fedorov D G, Nakajima T, Hirao K 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 4970
- [32] Paulovic J, Nakajima T, Hirao K, Lindh R, Malmqvist P Å 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 798
- [33] NIST, Atomic Spectra Database, see <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm> (2012)
- [34] Haris K, Kramida A, 2017 *Astrophys. J. Suppl. S.* **233** 16
- [35] LeRoy R J 2010 *LEVEL 8.0: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels, Chemical Physics: Research Report CP-663* (Ontario: University of Waterloo)
- [36] Herzberg G. 1950 *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold) p658
- [37] Murrell J N, Carter S, Farantos S C, Huxley P, Varandas A J C 1984 *Molecular Potential Energy Functions* (Wiley: Chichester, U. K.) p9
- [38] 7D-Soft High Technology, Inc. *1st Opt User Manual* (V.6.0) Beijing, People's Republic of China, 2014



# Spectroscopic properties and analytical potential energy function of ground and low-lying excited states of BeC molecule\*

Zhang Ji-Cai<sup>†</sup> Sun Jin-Feng Shi De-Heng Zhu Zun-Lue

(College of Physics and Materials Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

( Received 11 September 2018; revised manuscript received 19 December 2018 )

## Abstract

Diatomic molecule BeC has a complex electronic structure with a large number of low-lying excited states that are all strongly bound electronic states. Thus, the BeC molecule has the abundant spectral information. In this work, the potential energy curves and wavefunctions of  $X^3\Sigma^-$ ,  $A^3\Pi$ ,  $b^1\Delta$ ,  $c^1\Pi$  and  $d^1\Sigma^+$  states of the BeC molecule are calculated by using the internally contracted multi-reference configuration interaction (MRCI) approach, which is based on the use of a dynamically weighted complete active space self-consistent field (DW-CASSCF) procedure. To improve the reliability and accuracy of calculation, the scalar relativistic corrections and the extrapolation of potential energy to the complete basis set limit are taken into account. On the basis of the calculated potential energy curves and wavefunctions, the spectroscopic constants ( $T_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ ,  $B_e$ ,  $\alpha_e$ , and  $D_e$ ) and permanent dipole moments of those states are determined, the results of which are in good agreement with the existing available experimental and theoretical values. The obtained permanent dipole moments indicate that the electrons transfer from Be to C and the polarity for molecule is  $\text{Be}^{\delta+}\text{C}^{\delta-}$ . The transition properties of the spin-allowed  $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ ,  $c^1\Pi-b^1\Delta$ ,  $c^1\Pi-d^1\Sigma^+$  transitions are predicted, including the transition dipole moments, Franck-Condon factors, and radiative lifetimes. The radiative lifetimes for the  $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$  transitions are predicated to be at a  $\mu\text{s}$  level, and the good agreement with previous theoretical values is found. Radiative lifetimes for  $c^1\Pi-b^1\Delta$  and  $c^1\Pi-d^1\Sigma^+$  transitions are also evaluated at the levels of  $\mu\text{s}$  and  $\text{ms}$ , respectively. The PEC for the ground state is fitted into accurate analytical potential energy functions by using the extended-Rydberg potential function.

**Keywords:** dynamically weighted, spectroscopic constants, transition properties, BeC

**PACS:** 31.15.vn, 32.70.Cs, 33.20.-t

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181695

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61275132, 11274097).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [jicaiz@htu.cn](mailto:jicaiz@htu.cn)