

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.03.019

BeH 分子基态振动能级与光谱常数的理论研究

张学富¹, 吕兵¹, 宋晓书¹, 岳莉²

(1. 贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550001; 2. 贵州凯里学院物理与电子工程学院, 凯里 556011)

摘要: 利用 Molpro 程序包提供的多种方法及基组对 BeH 分子基态 ($X^2 \sum^+$) 进行优化计算, 结果表明, 当选用多参考组态相互作用 (MRCI) 方法和基组 aug-cc-pVQZ 进行优化计算时, 得到的平衡核间距及离解能与实验值符合较好. 在该方法下对 BeH 分子进行单点能扫描, 将得到的分子势能代入分子核运动的 Schrödinger 方程, 求解该方程获得了 BeH 分子 $X^2 \sum^+$ 态 $J=0$ 时的 12 个振动态, 对于每个振动态, 分别计算了其振动能级 $G(v)$ 、转动惯性常数 B_v 及离心畸变常数 D_v , 同时进一步导出的光谱常数也与实验值较为吻合.

关键词: BeH 分子; 光谱常数; 振动能级

中图分类号: O561.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)03-0533-04

Theoretical study of vibrational energy levels and spectroscopic constants for the ground state of BeH molecule

ZHANG Xue-Fu¹, LÜ Bing¹, SONG Xiao-Shu¹, YUE Li²

(1. School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

2. School of Physics and Electronic Engineering, Guizhou Kaili University, Kaili 556011, China)

Abstract: Optimization calculation is performed using different basis sets and methods for the ground state ($X^2 \sum^+$) of BeH molecule. Results show that the multi-reference configuration interaction (MRCI) method with aug-cc-pVQZ basis set for BeH molecule is the best group for calculating the equilibrium geometry and the dissociation energy. Potential energy curve (PEC) of BeH molecule has been computed by MRCI/aug-cc-pVQZ. Based on the analytical PEC, 12 vibrational states ($J=0$) of the ground state of BeH molecule are obtained by numerically solving the radical Schrödinger equation of nuclear motion. For each vibrational state, the vibrational energy levels $G(v)$, inertial rotation constants B_v and the centrifugal distortion constants D_v are calculated. Spectroscopic constants are obtained by fitting to vibrational energy levels and inertial rotation constants. Results show that the calculations are in good agreement with the experimental data.

Keywords: BeH molecule; Spectroscopic constants; Vibrational energy levels

收稿日期: 2016-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(11264008); 贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2012]2274, 黔科合 J 字[2011]2214); 贵州省教育厅自然科学基金(黔教科 2010016); 贵州省普通高等学校低维凝聚态物理重点实验室(黔教合 KY 字[2016]002); 贵州师范大学 2014 年度研究生创新基金(研创 2014(19))

作者简介: 张学富(1989-), 男, 贵州兴义人, 硕士研究生, 研究方向为原子与分子物理.

通讯作者: 宋晓书, E-mail: songxs1227@163.com

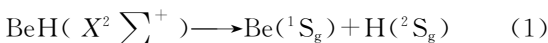
1 引言

元素 Be 及其氢化物具有很强的毒性,直接通过实验测量 Be 及其氢化物的光谱性质是非常困难的^[1]. Be 的氢化物不仅是分子交、直流 Stark 效应冷却的主要候选物^[2],而且也是研究激光 X 射线靶的壳材料基础^[3],引起国内外众多学者对 Be 及其氢化物的广泛关注^[4-7]. 因此,研究 Be 及其氢化物的光谱性质及其分子结构极其重要^[8-10],特别是对 BeH 分子光谱性质的研究. 早在 1992 年, Petsalskis 等人用 MRDCI 方法研究了 BeH 分子的基态性质^[11],随后 Grief 等人通过复合光谱法得到了 BeH 分子基态的光谱数据^[12]. 在国内,杜泉等人研究了 BeH 分子的势能函数和分子结构^[13],江文世等人计算了 BeH 分子的势能函数并得到其光谱常数^[14]. 本文首先利用原子分子反应静力学原理推出了 BeH 分子基态的离解极限,在此基础上,利用 Molpro 量化程序包提供的多种方法及基组对 BeH 分子进行结构优化,发现当选用多参考组态相互作用(MRCI)方法和基组 aug-cc-pVQZ 时,优化得到的几何结构较好. 因此,本文用 MRCI/aug-cc-pVQZ 方法对 BeH 分子进行了单点能扫描,将计算得到的分子势能代入分子核运动的 Schrödinger 方程,求解方程得到了 BeH 分子基态 $J=0$ 时的 12 个振动态,并对每个振动态分别计算得到了其振动能级 $G(v)$ 、转动惯性常数 B_v 及离心畸变常数 D_v . 在此基础上,本文进一步导出了 BeH 分子的光谱常数,并与实验值及其他理论值进行了对比.

2 理论计算

2.1 BeH 分子基态的离解极限

分子势能函数是对整个空间范围内电子状态的完全描述,要得到正确的分子势能函数必须要确定分子的电子状态及其合理的离解极限. BeH 分子属于异核双原子分子,属于 $C_{\infty v}$ 群,其基态为 $X^2 \Sigma^+$. 根据原子分子反应静力学原理^[15],Be 原子的基态为 $1S_g$,而 H 原子的基态为 $2S_g$,这两原子群都可分解为 $C_{\infty v}$ 点群的表示 $2 \Sigma^+$,通过直积即可得到电子态. 虽然其他离解路径也可能得到该态,但是其他路径得到的离解产物不符合离解结果的能量最低原则. 因此,BeH 分子基态合理的离解极限为



2.2 BeH 分子基态优化基组选择

在分子势能的整个计算中,本文利用了 Molpro 程序包中提供的完全活性空间自洽场(CASSCF)方法和 MRCI 方法对 BeH 分子 $X^2 \Sigma^+$ 态进行了几何结构优化. 本文采用了 CASSCF/aug-cc-pVQZ 方法、CASSCF/aug-cc-pV5Z 方法、MRCI/aug-cc-pVQZ 方法及 MRCI/aug-cc-pV5Z 方法对其结构进行优化计算,并将优化结果与实验值一起列于表 1.

表 1 BeH 分子基态平衡结构参数与实验值

Tab. 1 The equilibrium geometries and experimental value for the ground state of BeH molecule

方法	基组	r_e/nm	D_e/eV
MRCI	aug-cc-pV5Z	0.1346	2.168
MRCI	aug-cc-pVQZ	0.1346	2.161
CASSCF	aug-cc-pVQZ	0.1348	1.742
CASSCF	aug-cc-pV5Z	0.1349	1.734
实验值 ^[16]		0.1342	2.16

综合分析表 1 不难发现,在本文选取的多种方法中,采用 MRCI/aug-cc-pVQZ 方法所得结果整体上与实验值符合较好,得到的 r_e (0.1342 nm)、 D_e (2.16 eV) 与实验值的相对误差分别为 0.29%、0.04%,误差较小,因此本文的整个计算是在 MRCI/aug-cc-pVQZ 方法下进行的.

2.3 BeH 分子基态势能曲线

通过以上分析可知,本文采用 MRCI/aug-cc-pVQZ 方法对 BeH 分子 $X^2 \Sigma^+$ 态进行优化计算时,得到的分子结构是较好的. 因此,本文利用该方法对 BeH 分子 $X^2 \Sigma^+$ 态进行了单点能扫描,且扫描的核间距范围在 0.08~0.43 nm 之间,步长设置为 0.005 nm. 为了得到更加详细的分子势能曲线,在平衡核间距附近将步长设置为 0.001 nm,并将计算得到的能量绘制成势能曲线,如图 1 所示.

图 1 中的离散点是本文采用 MRCI/aug-cc-pVQZ 方法对 BeH 分子基态扫描单点能的结果. 从图 1 中不难发现,本文计算得到的分子势能曲线是比较光滑的. 在整个分子势能的计算过程中,我们注意到,分子势能首先是随着核间距的增加而逐渐降低,这过程说明分子间作用力此时表现为斥力. 当分子的核间距位于平衡核间距位置时能量到达最低点,之后分子势能又随着核间距的增加逐渐增大,这表明分子间此时表现为引力. 最终当核间距趋于无

穷后, 分子势能趋于零, 这过程说明 BeH 分子离解成为了一个中性的 Be 原子和一个中性的 H 原子.

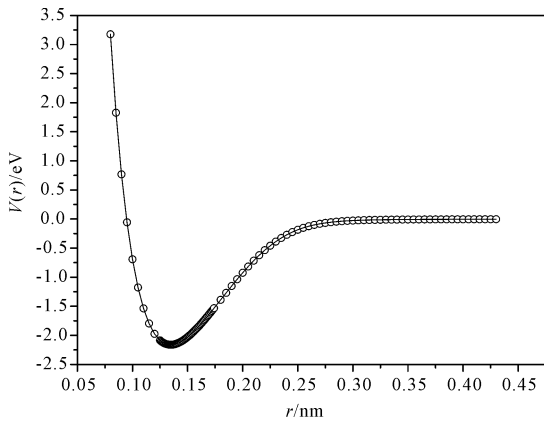


图 1 BeH 分子基态的势能曲线

Fig. 1 The potential energy curve for the ground state of BeH molecule

2.4 BeH 分子基态振动能级的理论计算

基于以上的分析计算, 本文采用 MRCI/aug-cc-pVQZ 方法对 BeH 分子 $X^2 \Sigma^+$ 态进行势能扫描并得到了该分子的势能曲线. 在此基础上, 为了得到 BeH 分子 $X^2 \Sigma^+$ 态的振动能级, 本文将计算获得的分子势能代入分子核运动的 Schrödinger 方程, 即:

$$-\frac{\hbar}{2u} \frac{d^2 \phi_{v,J}(r)}{dr^2} + V(r) \phi_{v,J}(r) = E_{v,J}(r) \phi_{v,J}(r) \quad (2)$$

通过求解该方程找到了 BeH 分子 $X^2 \Sigma^+$ 态 $J=0$ 时的 12 个振动态, 表 2 给出了其振动能谱. 对于每一个振动态, 分别计算了其振动能级 $G(v)$ 、转动惯性常数及离心畸变常数 D_v , 这部分计算用 Level8.0 实现^[17], 计算结果如表 2 所示.

表 2 BeH 分子常数和振动能级 ($J=0$)

Tab. 2 The molecular constants and vibrational levels of BeH molecule ($J=0$)

v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$		B_v/cm^{-1}		$D_v/10^{-3}\text{cm}^{-1}$
	本文	文献[18]	本文	文献[18]	本文
0	1015.6495	1014.1856	10.104860	10.06549	1.023489
1	2989.2435	3018.4285	9.796080	9.75657	1.013049
2	4887.2759	4921.9768	9.482806	9.44249	1.006802
3	6707.4191	6742.6587	9.161722	9.12007	1.006408
4	8446.1650	8481.2414	8.827990	8.78111	1.014585
5	10098.2863	10132.7572	8.474344	8.41665	1.036268
6	11655.8990	11685.8039	8.089062	8.00775	1.081533
7	13106.6130	13133.4568	7.651255	7.54022	1.171494
8	14430.3828	14452.8311	7.126573	6.98218	1.332218
9	15597.7858	15614.4779	6.468170	6.25776	1.634787
10	16559.8531	16565.7906	5.521777	5.43441	2.470103
11	17217.6363		4.004263		4.026737

从表 2 可知, 本文计算得到的振动能级 $G(v)$ 、转动惯性常数 B_v 与文献[18]的结果 ($v \leq 10$) 符合较好. 同时, 本文通过计算还产生了振动量子数高达 11 的更高的振动能级, 如表 2 所示, 计算得到的最大振动能级 $G(v) = 17217.6363 \text{ cm}^{-1}$.

2.5 BeH 分子基态光谱常数计算

双原子分子光谱常数的理论计算有多种方法^[18-19], 这里本文采用文献[18]的方法, 即谐振频率 ω_e 、非谐振频率 $\omega_e \chi_e$ 与振动能级 $G(v)$ 之间用下式关系,

$$G(v) = (v + \frac{1}{2})\omega_e - (v + \frac{1}{2})\omega_e \chi_e + \dots \quad (3)$$

本文将计算得到的振动能级代入 (3) 式获得了 BeH 分子基态的 ω_e 、 $\omega_e \chi_e$. 而刚性转动因子 α_e 、非刚性转动因子 B_e 与转动惯性常数 B_v 之间的关系

可用下式描述,

$$B_v = B_e - (v + \frac{1}{2})\alpha_e + \dots \quad (4)$$

通过拟合 (4) 式得到了 BeH 分子基态的 α_e 、 B_e , 本文进一步将计算得到的光谱常数与实验值及其他理论结果一起列于表 3.

表 3 BeH 分子基态的光谱常数

Tab. 3 Spectroscopic constants of the ground states of BeH molecule

光谱常数	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e \chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	γ_e/nm
实验值 ^[16]	2060.78	36.31	10.32	0.303	0.1342
文献值 ^[13]	2035.03	26.94	10.26	0.295	0.1347
文献值 ^[14]	2180.57	49.78	10.22	0.298	0.1349
文献值 ^[20]	2048.27	41.03	10.15	0.274	0.1354
本文计算值	2058.06	40.58	10.26	0.300	0.1346

综合表 3 的比较结果可知,本文的计算结果总体上与实验值更为吻合,这表明本文采用的计算方法更加适合 BeH 分子 $X^2 \Sigma^+$ 态性质的计算,能够得到更加准确的光谱常数。

3 结 论

本文在 Molpro 程序包中,选取 MRCI 方法、CASSCF 方法及不同的基组对 BeH 分子 $X^2 \Sigma^+$ 态进行了几何结构优化,发现采用 MRCI/aug-cc-pVQZ 方法优化得到的分子结构相对较好,得到的平衡核间距 r_e (0.1346 nm)、离解能 D_e (2.161 eV) 与实验值 r_e (0.1342 nm)、 D_e (2.16 eV) 符合较好。因此,采用该方法对 BeH 分子进行了单点能扫描,利用计算得到的分子势能,求解分子核运动的 Schrödinger 方程得到了 BeH 分子基态 $J=0$ 时的 12 个振动态,并分别计算了每个态的振动能级 $G(v)$ 、转动惯性常数 B_v 及离心畸变常数 D_v 。在此基础上,利用光谱常数与转动惯性常数 B_v 、离心畸变常数 D_v 之间的关系,本文进一步计算得到了 BeH 分子 $X^2 \Sigma^+$ 态的光谱常数(ω_e 、 $\omega_e \chi_e$ 、 B_e 、 α_e),发现也与实验值较为吻合。这为人们进一步实验研究 BeH 分子提供了一定的理论参考。

参考文献:

[1] Budavari S, Neil M J O, Smith A, *et al.* The merck index [M]. Rahway, NJ: Merck, 1989: 2330.

[2] Bethlem H L, Cromptvoets F M H, Jongma R T, *et al.* Deceleration and trapping of ammonia using time-varying electric field [J]. Phys Rev A, 2002, 65: 0534161.

[3] 白光. 以钕激光激发脉冲氙气流为基础的无碎片软 X 射线源[J]. 激光与光电子学进展, 2002, 12: 21.

[4] 鲁光辉, 孙卫国, 冯灏. 氢化物双原子分子势能曲线的能量自洽法研究[J]. 物理学报, 2004, 53: 1753.

[5] 冯璐. BeH₂ 与小分子间双氢键的理论研究[J]. 江西化工, 2015, 6: 122.

[6] 张春早, 王忠全. Ne-BeH 体系的相互作用势能和能级结构的理论研究[J]. 原子与分子物理学报, 2011, 28: 232.

[7] Shayesteh A, Bernath P F. Rotational *l*-type reso-

nance in BeH₂, BeD₂, and MgH₂ [J]. J Chem Phys, 2006, 124: 156101.

[8] Jacek K, Peterson K A. Ab initio prediction of the potential energy surface and vibration-rotation energy levels of BeH₂ [J]. J Chem Phys, 2006, 125: 044306.

[9] 伍冬兰, 吴爱金, 谭彬, 等. 外电场对 BeH 分子结构和势能函数的影响[J]. 原子与分子物理学报, 2016, 33: 27.

[10] Zhang C J, Ma D X. Activation of BeH bonds in Ir (I) complexes supported by phosphine with carba-closo-dodecaborate and o-carborane ligand substituents: a DFT investigation [J]. J Organomet Chem, 2016, 819: 242.

[11] Petsalakis I D, Theodorakopoulos G, Nicolaides C A. Adiabatic and quasidiabatic states of BeH [J]. J Chem Phys, 1992, 97: 7623.

[12] Greef D D, Colin R. Fourier transform emission spectroscopy of the transition of BeD [J]. J Mol Spectrosc, 1974, 54: 455.

[13] 杜泉, 王玲, 谌晓洪, 等. BeH, H₂ 和 BeH₂ 的分子结构和势能函数[J]. 物理学报, 2009, 58: 178.

[14] 江文世, 吴开映. LiH, BeH, BH 基态分子结构与势能函数[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2005, 28: 469.

[15] 朱正和. 原子分子反应静力学[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 30.

[16] Huber K P, Herzberg G. Molecular spectrum and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules [M]. Beijing: Science Press, 1979: 78.

[17] Le Roy R J. Level 8.0: a computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound levels [R]. Waterloo: University of Waterloo Chemical Physics Research Report, 2007: CP-663.

[18] Dong Y R, Zhang S D, Hou S W, *et al.* An ab initio investigation of the low-lying electronic states of BeH [J]. Chin Phys B, 2012, 21: 160.

[19] 刘东晓, 张莉, 杜际广, 等. LiH(D,T)同位素分子从头算的解析势能函数[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2015, 52: 839.

[20] 徐梅, 汪荣凯, 令狐荣锋, 等. BeH, BeD, BeT 分子基态 ($X^2 \Sigma^+$) 的结构与势能函数[J]. 物理学报, 2007, 56: 769.