

BeH, BeD, BeT 分子基态($X^2\Sigma^+$)的 结构与势能函数*

徐 梅¹⁾ 汪荣凯¹⁾ 令狐荣锋^{1)†} 杨向东²⁾

1) 贵州师范大学理学院, 贵阳 550001)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2006 年 5 月 11 日收到, 2006 年 6 月 14 日收到修改稿)

采用量子力学从头算方法, 运用二次组态相互作用 QCISD(T)/aug-cc-pVTZ 和电子相关单双耦合簇 CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)研究了 BeH, BeD, BeT 分子基态的结构与势能函数, 计算出了这些分子的光谱数据($\omega_e, \omega_e x_e, \chi_e, B_e, \alpha_e, D_e$)结果与实验光谱数据吻合较好。这表明上述分子基态的势能函数可用经修正的 Murrell-Sorbie + c_6 函数来表示。

关键词: BeH, BeD, BeT 分子基态, 分子结构, 势能函数

PACC: 3110, 3120D, 3130

1. 引言

分子结构和分子势能函数是原子与分子物理中一个重要的研究方向, 它不仅是原子分子物理学和材料科学的重要基础^[1], 而且是研究反应动力学的关键^[2-4]。由于 BeH 和 BeD 自由基分子是研究作为测试新方法的目标分子 BeH₂^[5]和作为激光 X 射线靶的壳层材料的 BeD₂^[6]体系的结构与性质的基础, 因而引起了人们的广泛关注^[7,8]。本文分别采用 Gaussian 03 软件中的 QCISD(T)/aug-cc-pVTZ 方法和 CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)方法, 对 BeH, BeD, BeT 分子基态进行了几何优化和单点能计算及能量扫描计算, 研究其分子势能函数, 然后用非线性最小二乘法拟合出经修正的 Murrell-Sorbie + c_6 函数的参数, 并计算出各阶力常数和光谱常数, 计算结果与实验光谱数据吻合较好。

2. 理论计算

2.1. BeH(BeD, BeT)分子基态的离解极限

为了正确表述上述分子基态相对应的势能函

数, 需要合理地确定其离解极限。根据原子分子静力学原理^[1,9], 基于广义 Wigner-Witmer, 由分离原子法构造出上述分子可能的电子状态。Be 原子的基态电子状态为 1S_g , BeH 属于 $C_{\infty v}$ 群。当 Be(1S_g)和 H(2S_g)形成 BeH 时, 其对称性降低, $SU(n)$ 群的不可约表示分解为 $C_{\infty v}$ 群的不可约表示的直和, 通过直积和约化可得 $C_{\infty v}$ 群的不可约表示, 即形成分子的可能电子状态。Be(1S_g)和 H(2S_g)分别分解为 $C_{\infty v}$ 群的不可约表示的直和为

$$Be(^1S_g) \oplus H(^2S_g) = BeH(^2\Sigma^+),$$

所以, BeH(BeD, BeT)的可能电子状态为 $^2\Sigma^+$ 。

2.2. BeH(BeD, BeT)分子基态($X^2\Sigma^+$)的结构参数

我们采用 Gaussian03 软件, QCISD(T)/aug-cc-pVTZ 方法和 CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)方法分别对 BeH(BeD, BeT)分子的基态($X^2\Sigma^+$)进行结构优化计算, 计算结果见表 1。可以看出其平衡间距 R_e 和离解能 D'_e 的计算结果与实验值^[8]吻合很好。

2.3. BeH(BeD, BeT)分子基态($X^2\Sigma^+$)的势能函数

我们首先用 QCISD(T)/aug-cc-pVTZ 和 CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)分别进行逐点扫描计算, 得到一系列单点势能值, 然后分别用 Murrell-Sorbie

* 国家自然科学基金(批准号: 30574096)和贵州省教育厅自然科学重点项目(批准号: 2005105)资助的课题。

† 通讯联系人, E-mail: linghu@gznu.edu.cn

函数^1式和经过修正后的 Murrell-Sorbie + c_6 函数(2)式进行最小二乘法拟合:

表 1 BeH(BeD,BeT)分子基态($X^2\Sigma^+$)结构优化结果

分子	方法	电子态	R_e/nm	$E/\text{Hartree}$	D'_e/eV
BeH(D,T)	QCISD(T)	$X^2\Sigma^+$	0.13541	-15.19648	2.12790
	CCSD(T)	$X^2\Sigma^+$	0.13533	-15.19530	2.12535
BeH	实验值	$X^2\Sigma^+$	0.13426		2.16063
BeD	实验值	$X^2\Sigma^+$	0.13419		2.16023
BeT	实验值	$X^2\Sigma^+$	0.13420		2.16000

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (1)$$

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho) - c_6/r^6, \quad (2)$$

式中 $\rho = r - R_e$.

这里 r 和 R_e 分别为核间距和平衡核间距. 通过拟合分别得到(1)式中的参数 D_e, a_1, a_2, a_3 和(2)式中的参数 D_e, a_1, a_2, a_3, c_6 . 借助这些系数由下列(3)–(5)式可计算出各阶力常数 f_2, f_3, f_4 ^[1], 计算结果列于表 2 中:

$$f_2 = \left. \frac{d^2 V}{dr^2} \right|_{r=R_e} = D_e(a_1^2 - 2a_2) - \frac{42c_6}{R_e^8}, \quad (3)$$

$$f_3 = \left. \frac{d^3 V}{dr^3} \right|_{r=R_e} = 6D_e\left(a_1a_2 - a_3 - \frac{a_1^3}{3}\right) + \frac{336c_6}{R_e^9}, \quad (4)$$

$$f_4 = \left. \frac{d^4 V}{dr^4} \right|_{r=R_e} = D_e(2a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_2) - \frac{3024c_6}{R_e^{10}}, \quad (5)$$

表 2 BeH(BeD,BeT)分子基态($X^2\Sigma^+$)的势能函数和力常数

方法	D'_e/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	$c_6/\text{eV}\cdot\text{nm}^6$	$f_2/\text{fJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{fJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{fJ}\cdot\text{nm}^{-4}$
QCISD(T)M-S	2.128	19.84	-149.9	-2.49		0.2364	-11.406	399.596
CCSD(T)M-S	2.125	19.91	-148.6	-2.59		0.2378	-11.457	400.393
QCISD(T)M-S + c_6	2.128	12.62	-248.9	817.7	-0.1825×10^{-6}	0.2241	-9.473	272.732
CCSD(T)M-S + c_6	2.125	12.61	-249.5	825.4	-0.1831×10^{-6}	0.2241	-9.480	273.007

注: 1 fJ = 10^{-15} J

图 1 和图 2 给出了采用修正的 Murrell-Sorbie + c_6 函数拟合的 BeH(BeD,BeT)分子基态的势能曲线. 图中的离散点为基态的单点理论计算势能值, 实线为这些单点的拟合势能曲线.

由表 2 算出力常数, 根据力常数与光谱常数的关系, 运用下列(6)–(10)式^[1]可计算光谱常数 $\omega_e, \omega_e\chi_e, B_e, \alpha_e, D_e$:

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2\mu c^2}}, \quad (6)$$

$$\omega_e\chi_e = \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e\alpha_e}{6B_e^2} \right)^2 \right], \quad (7)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2\mu c R_e^2}, \quad (8)$$


$$\alpha_e = -\frac{6Be^2}{\omega_e} \left(\frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right), \quad (9)$$

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}, \quad (10)$$

式中 μ 为分子的约化质量, c 为光速.

计算结果显示, 采用 Murrell-Sorbie 函数拟合所得数据计算出的光谱常数与实验值有一定差别, 而采用经过修正后的 Murrell-Sorbie + c_6 函数拟合所得数据计算出的光谱常数与实验值相当吻合. 表 3 列出了采用经过修正后的 Murrell-Sorbie + c_6 函数拟合得到的数据计算出的光谱常数.

图 3 和图 4 给出了 BeH(BeD,BeT)分子基态的

实验光谱势能曲线 , 同时也给出了理论计算曲线及  合曲线 .

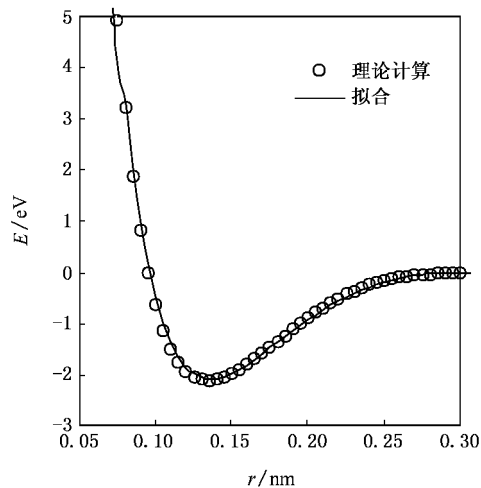


图1 用 QCISD(T)/aug-cc-pVTZ 理论计算所得的 BeH(BeD , BeT)分子基态的势能曲线

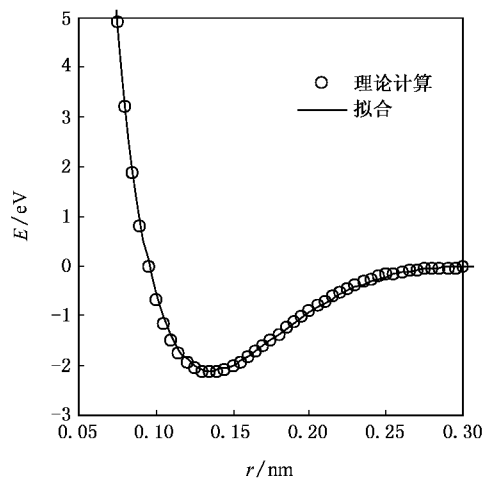


图2 用 CCSD(T)/6-331++G(3df,2pd)理论计算所得的 BeH (BeD , BeT)分子基态的势能曲线

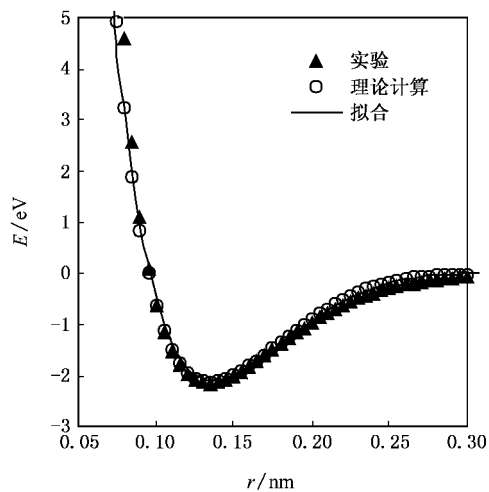


图3 由光谱实验数据导出的 BeH(BeD , BeT)基态的势能曲线与 QCISD(T)/aug-cc-pVTZ 理论计算的势能曲线的比较

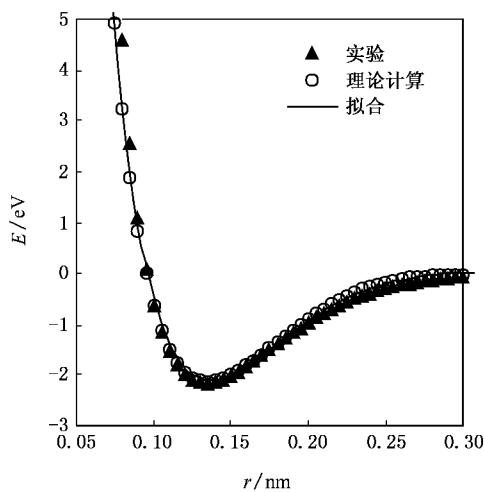


图4 由光谱实验数据导出的 BeH(BeD , BeT)基态的势能曲线与 CCSD(T)/6-331++G(3df,2pd)理论计算的势能曲线的比较

表3 BeH , BeD 和 BeT 分子基态 ($X^2\Sigma^+$) 光谱数据

分子	方法	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	D_e/cm^{-1}
BeH	QCISD(T)	2048.27	40.949	10.143	0.2737	9.95×10^4
	CCSD(T)	2048.36	41.027	10.154	0.2744	9.98×10^4
	实验值	2060.78	36.310	10.316	0.3030	10.22×10^4
	文献 [7]	2180.57	49.780	10.22	0.2980	
BeD	QCISD(T)	1519.92	22.548	5.585	0.1118	3.02×10^4
	CCSD(T)	1519.98	22.591	5.591	0.1121	3.03×10^4
	实验值	1530.32	20.710	5.687	0.1225	3.14×10^4
BeT	QCISD(T)	1297.26	16.426	4.069	0.0695	1.60×10^4
	CCSD(T)	1297.32	16.457	4.073	0.0697	1.61×10^4
	实验值	1305.00	15.000	4.142	0.0640	1.67×10^4

3. 结 论

分别用 QCISD(T)_{aug-cc-pVTZ} 和 CCSD(T)_{6-311 + + G(3df ,2pd)}方法计算得到 BeH (BeD ,BeT)

分子的基态($X^2\Sigma^+$)的势能函数曲线和光谱数据, 计算结果均与实验吻合很好. 这表明, 经过修正后的 Murrell-Sorbie + c_6 势能函数解析式较准确地反映了 BeH ,BeD ,BeT 分子基态的结构特征.

- [1] Zhu Z H , Yu H G 1997 *Molecular structure and Molecular Potential Function* (Beijing : Science Press) [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)]
- [2] Hirst D M 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 9320
- [3] Horst M A T , Schatz G C , Harding L B 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 558
- [4] Chen L H , Shang R C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2475 (in Chinese) [陈林红、尚仁成 2002 物理学报 **51** 2475]
- [5] Shayesteh A , Tereszchuk K , Bernath P F 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 3622
- [6] Bai G 2002 *Laser and Development of Photoelectronis* **39** 26 (in Chinese) [白光 2002 激光与光电子学进展 **39** 26]
- [7] Jiang W S , Wu K Y 2005 *Sichuan Nom. Univ(Natural Science)* **28** 469 (in Chinese) [江文世、吴开映 2005 四川师范大学学报 **28** 469]
- [8] Huber K P , Herzberg G 1979 *Molecular Spectrum and Molecular Structure(IV) constants of diatomic molecules* (New York : Van Nostrand Reinhold Company)
- [9] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Beijing : Science Press) (in Chinese) [朱正和 1996 原子分子反应静力学 (北京 科学出版社)]
- [10] Fan X W , Geng Z D , Zhang Y S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5614 (in Chinese) [樊晓伟、耿振铎、张岩松 2005 物理学报 **54** 5614]
- [11] Li Q , Zhu Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1 (in Chinese) [李权、朱正和 2006 物理学报 **55** 1]
- [12] Liu Y F , Xu H J , Shun J F , Han K L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1749 (in Chinese) [刘玉芳、徐后菊、孙金锋、韩克利 2004 物理学报 **53** 1749]
- [13] Hu M H , Wang Z W 2004 *Chin. Phys.* **13** 662
- [14] Luo D L , Liu X Y , Jiang G , Meng D Q , Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1896 (in Chinese) [罗德礼、刘晓亚、蒋刚、蒙大桥、朱正和 2001 物理学报 **50** 1896]
- [15] Luo D L , Meng D Q , Zhu Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2438 (in Chinese) [罗德礼、蒙大桥、朱正和 2003 物理学报 **52** 2438]
- [16] Li Q , Liu X Y , Wang R , Zhu Z H , Fu Y B , Wng X L 2001 *Chin. Phys.* **10** 501

Structures and potential energy functions of the ground states of BeH , BeD , BeT molecules *

Xu Mei¹⁾ Wang Rong-Kai¹⁾ Linghu Rong-Feng^{1)†} Yang Xiang-Dong²⁾

¹⁾ School of Sciences , Guizhou Normal University , Guiyang 550001 , China)

²⁾ Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)

(Received 11 May 2006 ; revised manuscript received 14 June 2006)

Abstract

In this paper ,the structures and potential energy functions of the ground states of BeH , BeD , BeT molecules are investigated by quantum mechanical *ab initio* method in the level of QCISD(T)/aug-cc-pVTZ and CCSD(T)/6-311 + + G(3df , 2pd). The spectroscopic data , ω_e , $\omega_e\chi_e$, B_e , α_e and D_e for the ground states obtained from the calculation are in good agreement with the data from experiment . It indicates that the potential energy functions of BeH , BeD , BeT can be expressed by the corrected Murrell-Sorbie functions .

Keywords : BeH , BeD , BeT molecules ground state , structure of molecules , potential energy function

PACC : 3110 , 3120D , 3130

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10574096) and the Natural Science Foundation of Education Department of Guizhou Province(Grant No. 2005105).

† Corresponding author. E-mail : linghu@gznu.edu.cn