

密度泛函方法对 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$) 势能函数的研究*

徐国亮† 吕文静 肖小红 张现周 刘玉芳 朱遵略 孙金锋

(河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2008 年 3 月 17 日收到, 2008 年 6 月 6 日收到修改稿)

利用密度泛函 B3P86 方法, 分别选用 STO-3G, D95**, 6-311G, 6-311++G, 6-311++G**, cc-PVTZ 基组对 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)进行结构优化计算. 通过比较得出 cc-PVTZ 基组为对 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)进行结构优化最优基组的结论. 使用密度泛函 B3P86 方法, 选用 cc-PVTZ 基组进行单点能扫描, 用正规方程组拟合 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)的 Murrell-Sorbie 函数, 得到解析势能曲线. 最后, 由得到的解析势能函数计算了相对应的光谱常数(B_e, α_e, ω_e 和 $\omega_e \chi_e$) 并与实验值进行了比较.

关键词: B3P86, SiO, 势能函数, 光谱常数

PACC: 3120, 3120A, 3620K

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. 这是因为分子势能函数是分子本身几何及电子结构的完整描述^[1-3], 是构造多原子分子全空间势能函数的基础, 而且这种势能函数还是研究原子与分子碰撞和分子反应动力学的基础^[4-6]. SiO 是一种应用前景极好的硅基发光材料, 一氧化硅在光学镀膜材料、高硅氧玻璃材料等方面也有广泛的应用, 对氧化硅体系各方面性质的研究也就成为该材料的基础性热点问题^[7,8]. 目前, 关于 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)势能函数的研究还不多. 文献^[9]采用分子力学对称匹配簇方法研究 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)的势能函数, 本文采用密度泛函对 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)势能函数进行研究并与之加以比较.

本文首先在 Gaussian03^[10]程序包中使用密度泛函 B3P86^[11]方法比较计算了 STO-3G, D95**, 6-311G, 6-311++G, 6-311++G**, cc-PVTZ 基组对 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)平衡几何结构的影响. 然后使用密度泛函

B3P86 方法和优选出的 cc-PVTZ 基组对 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)进行了一系列单点能扫描. 最后, 用正规方程组拟合出了 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)的 Murrell-Sorbie(M-S)函数, 推导出光谱常数, 并与文献值和光谱实验值进行了比较. 比较结果表明, 本文计算值与实验值符合非常好.

2. 理论方法

对于基态双原子分子, M-S^[12]函数是一种很好的解析表达式, 它能正确反映排斥支和吸引支, 并且有较好的长程势, 其形式为

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

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2), \quad (2)$$

$$f_3 = -6D_e(a_3 - a_1a_2 + a_1^3/3), \quad (3)$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3). \quad (4)$$

这里 $\rho = R - R_e$, 其中 R 和 R_e 分别为核间距和平衡核间距; D_e, a_1, a_2 和 a_3 为拟合系数; f_2, f_3 和 f_4 分别为二阶、三阶和四阶力常数.

根据以上计算得到的二阶、三阶和四阶力常数,

* 河南省高校杰出科研人才创新工程(批准号: 2006KYCX002)和河南省教育厅基础研究计划(批准号: 2008A140006)资助的课题.

† E-mail: xugliang@hotmail.com

利用文献 [13] 给出的方法以及下列公式计算出 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)的光谱常数:

$$f_2 = 4\pi^2 \mu \omega_e^2 c^2, \quad (5)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}, \quad (6)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(1 + \frac{f_3 R_e}{3f_2}\right), \quad (7)$$

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

式中 μ 为单个分子的约化质量, ω_e 为谐振频率, χ_e 为非谐振因子, c 为真空中的光速, B_e 和 α_e 为刚性

和非刚性转动因子.

3. 结果及讨论

3.1. 基组的优选

SiO 分子为线性双原子分子, 属 $C_{\infty v}$ 群, 本文选用密度泛函 B3P86 方法, 分别选用 STO-3G, D95**, 6-311G, 6-311++G, 6-311++G**, cc-PVTZ 基组对 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)进行结构优化. 优化得出基态平衡核间距 R_e 和分子体系能量 E 如表 1 所列.

表 1 基态 SiO 分子的优化计算结果

	STO-3G	D95**	6-311G	6-311++G	6-311++G**	cc-PVTZ	实验值 ^[14]
R_e/nm	0.1528	0.1576	0.1570	0.1574	0.1519	0.1515	0.1510
$E/\text{a. u.}$	-360.695	-365.083	-365.101	-365.105	-365.155	-365.167	—

从表 1 可以看出: 在以上 6 个基组中, 选用 cc-PVTZ 基组优化得到的 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)平衡核间距 R_e 最接近实验值, 也比文献 [9] 理论计算得到的键长 0.149 nm 和文献 [15] 理论计算得到的键长 0.1519 nm 更接近实验值. 因此, 下面对 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)单点能扫描基于 cc-PVTZ 基组进行.

3.2. 由单点能扫描拟合 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)M-S 函数

几何结构优化完成后, 使用密度泛函 B3P86 方法, cc-PVTZ 基组对 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)在核间距 0.082—0.532 nm 之间扫描了 151 个单点势能值. 扫描过程中使用的各种参数, 除 Si 和 O 原子的核间距在不断改变外, 其他与结构优化时的参数值保持严格一致. 当得到一系列单点势能值后, 采用 (1) 式的函数形式进行最小二乘法拟合得到其势能参数 a_1 , a_2 和 a_3 的值, 结果如表 2 所列.

表 2 基态 SiO 分子的 M-S 势能函数参数

	计算值	计算值	实验值
R_e/nm	0.1515	0.1490	0.1510
D_e/eV	11.619	9.511	8.337
a_1/nm^{-1}	26.92	38.46	32.08
a_2/nm^{-2}	97.9	175.6	168.5
a_3/nm^{-3}	1254	1611	1217
资料来源	本文	文献 [9]	文献 [14]

由表 2 可以看出, 本文的计算结果与实验值相差不大, 尤其是 R_e 和 a_3 值非常接近实验值. 在得到势能参数值的基础上, 用 (2)–(4) 式计算出 SiO 分子各阶力常数, 再利用拟合系数和计算出的各阶力常数, 由方程 (5)–(8) 求出基态 SiO 分子的光谱常数, 结果如表 3 所列.

表 3 基态 SiO 分子的力常数和光谱常数

	计算值	计算值	实验值
$f_2/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	983.937	17.188	—
$f_3/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	-57158.59	-788.68	—
$f_4/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-4}$	2853960.1	4692.7	—
ω_e/cm^{-1}	1280.7	1426.1	1241.6
$\omega_e \chi_e/\text{cm}^{-1}$	5.64	2.68	5.97
B_e/cm^{-1}	0.726	0.746	0.728
α_e/cm^{-1}	0.00475	0.003	0.005
资料来源	本文	文献 [9]	文献 [14]

从表 3 可以看出: 本文的计算结果中 ω_e , $\omega_e \chi_e$, B_e , α_e 与实验值的相对误差分别为 3.15%, 5.53%, 0.27%, 5.00%, 而文献 [9] 中 ω_e , $\omega_e \chi_e$, B_e , α_e 与实验值的相对误差分别为 14.86%, 55.11%, 2.47%, 40.00%. 本文的计算结果与实验值的相对误差精度比文献 [9] 与实验值的相对误差精度提高了一个数量级, 因而与实验值符合更好, 比文献 [9] 所使用的方法计算得到的结果要理想得多, 更接近实验数据.

关于各阶力常数,本文工作与文献[9]差距较大,我们认为本文工作计算出的结果也是准确的,因为由此计算得到的光谱常数与实验值非常接近.

根据计算拟合函数(1)式,其势能曲线如图1所示,其中实线为正规方程组拟合得到的结果,圆圈为单点能扫描结果.

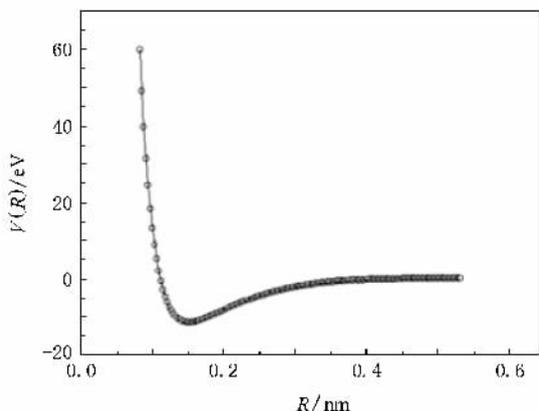


图1 基态 SiO 分子的势能曲线 实线为拟合结果,圆圈为扫描结果

由图1可以看出,能量扫描得到的基态离解能

与拟合得到的结果几乎一致,其他位置处的点、线间也符合很好.由此可以说明,由密度泛函 B3P86/cc-PVTZ 方法对双原子分子 SiO 基态平衡结构计算和单点能扫描得到的结果非常好.同时也可以说明拟合出的 M-S 函数正确表达了 SiO 分子的基态势能函数.

4. 结 论

本文在 Gaussian03 程序包中,使用密度泛函 B3P86 方法,分别选用 STO-3G, D95**, 6-311G, 6-311++G, 6-311++G**, cc-PVTZ 基组对 SiO 分子基态($X^1\Sigma^+$)进行结构优化,使用密度泛函 B3P86 方法,采用优化选出的 cc-PVTZ 基组对 SiO 分子基态在核间距 0.082—0.532 nm 之间扫描了 151 个单点势能值.然后利用单点扫描的结果,拟合出了 SiO 分子基态的 M-S 解析势能函数,并计算出了光谱常数.通过与文献[9]和实验值比较,可以看出本文计算结果与实验值符合非常好,比文献[9]更接近实验值.这为分子动力学研究提供了很好的解析势能函数,为氧化硅体系性质的研究提供了一定的理论基础.

- [1] Grandinetti F, Vinciguerra V 2002 *Int. J. Mass Spec.* **216** 285
- [2] Zivny O, Czemek J 1999 *Chem. Phys. Lett.* **308** 165
- [3] Matsunaga N, Zavitsas A A 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5624
- [4] Hirst D M 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 9320
- [5] Horst M A T, Schatz G C, Harding L B 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 558
- [6] Liu Y J, Huang M B, Zhou X G, Li Q X, Yu S Q 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 6519
- [7] Min K S, Shcheglov K V, Yang C M, Atwater H A, Brongersma M L, Polman A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2033
- [8] Hayashi S, Yamamoto K 1996 *J. Lumin.* **70** 352
- [9] Wu D L, Zeng X F, Ruan W, Zhao J, Cheng X L, Yang X D 2006 *J. Sichuan Normal Univ. (Nat. Sci.)* **29** 485 (in Chinese) [伍冬兰、曾学锋、阮文、赵俊、程新路、杨向东 2006 四川师范大学学报(自然科学版) **29** 485]
- [10] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B et al 2003 *Gaussian03*,

Revision B.02 (Pittsburgh: Gaussian Inc.)

- [11] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese) [阎世英 2006 物理学报 **55** 3408]
- [12] Murrell J N, Sorbie K S 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 1552
- [13] Tang Y J, Gao T, Wang H Y, Liu X Y, Yi Y G, Zhu Z H, Zhao Y K 1998 *Chin. J. At. Mol. Phys.* **15** 159 (in Chinese) [唐永建、高涛、王红艳、刘晓亚、易有根、朱正和、赵永宽 1998 原子与分子物理学报 **15** 159]
- [14] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure (IV): Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company)
- [15] Xu G L, Liu Y F, Sun J F, Zhang X Z, Zhu Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5704 (in Chinese) [徐国亮、刘玉芳、孙金锋、张现周、朱正和 2007 物理学报 **56** 5704]

Study on the potential energy function for the ground state ($X^1\Sigma^+$) of SiO molecule by density functional theory*

Xu Guo-Liang[†] Lü Wen-Jing Xiao Xiao-Hong Zhang Xian-Zhou Liu Yu-Fang Zhu Zun-Lue Sun Jin-Feng
(College of Physics and Information Engineering , Henan Normal University , Xinxiang 453007 , China)

(Received 17 March 2008 ; revised manuscript received 6 June 2008)

Abstract

The structural optimization for the ground state ($X^1\Sigma^+$) of SiO molecule has been calculated using density functional theory B3P86 method with the basis sets STO-3G , D95** , 6-311G , 6-311++G , 6-311++G** and cc-PVTZ. The conclusion is drawn by comparison that the basis set cc-PVTZ is the most suitable for the structural optimization calculation of the ground state ($X^1\Sigma^+$) of SiO molecule. The analytical potential energy curve for the ground state ($X^1\Sigma^+$) of SiO molecule is scanned using B3P86/cc-PVTZ method , and then fitted to the Murrell-Sorbie function using least squares. At last the spectroscopy constants (B_e , α_e , ω_e and $\omega_e x_e$) related to the analytical potential energy function are calculated and compared with the experimental data.

Keywords : B3P86 , SiO , potential energy function , spectroscopy constants

PACC : 3120 , 3120A , 3620K

* Project supported by the Innovative Program for Distinguished Research Talents in Institution of Higher Education of Henan Province , China (Grant No. 2006KYCX002) and the Basic Research Program of the Education Bureau of Henan Province , China (Grant No. 2008A140006).

[†] E-mail : xugliang@hotmail.com