

# AuZn 和 AuAl 分子基态与低激发态的 势能函数与热力学性质\*

李 权<sup>1)†</sup> 朱正和<sup>2)</sup>

1) 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066)

2) 四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

(2007 年 11 月 1 日收到, 2007 年 11 月 20 日收到修改稿)

用密度泛函理论 B3LYP 方法计算研究 AuZn 和 AuAl 分子基态与低激发态的结构与势能函数, 导出分子的光谱数据. 结果表明, AuZn 和 AuAl 分子基态分别为  $X^2\Sigma$  和  $X^1\Sigma$ , 基态与低激发态的势能函数均可用 Murrell-Sorbie 函数来表达. AuZn 分子低激发态  $a^4\Sigma$  的绝热激发能为 435.29 kJ/mol, AuAl 分子低激发态  $a^3\Sigma$  的绝热激发能为 199.91 kJ/mol. 计算固体 AuZn 和 AuAl 的内能和熵时, 近似以气体分子的电子能和振动能代替固体分子的内能, 用电子熵和振动熵代替固体分子的熵. 在此近似下, 计算得到 AuZn 和 AuAl 基态与低激发态固态分子生成反应热力学性质与温度的关系.

关键词: AuZn 和 AuAl, B3LYP, 热力学性质, 势能函数

PACC: 3110, 3120, 3330

## 1. 引 言

分子势能函数是研究原子分子碰撞和分子反应动力学的基础, 也是研究分子稳定性的依据. 激发态分子的势能函数研究十分重要, 它在辐射化学、激光化学等方面有广泛应用<sup>[1-3]</sup>. 贵金属团簇因其特有的物理化学性质被广泛用于催化反应和材料吸附. 近年来, 单一团簇掺杂成为混合团簇的研究是前沿课题, 尤其贵金属 Cu, Ag 和 Au 团簇的掺杂. 实验上利用双激光溅射不同金属靶制得  $Au_n X_m^+$  ( $X = Cu, Al, Zn, Y$ ) 二元团簇<sup>[4]</sup>, 用质谱技术研究了  $Au_n X_m^+$  ( $X = Al, Zn, Cs$ ) 的稳定性和离解能<sup>[5]</sup>. 理论上计算了 AuCu 团簇的结构和热力学性质<sup>[6]</sup>,  $Au_n Y$  掺杂团簇的结构与稳定性<sup>[7]</sup>,  $Au_n X_m$  ( $X = Al, Cu, Y$ ) 混合小团簇的结构和稳定性<sup>[8]</sup>. Urban 等人<sup>[9]</sup>使用 CCSD(T) 方法对 AuAl 分子的光谱参数与电子特性进行了计算研究, Gingerich 等人<sup>[10]</sup> 实验测量了气相反应  $AlAu(g) - Al(g) + Au(g)$  和  $AlAu(g) + Au(g) - Al(g) + Au_2(g)$  的反应热. 目前未见 AuZn 和 AuAl 分子基

态与低激发态势能函数与固态分子热力学性质的研究报道.

由于 Au 和 Zn 属于过渡金属元素, 存在 d 轨道相互作用, 相对论效应明显, 作用机理比较复杂. 应用相对论有效原子实势计算含重元素的分子的结构性质能获得满意结果<sup>[11-14]</sup>, 计算时 Au 和 Zn 原子分别使用 LanL2dz 有效原子实势和基函数, Al 原子采用 6-311 + G\* 全电子, 应用密度泛函理论 B3LYP 方法计算研究 AuZn 和 AuAl 分子基态与低激发态的结构与势能函数和热力学性质, 导出分子的光谱数据.

## 2. 电子状态与离解极限

分子势能函数对应一定的电子状态和离解极限, 可以根据原子分子反应静力学原理<sup>[15, 16]</sup>来确定可能的电子状态和离解极限. 在 B3LYP/LanL2dz(6-311 + G\*) 理论水平优化计算得到 AuZn 和 AuAl 分子基态与低激发态的电子状态, 平衡能量, 偶极矩  $\mu$  和激发态的绝热激发能  $E_a$ . 见表 1, 扫描计算得到的势能曲线分别见图 1 和图 2.

\* 国家自然科学基金(批准号: 10376022)和四川师范大学科研创新团队基金(批准号: 025156)资助的课题.

† E-mail: liquan6688@163.com

表 1 AuZn 和 AuAl 分子的平衡能量  $E$ 、平衡核间距  $R$ 、偶极矩  $\mu$  和激发态的绝热激发能  $E_a$

电子状态	$R/\text{nm}$	$E/10^{-21} \text{ J}$	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\mu/10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$
$X^2\Sigma(\text{AuZn})$	0.2515	-22218.444176		6.9391
$a^4\Sigma(\text{AuZn})$	0.2623	-22200.12405	435.29	2.2682
$X^1\Sigma(\text{AuAl})$	0.2407	-41762.945152		5.8380
$a^3\Sigma(\text{AuAl})$	0.2372	-41754.531461	199.91	1.0030

由表 1 明显看出, AuZn 分子的基态为  $X^2\Sigma$ , AuAl 分子的基态为  $X^1\Sigma$ , 与文献[9]一致. 对 AuZn 和 AuAl 分子, 与基态具有不同多重性的最低激发态绝热激发能分别为 435.29 和 199.91 kJ/mol, 电子激发 AuZn 分子比激发 AuAl 分子的难度要大得多, 电子激发 AuZn 分子时可能是激发 Zn 原子的 s 电子, 激发 AuAl 分子时激发 Al 原子的 p 电子. 电子由基态激发为  $a^4\Sigma$  低激发态, AuZn 分子偶极矩变小, 分子极性减小. 电子由基态激发为  $a^3\Sigma$  低激发态, AuAl 分子偶极矩变小, 分子极性减小.

由图 1 和图 2 知, AuZn 和 AuAl 分子基态与低激发态具有不同的离解极限. 计算所得 Au 原子基态能量和 Zn 原子基态能量之和为  $-22214.432474 \times 10^{-21} \text{ J}$ , Au 原子基态能量和 Al 原子基态能量之和为  $-41749.793111 \times 10^{-21} \text{ J}$ , 分别与图 1 曲线 a 和图 2 曲线 b 的渐近线能量值一致, 说明 AuZn 分子基态 ( $X^2\Sigma$ ) 离解为 Au 和 Zn 原子的基态, AuAl 分子低激发态 ( $a^3\Sigma$ ) 离解为 Au 和 Al 原子的基态, AuZn 分子低激发态 ( $a^4\Sigma$ ) 和 AuAl 分子基态 ( $X^1\Sigma$ ) 的离解极限涉及原子的激发态, 需要进一步研究才能确定.

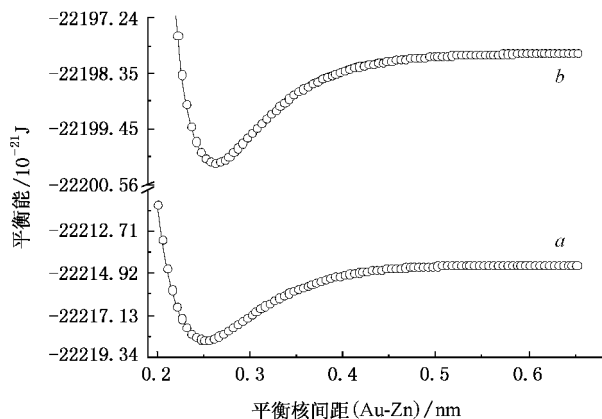


图 1 a 为 AuZn 分子基态  $X^2\Sigma$  的势能曲线; b 为 AuZn 分子低激发态  $a^4\Sigma$  的势能曲线

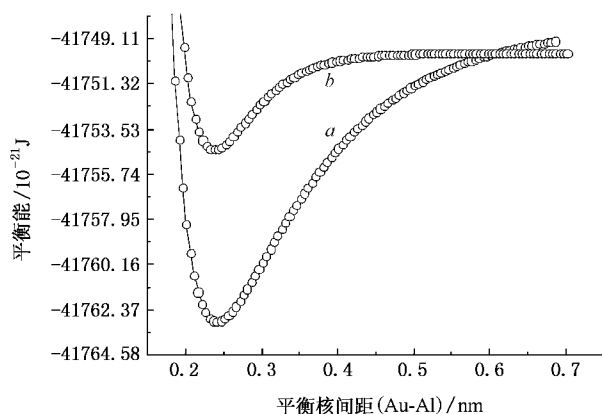


图 2 a 为 AuAl 分子基态  $X^1\Sigma$  的势能曲线; b 为 AuAl 分子低激发态  $a^3\Sigma$  的势能曲线

### 3. 势能函数与光谱性质

图 1 和图 2 分别为 AuZn 和 AuAl 分子的势能曲线, 其中实线为拟合函数曲线, 拟合函数为 Murrell-Sorbie (M-S) 势能函数<sup>[16]</sup>表示为

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

其中  $\rho = R - R_e$ ,  $R$  为核间距,  $R_e$  为平衡值.

图 1 和图 2 中的势能曲线均具有对应分子稳定平衡结构的极小点, 说明 AuZn 和 AuAl 分子基态与低激发态能稳定存在. 优化计算得到的各电子状态的几何性质与用正规方程组拟合 M-S 势能函数得到的各参数值见表 2, 由表 2 数据根据文献[16]中的公式计算的力学性质与光谱数据见表 3.

由表 2 和表 3 明显看出, 对 AuAl 基态分子, 本文计算的键长、离解能、光谱数据与文献值和实验值吻合甚好, 说明本文的计算结果可靠. 尽管 AuZn 和 AuAl 分子基态与低激发态的势能曲线均具有对应分子稳定平衡结构的极小点, 但因离解能的不同, 其稳定性不同. 表 2 看出, AuZn 和 AuAl 分子基态离解能大于低激发态, 表明分子基态比低激发态更稳定. 由表 2 和表 3 明显看出, 基态和低激发态的结构参数、势能函数参数、光谱数据和力常数比较接近, 说明 AuZn 和 AuAl 分子基态与低激发态具有比较相近的结构性质特征.

表 2 AuZn 和 AuAl 分子的 M-S 势能函数参数

电子状态	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a^2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$
$X^2\Sigma(\text{AuZn})$	0.2515	94.81	29.778	159.793	675.357
$a^4\Sigma(\text{AuZn})$	0.2623	52.13	30.811	142.878	481.745
$a^3\Sigma(\text{AuAl})$	0.2372	112.03	31.394	167.498	511.156
$X^1\Sigma(\text{AuAl})$	0.2407	323.17	19.508	76.011	682.398
文献 [9] 值	0.2384	329.01			
实验值 <sup>[9]</sup>	0.2339	322.26			

表 3 AuZn 和 AuAl 分子的光谱数据与力学常数

电子状态	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$f_2/\text{J}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{J}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{J}\cdot\text{nm}^{-4}$
$X^2\Sigma(\text{AuZn})$	177.2	0.931	$5.52 \times 10^{-2}$	$3.3 \times 10^{-4}$	$8.929 \times 10^{-2}$	-4.457	179.663
$a^4\Sigma(\text{AuZn})$	142.1	1.079	$5.08 \times 10^{-2}$	$3.9 \times 10^{-4}$	$5.744 \times 10^{-2}$	-3.028	123.982
$a^3\Sigma(\text{AuAl})$	294.2	2.101	0.126	$9.9 \times 10^{-4}$	0.121	-6.213	245.216
$X^1\Sigma(\text{AuAl})$	296.2	1.278	0.123	$7.7 \times 10^{-4}$	0.123	-5.391	218.334
文献 [9] 值	320.9	1.275	0.125				
实验值 <sup>[9]</sup>	330.0						

由图 1 和图 2 明显看出,计算值与拟合函数吻合甚好,所以 AuZn 和 AuAl 分子的基态与低激发态势能函数均可用 M-S 势函数来描述.

## 4. 热力学性质

根据 Born-Oppenheimer 近似,分子运动可分离为核运动部分和电子运动部分.核运动对气体分子的焓  $H$  和熵  $S$  的贡献,可通过量子化学从头计算直接给出.在固体晶格中,可忽略分子平动和转动,近似地以气体分子的振动能与电子能代替固体分子的能量  $E$ ,电子熵与振动熵代替固体分子的熵  $S$ .这种近似计算固态分子的热力学性质得到较好应用<sup>[17-19]</sup>.

电子运动对热力学函数焓的贡献  $\Delta H_e$  可近似用分子的离解能  $D_e$  来计算.计算公式为<sup>[17]</sup>

$$\Delta H_e = -D_e(\text{AuZn}), \quad (2)$$

其中  $D_e(\text{AuZn})$  是 AuZn 气态分子的离解能,由量子化学计算获得.

核运动对热力学函数焓的贡献部分  $\Delta H_n(T)$  的计算公式为

$$\Delta H_n(T) = H(\text{AuZn}) - H(\text{Au}) - H(\text{Zn}), \quad (3)$$

其中  $H(\text{AuZn})$  是 AuZn 固态分子的焓,近似等于气态分子的振动焓,由量子化学计算获得.  $H(\text{Au})$  和  $H(\text{Zn})$  是金属 Au 和 Zn 原子的焓,由下式计算<sup>[20]</sup>:

$$H_T - H_{298.15} = aT + \frac{1}{2} \times b \times 10^{-3} T^2$$

$$+ \frac{1}{3} \times c \times 10^{-6} T^3 - A, \quad (4)$$

其中  $H_{298.15}$  为 298.15 K 时金属 Au 的焓,近似等于能量  $E$ ,由 Debye<sup>[21]</sup>理论计算得到.

$$E = 3N \frac{h\nu_m}{e^{\frac{h\nu_m}{kT}} - 1} + \frac{3}{2} N h \nu_m, \quad (5)$$

其中  $N$ ,  $k$ ,  $h$  和  $\nu_m(\text{s}^{-1})$  分别是阿伏伽德罗常数、玻兹曼常数、普朗克常数和谐振子频率.

谐振子频率可以由金属的熔点  $T_m(K)$  得到,即

$$\nu_m = 2.80 \times 10^{12} \sqrt{\frac{T_m}{(mV)^{2/3}}}, \quad (6)$$

式中  $m$  为摩尔质量( $\text{g/mol}$ ),  $V$  为摩尔体积( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).

考虑核运动和电子运动的贡献,可以得到 AuZn 固态分子生成反应的标准总焓变  $\Delta H^\circ$ ,标准熵变  $\Delta S^\circ$  和标准自由能  $\Delta G^\circ$  分别为

$$\Delta H^\circ = \Delta H_e + \Delta H_n(T), \quad (7)$$

$$\Delta S^\circ = S(\text{AuZn}) - S(\text{Au}) - S(\text{Zn}), \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (9)$$

其中  $S(\text{AuZn})$  是 AuZn 分子固态时的熵,近似等于气态分子的电子熵与振动熵之和,由量子化学计算获得.  $S(\text{Au})$  和  $S(\text{Zn})$  是金属 Au 和 Zn 原子的熵,由下式计算<sup>[20]</sup>:

$$S_T = a \ln T + b \times 10^{-3} T + \frac{1}{2} \times c \times 10^{-6} T^2 - B, \quad (10)$$

理论计算得到 AuZn 和 AuAl 分子的热力学性质 焓  $H$  和熵  $S$  见表 4.

表 4 AuZn 和 AuAl 分子与 Au, Zn 和 Al 原子不同温度下的标准热力学函数

$T/K$		298.15	398.15	498.15	598.15	698.15	798.15	898.15
AuZn( $X^2\Sigma$ )	$H$	2.64	3.43	4.23	5.05	5.87	6.69	7.52
	$S$	15.43	17.73	19.54	21.04	22.30	23.41	24.38
AuZn( $a^4\Sigma$ )	$H$	2.58	3.38	4.20	5.02	5.84	6.67	7.50
	$S$	23.12	25.46	27.29	28.79	30.07	31.17	32.15
AuAl( $X^1\Sigma$ )	$H$	2.92	3.64	4.41	5.20	6.00	6.80	7.62
	$S$	5.78	7.88	9.59	11.03	12.27	13.35	14.31
AuAl( $a^3\Sigma$ )	$H$	2.89	3.63	4.40	5.18	5.99	6.79	7.61
	$S$	15.09	17.20	18.92	20.37	21.61	22.69	23.65
Au	$H$	9.28	11.87	14.48	17.13	19.81	22.54	25.33
	$S$	47.32	54.76	60.56	65.33	69.39	72.95	76.13
Zn	$H$	9.38	11.97	14.65	16.89	20.33	23.32	26.41
	$S$	41.59	49.07	55.09	60.19	64.65	68.65	72.30
Al	$H$	11.02	13.52	15.14	18.89	21.76	24.75	27.87
	$S$	28.33	35.55	41.42	46.43	50.87	54.87	58.55

由表 2 数据和(2)式求得任意温度下 AuZn ( $X^2\Sigma$ ), AuZn( $a^4\Sigma$ ), AuAl( $X^1\Sigma$ )和 AuAl( $a^3\Sigma$ )固态分子生成反应的电子焓变  $\Delta H_e$  分别为  $-94.81$ ,  $-52.13$ ,  $-323.17$  和  $-112.03$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

金属 Au, Zn 和 Al 的熔点分别为  $1336.16$ ,  $692.7$  和  $931.7$  K, 摩尔体积分别为  $10.2$ ,  $9.2$  和  $10.0$   $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ , 由(5)和(6)式计算获得  $298.15$  K 时金属 Au, Zn 和 Al 的能量  $E$  分别为  $47.90$  和  $11.02$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 近似等于焓  $H$ . 文献 [20] 给出(4)和(10)式中金属 Au 的参数  $a = 25.69$   $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $b = -0.73$   $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ,  $c = 3.85$   $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-3}$ ,  $A = 7.66$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $B = 98.95$   $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

金属 Zn 的参数  $a = 22.38$   $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $b = 10.04$   $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ,  $c = 0.00$ ,  $A = 7.12$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $B = 88.91$   $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 金属 Al 的参数  $a = 20.67$   $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $b = 12.38$   $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ,  $c = 0.00$ ,  $A = 6.71$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $B = 93.13$   $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 由此计算得到 Au, Zn 和 Al 在不同温度下的焓  $H$  和熵  $S$ , 见表 4.

由表 4 给出的数据, 根据(3)(7)(8)和(9)式可求得不同温度下 AuZn 和 AuAl 固态分子生成反应的  $\Delta H_n$ , 标准焓变  $\Delta H^\circ$ , 标准熵变  $\Delta S^\circ$ , 标准自由能变  $\Delta G^\circ$ , 见表 5.

表 5 不同温度下 AuZn 和 AuAl 的标准生成反应热力学性质 ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ )

$T/K$		298.15	398.15	498.15	598.15	698.15	798.15	898.15
AuZn( $X^2\Sigma$ )	$\Delta H^\circ$	-110.83	-115.22	-119.71	-123.78	-129.08	-133.98	-139.03
	$\Delta S^\circ$	-73.48	-86.10	-96.11	-104.48	-111.74	-118.19	-124.05
	$\Delta G^\circ$	-88.92	-80.94	-71.83	-61.28	-51.07	-39.65	-27.61
AuZn( $a^4\Sigma$ )	$\Delta H^\circ$	-68.21	-72.59	-77.06	-81.13	-86.43	-91.32	-96.37
	$\Delta S^\circ$	-65.79	-78.37	-88.36	-96.73	-103.97	-110.43	-116.28
	$\Delta G^\circ$	-48.59	-41.39	-33.04	-23.27	-13.84	-3.18	8.07
AuAl( $X^1\Sigma$ )	$\Delta H^\circ$	-340.55	-344.92	-348.38	-353.99	-358.74	-363.66	-368.75
	$\Delta S^\circ$	-69.87	-82.43	-92.39	-100.73	-107.99	-114.47	-120.37
	$\Delta G^\circ$	-319.72	-312.10	-302.35	-293.74	-283.35	-272.29	-260.64
AuAl( $a^3\Sigma$ )	$\Delta H^\circ$	-129.44	-133.79	-137.25	-142.87	-147.61	-152.53	-157.62
	$\Delta S^\circ$	-60.56	-73.11	-83.06	-91.39	-98.65	-105.13	-111.03
	$\Delta G^\circ$	-111.38	-104.68	-95.87	-88.21	-78.74	-68.62	-57.90

由表 5 可看出, 标准状态下, Au 与 Zn 反应生成 AuZn 基态与低激发态分子的过程为放热、熵减小的过程, 随着温度的升高, 放热越多, 熵减小越大. Au 与 Al 反应生成 AuAl 基态与低激发态分子的过程为放热、熵减小的过程, 随着温度的升高, 放热越多, 熵减小越多. 根据  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ , 可以得到 AuZn 和 AuAl 基态与低激发态固态分子的生成反应标准平衡常数与温度的关系, 见图 3 所示. 由图 3 看出, 计算点具有很好的线性关系, 直线的截距等于  $\Delta S^\circ/R$ , 可以得到 AuZn 和 AuAl 基态与低激发态固态分子生成反

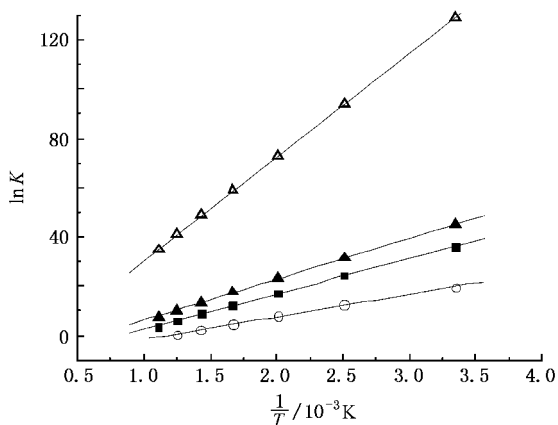


图 3 AuZn 和 AuAl 分子生成反应标准平衡常数与温度关系图 (■ AuZn( $X^2\Sigma$ ), ○ AuZn( $a^4\Sigma$ ), △ AuAl( $X^1\Sigma$ ), ▲ AuAl( $a^3\Sigma$ ))

应在 298.15—898.15 K 温度范围内的标准熵变, 分别为  $-98.27, -87.88, -94.11$  和  $-85.13 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 直线的斜率等于  $-\Delta H^\circ/R$ , 可以得到其生成反应在 298.15—898.15 K 温度范围内的标准焓变, 分别为  $-119.23, -75.55, -348.84$  和  $-137.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 所以 AuZn 和 AuAl 基态与低激发态分子生成反应标准平衡常数与温度的关系式分别为

$$\begin{aligned} \text{AuZn}(X^2\Sigma) : \ln K &= -11.82 + 14340.93/T, \\ \text{AuZn}(a^4\Sigma) : \ln K &= -10.57 + 9087.70/T, \\ \text{AuAl}(X^1\Sigma) : \ln K &= -11.32 + 41957.84/T, \\ \text{AuAl}(a^3\Sigma) : \ln K &= -10.24 + 16561.02/T. \end{aligned}$$

## 5. 结 论

理论计算得到 AuZn 和 AuAl 分子基态和低激发态的结构参数, 基态电子状态分别为  $X^2\Sigma$  和  $X^1\Sigma$ . AuZn 和 AuAl 分子基态和低激发态势能函数可用 M-S 函数来描述. 分别用气态分子的电子和振动能, 电子熵和振动熵代替固态分子的能量和熵, 在此近似下, 计算了不同温度 AuZn 基态与低激发态, AuAl 基态与低激发态固态分子生成反应的标准焓变、熵变和自由能变, 得到标准平衡常数与温度的关系图和函数关系式.

- [ 1 ] 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 ]
- [ 2 ] 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 ]
- [ 3 ] Wu D L, Zeng X F, Ruan W, Zhao J, Cheng X L, Yang X D 2006 *J. Sichuan Normal University* (Natural Science Edition) **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 ]
- [ 4 ] Wim B, Frederik V, Florin D, Steven B, Sven N, Luise T K, Horst W, Peter L, Roger E S 1999 *Chem. Phys. Lett.* **314** 227
- [ 5 ] Heinebrodt M, Malinowski N, Tast F, Branz W, Billas I M L, Martin T P 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 9915
- [ 6 ] Lopez M J, Marcos P A, Alosio J A 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 1056
- [ 7 ] Mao H P, Wang H Y, Zhu Z H, Tang Y J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4542 (in Chinese) [ 毛华平、王红艳、朱正和、唐永建 2006 物理学报 **55** 4542 ]
- [ 8 ] Wang H Y, Li X B, Tang Y J, Chen X H, Wang C Y, Zhu Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3565 (in Chinese) [ 王红艳、李喜波、唐永建、谌晓洪、王朝阳、朱正和 物理学报 **54** 3565 ]
- [ 9 ] Urban M, Sadlej A J 1997 *Mol. Phys.* **92** 587

- [ 10 ] Gingerich K A, Blue G D 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 185
- [ 11 ] Gao T, Zhu Z H, Wang X L, Sun Y, Meng D Q 2004 *Acta Chim. Sin.* **62** 454 (in Chinese) [ 高涛、朱正和、汪小琳、孙颖、蒙大桥 2004 化学学报 **62** 454 ]
- [ 12 ] Mao H P, Wang H Y, Tang Y J, Zhu Z H, Zheng S T 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 37 (in Chinese) [ 毛华平、王红艳、唐永建、朱正和、郑少涛 2004 物理学报 **53** 37 ]
- [ 13 ] Wang H Y, Zhu Z H, Meng D Q, Wang X L 2003 *Chin. Phys. Lett.* **12** 154
- [ 14 ] Li Q, Liu X Y, Wang R, Zhu Z H, Fu Y B, Wang X L 2001 *Chin. Phys. Lett.* **10** 501
- [ 15 ] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [ 朱正和 1996 原子与分子反应静力学(北京:科学出版社) ]
- [ 16 ] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [ 朱正和、俞华根 1997 分子结构与势能函数(北京:科学出版社) ]
- [ 17 ] Luo D L, Jiang G, Zhu Z H, Meng D Q, Xue W D 2001 *Acta Phys. - Chim. Sin.* **17** 913 (in Chinese) [ 罗德礼、蒋刚、朱正和、蒙大桥、薛卫东 2001 物理化学学报 **17** 913 ]

- [ 18 ] Wang H Y ,Chen C A ,Sun Y ,Zhu Z H 2003 *Acta Phys .-Chim . Sin .* **19** 651 ( in Chinese )[ 王红艳、陈长安、孙颖、朱正和 2003 物理化学学报 **19** 651 ]
- [ 19 ] Hu S ,Zhu Z L ,Luo S Z ,Wang H Y ,Luo Y M ,Tang L J ,Zhu Z H 2007 *Acta Chim . Sin .* **65** 100 ( in Chinese )[ 胡胜、朱祖良、罗顺忠、王和义、罗阳明、汤丽娟、朱正和 2007 化学学报 **65** 100 ]
- [ 20 ] Robert M 1982 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 63rd ( Florida : CRC Press )
- [ 21 ] Fang J X ,Lu D 1980 *Solid Physics* ( Shanghai : Shanghai Science and Technology Press )( in Chinese )[ 方俊鑫、陆栋 1980 固体物理( 上海 :上海科技出版社 )]

## The potential energy function and thermodynamic properties of AuZn and AuAl for the ground states and low-lying excited states \*

Li Quan<sup>1)†</sup> Zhu Zheng-He<sup>2)</sup>

1) *College of Chemistry and Material Science ,Sichuan Normal University ,Chengdu 610066 ,China* )

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

( Received 1 November 2007 ; revised manuscript received 20 November 2007 )

### Abstract

The structure and potential energy function of the ground states and low-lying excited states for AuZn and AuAl molecule are studied using B3LYP method. Their analytic potential energy functions are in good agreement with the Murrell-Sorbie function, and the ground states is  $X^2\Sigma$  and  $X^1\Sigma$  for AuZn and AuAl molecule, respectively. The adiabatic excitation energies of  $a^4\Sigma$  for AuZn and  $a^3\Sigma$  for AuAl molecule is 435.29 and 199.91 kJ/mol, respectively. The electronic and vibration energy or electronic and vibration entropy of the gas molecules are assumed to be the corresponding values of their solid states. The relationships of thermodynamic properties of formation reaction and temperature have been calculated based on this approximation.

**Keywords** : AuZn and AuAl , B3LYP , thermodynamic properties , potential energy function

**PACC** : 3110 , 3120 , 3330

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10376022 ) and Scientific Research Foundation of Sichuan Normal University for Innovation Groups ( Grant No. 025156 ).

† E-mail : liquan6688@163.com