

TiO 基态 ($X^3\Delta_r$) 的势能函数与光谱常数*

魏洪源 熊晓玲 刘国平 罗顺忠†

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

(2009年11月17日收到; 2010年9月6日收到修改稿)

应用群论及原子分子反应静力学方法推导了 TiO 分子基态($X^3\Delta_r$)的离解极限. 采用不同的计算方法, 包括密度泛函 B3LYP, B3P86, BP86, B3PW91 和 MP2, MP4 方法, 结合不同基组计算了 TiO 分子基态的平衡核间距、能量和振动频率. 研究表明, 使用 B3LYP 方法, 对 O 原子使用 6-311 + G 基组, Ti 原子使用 6-311 + + G** 基组时计算得到的平衡几何结构、分子离解能和谐振频率与实验值符合得最好. 使用优选出的方法和基组对 TiO($X^3\Delta_r$)进行单点能扫描计算, 然后采用 Murrell-Sorbie 函数进行拟合得到了相应电子态的完整势能函数, 并计算了基态的光谱常数. 计算结果表明, 用 Murrell-Sorbie 函数计算得到的光谱常数 $\omega_e, \omega_e \chi_e, B_e, \alpha_e$ 与实验结果符合很好, 优于文献报道, 说明 TiO 基态可用 Murrell-Sorbie 函数准确描述.

关键词: TiO, 势能函数, 光谱常数, 密度泛函理论

PACS: 34. 20. Gj, 31. 15. -p, 31. 10. +z

1. 引言

TiO 是自然界颜色最接近黄金的物质, 是一种极具前途的新型仿金属材料^[1]. 另外, TiO 分子在天体物理学研究领域得到了特别关注, 这是因为 TiO 在宇宙中含量丰富且该分子具有较大的离解能, 因此 TiO 分子的谱带在“冷星”的光谱观测中具有重要作用^[2]. 同时, TiO 也被认为是研究 3d 金属氧化物光谱性质的最好分子^[2]. 目前国内外对它的研究集中在热电性能、光谱性质、颜色以及制备等方面^[3]. 对该分子的理论研究有 TiO_n ($n=1-3$) 分子的电子亲和势计算^[4], TiO_n ($n=1-3$) 和 TiO_n^- ($n=1-3$) 的结构、电子亲和势和能量稳定性的研究^[5]. 关于上述分子势能函数的研究^[6,7] 还少有报道, 且对平衡核间距、离解能和光谱常数的计算精度也不能完全令人满意.

分子势能函数是在 Born-Oppenheimer 近似下固定核坐标时给定电子状态下的电子本征能量, 是分子电子能量的完全描述, 同时也是核运动的势能函数, 是研究原子与分子碰撞和分子反应动力学的基础^[8,9], 又是研究分子反应动力学的关键^[10,11]. 双原

子分子势能函数是构造多原子分子全空间势能函数的基础. 因此, 理论计算导出双原子分子基态与低激发态的势能函数是较重要的研究课题. 本文在简要推导 TiO 基态($X^3\Delta_r$)的离解极限后, 使用不同的计算方法分别结合不同的基组计算并讨论了方法和基组对基态的平衡核间距和能量的影响, 使用优选出的方法和基组对基态进行单点能扫描计算, 然后采用 Murrell-Sorbie 函数进行拟合得到了相应电子态的完整势能函数, 并计算了基态的光谱常数. 计算结果表明, 用 Murrell-Sorbie 函数计算得到的 TiO 基态的光谱常数 $\omega_e, \omega_e \chi_e, B_e, \alpha_e$ 与实验结果^[12]符合很好, 说明 TiO 基态可用 Murrell-Sorbie 函数准确描述.

2. 理论方法与计算

2.1. TiO 基态的离解极限

运用原子分子反应静力学原理^[13,14] 给出广义 Wigner-Witmer 选择定则. TiO 为线性双原子分子, 属 $C_{\infty v}$ 群. 要获得其基态的正确势能函数, 必须确定其合理的离解极限. Ti 原子和 O 原子基态的电子状

* 核废物与环境安全国防重点学科实验室基金(批准号:09ZXSK02)、中国工程物理研究院核物理与化学研究所科技创新基金(批准号:2009CX02)和中国工程物理研究院科学技术发展基金(批准号:2010B0301036)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wwwhy@126.com

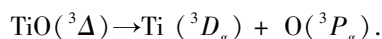
表1 基态 TiO 分子不同方法的计算结果

所选基因	物理量/单位	B3P86	B3LYP	BP86	MP4	MP2	B3PW91
STO-3G	R_e/nm	0.1621	0.163	0.1638	0.1630	0.1617	0.1622
	$E/\text{a. u.}$	-915.369	-914.756	-914.854	-913.679	-913.650	-914.698
	ω_e/cm^{-1}	1217.96	1188.2	1160.5	1405.8	1361.2	1217.4
6-311G	R_e/nm	0.1617	0.1625	0.1635	0.1622	0.1607	0.1619
	$E/\text{a. u.}$	-925.227	-924.649	-924.762	-923.493	-923.447	-924.560
	ω_e/cm^{-1}	1056.75	1042.5	1011.5	1958.8	1391.2	1050.7
6-311++G	R_e/nm	0.1628	0.1638	0.1645	0.1726	0.1694	0.1630
	$E/\text{a. u.}$	-925.257	-924.681	-924.794	-923.462	-923.425	-924.590
	ω_e/cm^{-1}	1025.91	1008.5	983.0	906.9	905.2573	1020.2
6-311++G**	R_e/nm	0.1601	0.1612	0.1619	0.1630	0.1606	0.1603
	$E/\text{a. u.}$	-925.273	-924.696	-924.807	-923.621	-923.580	-924.606
	ω_e/cm^{-1}	1097.25	1042.3	1013.5	1524.3	1195.1	1056.3
SVP	R_e/nm	0.1602	0.1609	0.1617	0.1625	0.1611	0.1603
	$E/\text{a. u.}$	-925.09	-924.51	-924.610	-923.400	-923.360	-924.419
	ω_e/cm^{-1}	1099.8	1088.1	1058.2	1978.7	1387.0	1094.9
DGDZVP	R_e/nm	0.1613	0.1623	0.1631	0.1629	0.1618	0.1615
	$E/\text{a. u.}$	-925.146	-924.572	-924.684	-923.406	-923.376	-924.479
	ω_e/cm^{-1}	1063.27	1046.9	1016.1	2003.4	1464.1	1057.4
DGDZVP2	R_e/nm	0.1619	0.1628	0.1637	0.1644	0.1627	0.1621
	$E/\text{a. u.}$	-925.16	-924.58	-924.700	-923.420	-923.380	-924.492
	ω_e/cm^{-1}	1060.84	1043.8	1013.8	1664.1	1284.6	1054.7
6-311G**	R_e/nm	0.159	0.1599	0.1610	0.1614	0.1585	0.1611
	$E/\text{a. u.}$	-925.24	-924.66	-924.770	-923.585	-923.540	-133.539
	ω_e/cm^{-1}	1087.52	1071.8	1036.9	1671.1	1279.1	1064.5
TZV	R_e/nm	0.164	0.1631	0.1640	0.1618	0.1610	0.1623
	$E/\text{a. u.}$	-924.8	-924.69	-924.800	-923.550	-923.500	-924.603
	ω_e/cm^{-1}	1001.96	1032.7	1002.0	2121.1	1514.8	1044.0
TZVP	R_e/nm	0.16291	0.1622	0.1629	0.1643	0.1622	0.1613
	$E/\text{a. u.}$	-924.82	-924.71	-924.820	-923.290	-923.590	-924.619
	ω_e/cm^{-1}	1010.92	1040	1010.9	1556.0	1203.1	1050.8
D95V++(d,P)/6-311++G**	R_e/nm	0.162	0.1613	0.1620	0.1693	0.1661	0.1604
	$E/\text{a. u.}$	-924.804	-924.695	-924.804	-923.528	-923.493	-924.605
	ω_e/cm^{-1}	1022.44	1050.7	1022.4	904.3	944.0	1064.8
6-311+G/6-311++G**	R_e/nm	0.1627	0.1619	0.1627	0.1624	0.1606	0.1622
	$E/\text{a. u.}$	-924.801	-924.69	-924.801	-923.553	-923.511	-914.698
	ω_e/cm^{-1}	999.94	1028.3	999.9	1684.2	1238.7	1217.4
6-311+G*/6-311++G**	R_e/nm	0.16194	0.1612	0.1619	0.1630	0.1606	0.1627
	$E/\text{a. u.}$	-924.806	-924.696	-924.807	-923.621	-923.579	-133.283
	ω_e/cm^{-1}	1013.46	1042.3	1013.5	1523.5	1195.1	1051.1
6-311+G	R_e/nm	0.1625	0.1638	0.1645	0.1655	0.1695	0.1619
	$E/\text{a. u.}$	-924.26	-924.681	-924.790	-923.432	-923.425	-924.560
	ω_e/cm^{-1}	1032.5	1008.5	983.0	1486.4	905.2573	1050.7

态分别为 3D_g 和 3P_g ,属于 $SO(3)$ 群.当Ti和O形成TiO分子时,其对称性会进一步降低.根据原子分子反应静力学原理, $SO(3)$ 群的不可约表示分解为 $C_{\infty v}$ 群的不可约表示,即 $^3D_g(Ti) \rightarrow ^3\Sigma^+ + ^3\pi + ^3\Delta, ^3P_g(O) \rightarrow ^3\Sigma^- + ^3\pi$,二者的直积和约化可以得到TiO分子可能的电子态,结果为

$$(^3\Sigma^+ + ^3\pi + ^3\Delta) \otimes (^3\Sigma^- + ^3\pi) \rightarrow ^{1,3,5}\Sigma^-(2) + ^{1,3,5}\pi(3) + ^{1,3,5}\Sigma^+ + ^{1,3,5}\Delta(2) + ^{1,3,5}\phi,$$

可以看出上式结果中含有TiO分子的 $^3\Delta$,因此由基态的Ti原子和O原子可以得到TiO分子的 $^3\Delta$ 态.根据微观过程的可逆性原理,TiO基态的合理离解极限可以表示为



2.2. TiO基态的平衡结构和振动频率

利用Gaussian03程序进行能量计算,不同的计算方法结合不同的基组对分子的结构和能量计算结果有较大的差别,因此有必要优选方法和基组.选用的计算方法有密度泛函的B3LYP, BP86, B3P86, B3PW91以及MP2, MP4方法,基组有STO-3G, 6-311G, 6-311++G, 6-311++G**, SVP, DGDZVP, 6-311+G, DGDZVP2, 6-311G**, TZV, TZVP, D95V++(d,P)/6-311++G**, 6-311+G/6-311++G**, 6-311+G*/6-311++G**基组,使用混合基组时前一个为O原子的基组,后一个为Ti原子基组.表1列出了平衡核间距 R_e 、能量和谐振频率 ω_e .TiO基态的平衡核间距 R_e 和谐振频率 ω_e 的实验值分别为0.16202 nm和1009.0 cm^{-1} .从表1中的计算结果可以看出,B3LYP方法结合6-311+G/6-311++G**基组与BP86方法结合D95V++(d,P)/6-311++G**基组计算获得的 R_e 和 ω_e 结果最接近实验值,分别为0.1619 nm, 1028.3 cm^{-1} 和0.1620 nm, 1022.4 cm^{-1} .因此下面对TiO分子基态势能函数的扫描分别使用上述方法.

2.3. TiO基态势能曲线的扫描、势能函数的拟合和光谱常数的计算

使用优选方法对TiO分子基态在核间距0.050—0.800 nm之间扫描了376个单点势能值,然后利用非线性最小二乘法,把计算得到的这些能量值拟合成Murrell-Sorbie形式的势能函数.Murrell-Sorbie函数是一种物理上的解析函数^[15],可表示为

$$V(\rho) = -D_e \left| 1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right| \exp(-a_1 \rho), \quad (1)$$

式中, D_e 为离解能; $\rho = R - R_e$, R 为核间距, R_e 为平衡核间距.该函数对基态双原子分子的势能函数是一种很好的解析表达式,能正确反应排斥支和吸引支,使得3阶或4阶常数与光谱测定符合,特别是当 $R \rightarrow \infty$, V 为常数,即有正确的物理渐进行为.此解析函数已广泛用于分子碰撞过程的研究.对于一般的情况, R_e 在拟合过程中是固定的参数.然而为了得到更理想的拟合结果,我们也将其作为拟合参数.(1)式中的多项式的项数可以影响拟合的效果,对于双原子分子,一般认为当 n 取3或4时可以得到理想的结果.我们通过遗传算法进行初始猜测和非线性最小二乘法拟合得出Murrell-Sorbie函数的参数.拟合结果表明,B3LYP的计算结果用 $n=3$ 的Murrell-Sorbie函数表达较为理想,BP86的计算结果用 $n=4$ 的Murrell-Sorbie函数表达较为理想,拟合获得的Murrell-Sorbie势能函数参数见表2.图1和图2分别根据计算拟合函数给出了其势能曲线,其中实线为拟合得到的Murrell-Sorbie函数计算结果,圆圈为密度泛函方法单点能扫描结果.由图1和图2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.由此可知,拟合Murrell-Sorbie函数正确表达了密度泛函方法扫描出的TiO分子的基态势能函数.

表2 基态TiO分子的Murrell-Sorbie势能函数参数

方法	R_e/nm	D_e/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-1}	a_3/nm^{-1}	a_4/nm^{-1}
B3LYP ¹⁾	0.1619	7.018	18.20	-165.29	683.87	—
BP86 ¹⁾	0.1620	8.287	16.30	-264.78	2103.17	-11631.90
实验值 ^[12]	0.1620	6.87	—	—	—	—

注:1) R_e 和 D_e 均为Murrell-Sorbie解析势能函数的拟合参数.

虽然对于平衡结构和谐振频率,初步选定的两种方法B3LYP//6-311+G/6-311++G**和BP86//

6-311+G*/6-311++G**的计算值都和实验值非常接近,但从能量角度看,B3LYP方法计算得到的

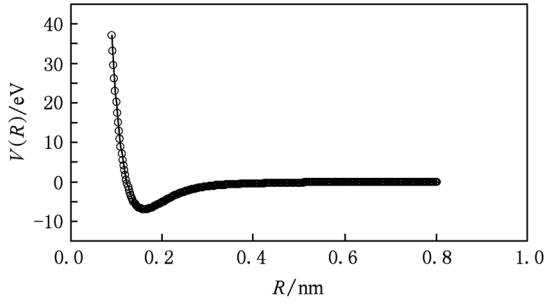


图1 B3LYP方法基态TiO分子的势能曲线 实线为拟合结果, 圆圈为扫描结果

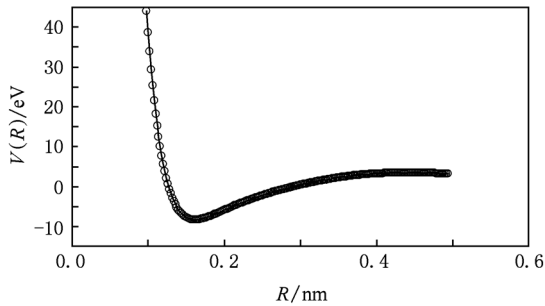


图2 BP86方法基态TiO分子的势能曲线 实线为拟合结果, 圆圈为扫描结果

离解能为 6.93 eV(零点能校正以后),BP86 计算获得的离解能为 8.19 eV(零点能校正以后),而实验值为 6.87 eV,因此前一方法对能量的计算明显要好于后一方法.后一种方法的“势阱”要深很多,误差较大.两种方法另一较大的差异在于对 TiO 基态分子吸引支的描述. B3LYP 方法扫描的势能曲线在核间距较大时,体系的势能无限趋于零,而 BP86

方法扫描的势能曲线在核间距大于 0.29 nm 时的体系就接近于零,随着核间距的增大无限趋于 3.2 eV,明显不合理.因此,认为 B3LYP/6-311 + G/6-311 + G** 方法进行 TiO 分子势能面的扫描结果更准确.

为了进一步反应拟合势能曲线的精度,比较不同方法的合理性,我们通过拟合的 Murrell-Sorbie 函数计算了该分子的力常数和光谱常数^[16-19], (1)式中的参数 D_e, a_i 与力常数的关系为

$$\begin{aligned} f_2 &= D_e(a_1^2 - 2a_2), \\ f_3 &= -6D_e \left[a_3 - a_1 a_2 + \frac{a_1^3}{3} \right], \\ f_4 &= D_e(24a_1 a_3 + 2a_1^4 - 12a_1^2 a_2). \end{aligned} \quad (2)$$

光谱常数与力常数的关系为

$$\begin{aligned} B_e &= \frac{h}{8\pi^2 \mu c R_e^2}, \\ \omega_e &= \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 \mu c^2}}, \\ \alpha_e &= -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left[\frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right], \\ \omega_e \chi_e &= \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_4}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 \right], \\ D_e &= \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}. \end{aligned} \quad (3)$$

由(1)式得到 a_i, D_e , 进一步可通过计算得到各阶力常数和光谱常数 $D_e, R_e, \omega_e, \omega_e \chi_e, B_e, \alpha_e$. 其中, μ 为分子的约化质量, c 为光速, ω_e 为谐振频率, $\omega_e \chi_e$ 为非谐振频率, B_e 为刚性转动因子, α_e 为非刚性转动因子. 计算所得结果列于表 3.

表3 基态 TiO 分子的力常数和光谱常数

方法	$f_2/\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-4}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e \chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}
B3LYP	744.2	-38468	1444828	1034.1 ¹⁾	4.51	0.548	0.0031
BP86	1055.87	-62637	2494433	1231.8 ¹⁾	6.29	0.548	0.0032
实验值 ^[12]	—	—	—	1009.0	4.50	0.535	0.0030

注:1)通过 Murrell-Sorbie 解析势能函数的推导值.

从表3可以看出:通过 B3LYP 方法扫描结果拟合的 Murrell-Sorbie 函数推导的光谱常数 $\omega_e, \omega_e \chi_e, B_e, \alpha_e$ 与实验值的相对误差分别为 2.49%, 0.22%, 2.43%, 3.33%. 而通过 BP86 方法扫描结果拟合的 Murrell-Sorbie 函数推导的光谱常数的相对误差分别为 22.08%, 39.7%, 2.43%, 6.66%. 前者的计算精度比后者高很多,与实验值符合得更好. Reddy 等^[6] 用 Rydberg-Klein-Rees 方法建立基态 TiO 分子“势

阱”拐点附近的势能曲线,然后用 Hulbert-Hirschfelder 函数拟合了势能曲线,推算了 TiO 分子的离解能,给出的计算结果为 (6.94 ± 0.16) eV, 和实验值符合较好,同我们的 B3LYP 结果也非常一致.但文献[6]并没有给出从势能函数计算的光谱参数,因此无法评估其拟合势能函数的优劣. Kobayashi 等^[7] 在实验观测 TiO 分子的跃迁能谱的同时,使用多参考组态相互作用方法计算研究了 TiO 基

态和激发态的势能曲线,确定了平衡几何结构、离解能,得到 R_e 的计算值为 0.16093 nm,离解能偏低,且拟合的 Morse 势能函数在吸引支偏离了计算结果.因此我们认为本文通过 B3LYP//6-311+G(O)/6-311++G** (Ti) 方法扫描结果拟合的 Murrell-Sorbie 解析势能函数计算的平衡核间距、离解能和光谱常数的精度更高,该势能函数更能准确描述双原子分子 TiO 基态($X^3\Delta_r$)的结构特征和能量变化.

3. 结 论

在 Gaussian03 程序包中,分别选用不同理论

方法结合不同的基组对 TiO 分子基态($X^3\Delta_r$)进行结构优化和振动频率计算.采用优选的 B3LYP 方法,O 原子使用 6-311+G 基组,Ti 原子使用 6-311++G** 基组,对 TiO 分子基态进行势能曲线扫描.利用单点能扫描结果,采用非线性最小二乘法拟合出了 TiO 分子基态的 Murrell-Sorbie 解析势能函数,并计算得到了光谱常数.通过与实验值和文献计算结果比较,本文计算结果与实验值符合更好.这为分子动力学研究提供了很好的解析势能函数,也为 TiO 体系性质的研究提供了一定的理论基础.

- [1] Skinner B, Johnston H L, Beckett C 1954 *Titanium and Its Compounds* (Ohio: Columbus)
- [2] Merer A J 1989 *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40** 407
- [3] Martev I N 2000 *Vacuum* **58** 327
- [4] Wu H, Wang L S 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 8221
- [5] Walsh M B, King R A 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 5224
- [6] Reddy R R, Ahammed Y N, Gopal K R, Azeem P A, Rao T V R 2000 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.* **66** 501
- [7] Kobayashi K, Hall G E, Muckerman J T, Sears T J, Merer A J 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **212** 133
- [8] 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 分子结构和势能函数(北京:科学出版社)]
- [9] Grandinetti F, Vinciguerra V 2002 *Int. J. Mass Spectrum.* **216** 285
- [10] Hirst D M 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 9320
- [11] Horst M A, Schatz G C, Harding L B 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 558
- [12] Huber K P, Hlerzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure (IV): Constants of Diatomic Molecular* (New York: Van Nostrand Reinhold Company)
- [13] 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)]
- [14] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese) [阎世英 2006 物理学报 **55** 3408]
- [15] Murrell J N, Sorbie K S 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **2** 1552
- [16] 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、张琨周、朱正和 2007 物理学报 **56** 5704]
- [17] Luo D L, Sun Y, Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1896 (in Chinese) [罗德礼、孙颖、朱正和 2001 物理学报 **50** 1896]
- [18] Wang Q M, Ren T Q, Zhu J L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5266 (in Chinese) [王庆美、任廷琦、朱吉亮 2009 物理学报 **58** 5266]
- [19] Wu D L, Cheng X L, Yang X D, Xie A D, Ruan W, Yu X G, Wan H J 2007 *Chin. Phys.* **16** 1290

Spectroscopic parameters and potential energy function of the ground state of TiO ($X^3\Delta_r$)^{*}

Wei Hong-Yuan Xiong Xiao-Ling Liu Guo-Ping Luo Shun-Zhong[†]

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 17 November 2009; revised manuscript received 6 September 2010)

Abstract

Based on the theory of atomic and molecular statics, the reasonable dissociation limit for the ground state of TiO is derived. The structural optimization and the frequency analysis for the ground state ($X^3\Delta_r$) of TiO molecule are performed using different density functional theory methods or MP2, MP4 methods with the different basis sets. By comparison with the above calculation results, the conclusion is obtained that the B3LYP method with 6-311 + G basis set for O atom and 6-311 + + G ** basis set for Ti atom is the most suitable for the geometric structure, vibrational frequency and dissociation energy calculation. The analytical potential energy curve for the ground state ($X^3\Delta_r$) of TiO molecule is scanned using the chosen method, and then fitted to the Murrell-Sortie function using least squares fitting. Finally the spectroscopic constants related to the analytical potential energy function are calculated. All calculation results are in good agreement with the experimental data.

Keywords: TiO, potential energy function, spectroscopic parameters, density functional theory

PACS: 34. 20. Gj, 31. 15. - p, 31. 10. + z

* Project supported by the Foundation of Nuclear Waste and Environmental Safety National Defense Key Laboratory, China (Grant No. 09ZXSK02), the Science and Technology Innovation Foundation of Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2009CX02), and the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2010B0301036).

[†] Corresponding author. E-mail: wwwhy@126.com