

TiN 分子基态 ( $X^2\Sigma$ ) 结构和势能函数\*

熊晓玲 魏洪源† 陈文

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

(2010 年 12 月 14 日收到; 2011 年 2 月 16 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 TiN 分子基态 ( $X^2\Sigma$ ) 的离解极限. 采用不同的密度泛函方法, 包括 BP86, B3P86, B3LYP, B3PW91, 分别选用不同的基组对 TiN 分子基态进行结构优化计算. 通过比较得出使用 BP86 方法, 对 N 原子使用 D95V++(d,p) 基组和 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. 并采用最小二乘法拟合改进的 Murrell-Sorbie 函数得到了相应电子态的完整势能函数. 计算得到的光谱常数与实验光谱数据符合得很好.

**关键词:** BP86, TiN 分子基态, 势能函数, 光谱常数

**PACS:** 34.20.Gj, 31.15.-p, 31.10.+z

## 1 引言

分子势能函数是分子几何及电子结构的完整描述, 精确的势能函数不仅能对分子光谱常数的物理性质给出深刻而正确的说明, 而且还是原子分子碰撞、电子分子碰撞等碰撞动力学和化学反应动力学的基础<sup>[1-3]</sup>. 双原子分子结构是所有分子中相对比较简单, 随着量子力学、分子光谱和分子结构的理论及实验技术的日益完善和提高, 分子核间距、离解能和光谱常数等研究分子势能函数所必需的数据也较易获得, 双原子分子势能函数的研究已相当广泛<sup>[4-6]</sup>. 同时, 许多相关科学研究领域对双原子分子势能函数的精度提出了更高的要求, 如在电子和双原子分子振动激发散射研究中, 若没有精确的双原子分子势能函数, 就根本无法得到分子的精确振动波函数, 也就不能获得精确的散射截面<sup>[7]</sup>. 因此, 研究更为精确的势能函数仍是很必要的.

TiN 是一种新型的多功能材料, 它具有熔点高、化学稳定性好、硬度高、导电性好等优良

性质. 在常温下, 它的电阻率几乎可以与 Cu 相比, 可以用作熔盐电解的电极和电触头等导电材料<sup>[8]</sup>. 由于 TiN 涂层诸多的优良性能, 已广泛应用于刀模具和各种耐磨零件及装饰涂层上<sup>[9,10]</sup>. 1980 年 Douglas 等<sup>[11]</sup> 测量了 TiN 的吸收光谱, 并给出了光谱常数. 1990 年 Simard 等<sup>[12]</sup> 报道了 TiN 在基态  $X^2\Sigma$  和激发态  $A^2\Pi$  的偶极矩和超精细结构参数. 1983 年 Bawischlicher 等<sup>[13]</sup> 运用 CAS-SCF-CI 方法计算了 TiN 的电子结构. 1993 年 Mattar<sup>[14]</sup> 运用 LDF-LCAO 方法计算了 TiN 的光谱常数. 但关于 TiN 分子势能函数的研究还未见报道, 且在上述报道的计算中对平衡核间距、离解能和光谱常数的计算精度不完全令人满意. 本文使用 Gaussian03 程序包中不同的密度泛函方法比较计算了不同的基组对 TiN 分子基态的平衡核间距和能量的影响, 根据优选出的方法基组对基态进行单点能扫描计算. 在此基础上根据简化的多体展开式理论拟合出 Murrell-Sorbie 函数, 并推导出光谱常数. 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<sup>[11,15]</sup> 符合得非常好.

\* 中国工程物理研究院发展基金 (批准号: 2010D0301036) 和“核废物与环境安全”国防重点学科实验室开放基金 (批准号: 09zxsk02) 资助的课题.

† E-mail: xiexiao0@yahoo.com.cn

## 2 理论方法与计算

### 2.1 TiN 基态的离解极限

为了正确表达 TiN 分子基态相对应的势能函数, 需要合理地确定其离解极限. 根据原子分子反应静力学中的分离原子法, 能确定可能的电子状态和离解极限. Ti 和 N 的基态电子状态分别为  $^3F_g$  和  $^4S_u$  均属于  $SO(3)$  群, 生成的 TiN 分子属于  $C_{\infty v}$  群.  $SO(3)$  群的不可约表示可以分解为  $C_{\infty v}$  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, 即所形成分子可能的电子状态. 即

$$\begin{aligned} ^3F_g(\text{Ti}) &\longrightarrow ^3\Sigma^{--} + ^3\pi + ^3\Delta + ^3\Phi \\ ^4S_u(\text{N}) &\longrightarrow ^4\Sigma^{--}. \end{aligned}$$

根据分子电子状态的构造原理, 可以推导出 TiN 分子可能的电子状态. 结果为

$$\begin{aligned} (^3\Sigma + ^3\pi + ^3\Delta + ^3\Phi) \otimes ^4\Sigma &\longrightarrow \\ ^{2,4,6}\Sigma^+ + ^{2,4,6}\pi + ^{2,4,6}\Delta + ^{2,4,6}\Phi, \end{aligned} \quad (1)$$

容易看出结果中含有 TiN 分子的  $^2\Sigma$  态, 因此从  $\text{Ti}(^3F_g)$  和  $\text{N}(^4S_u)$  基态原子的组合可以得到 TiN 分子的基态. 由原子分子反应静力学的微观可逆原理, TiN 基态的合理离解极限可以表示为

$$\text{TiN}(^2\Sigma) \longrightarrow \text{Ti}(^3F_g) + \text{N}(^4S_u).$$

### 2.2 TiN 分子基态的结构参数和振动频率

采用 Gaussian03 软件<sup>[16]</sup> 对 TiN 分子的基态进行结构优化计. 选用的密度泛函方法有 BP86, B3P86, B3LYP, B3PW91, 分别结合不同的基组, STO-3G, 6-311G, 6-311++G, 6-311++G\*\*, SVP, DGDZVP, DGDZVP2, SDD, LANL2MB, TZV, TZVP, 6-311+G, 6-311G\*\*, D95V++(d,P)/6-311++G\*\*, 6-311+G/6-311++G\*\*, 6-311+G\*/6-311++G\*\*, 使用混合基组时前一个为 N 原子的基组, 后一个为 Ti 原子的基组. 计算结果列于表 1. 由表 1 可以看出: 在以上组合方法中, 采用 BP86 方法和 D95V++(d,P)/6-311++G\*\* 基组优化得到的 TiN 分子基态平衡核间距  $R_e$  为 0.1582 nm, 与实验值<sup>[14]</sup> 无差. 且其计算得到的振动频率  $\omega_e$  为  $1080.46 \text{ cm}^{-1}$ , 与

实验值  $1049.73 \text{ cm}^{-1}$  符合得也较好. 因此, 下面对 TiN 分子基态用 BP86 方法结合 D95V++(d,P)/6-311++G\*\* 基组进行单点能扫描.

### 2.3 TiN 分子基态的结构参数和振动频率

采用 BP86 方法, D95V++(d,P)/6-311++G\*\* 基组对 TiN 分子基态在核间距 0.088—0.658 nm 之间扫描 284 个单点势能值. 扫描过程中使用的各种参数, 除 Ti 和 N 原子的核间距是变量以外, 其他参数与结构优化时严格保持一致. 然后利用 Murrell-Sorbie (M-S) 函数<sup>[17]</sup>

$$V(\rho) = -D_e \left[ 1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right] \exp(-a_1 \rho) \quad (2)$$

进行非线性最小二乘法拟合, (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. 对于双原子分子, 一般认为当  $n = 3$  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 M-S 函数的参数. 拟合结果表明, 用  $n = 3$  的 M-S 函数表达理想. 即  $D_e, a_i (i = 1, 2, 3)$  为拟合系数. 结果列于表 2.

借助这些参数计算 TiN 基态分子的力常数, (1) 式中的参数  $D_e, a_i$  与力常数的联系为

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

$$f_3 = -6D_e \left[ a_3 - a_1 a_2 + \frac{a_1^3}{3} \right],$$

$$f_4 = D_e(24a_1 a_3 + 3a_1^4 - 12a_1^2 a_2), \quad (3)$$

力常数与光谱常数的关系为

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

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

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left[ \frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right],$$

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

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

表 1 基态 TiO 分子结构优化结果

| 方法                            | 结果                        | BP86     | B3P86    | B3LYP    | B3PW91    |
|-------------------------------|---------------------------|----------|----------|----------|-----------|
| STO-3G                        | $R_e/\text{nm}$           | 0.1671   | 0.1662   | 0.1670   | 0.1663    |
|                               | $E/\text{a.u.}$           | -894.646 | -895.139 | -894.553 | -894.491  |
|                               | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1186.35  | 1245.65  | 1232.10  | 1242.92   |
| 6-311G                        | $R_e/\text{nm}$           | 0.1590   | 0.1564   | 0.1571   | 0.1566    |
|                               | $E/\text{a.u.}$           | -904.211 | -904.653 | -904.091 | -904.010  |
|                               | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1107.86  | 1169.69  | 1155.41  | 1164.43   |
| 6-311++G                      | $R_e/\text{nm}$           | 0.1605   | 0.1605   | 0.1583   | 0.1608    |
|                               | $E/\text{a.u.}$           | -904.238 | -904.666 | -904.117 | -904.022  |
|                               | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1058.51  | 1052.21  | 1120.62  | 1044.82   |
| 6-311++G**                    | $R_e/\text{nm}$           | 0.1580   | 0.1583   | 0.1557   | 0.1585    |
|                               | $E/\text{a.u.}$           | -904.250 | -904.678 | -904.133 | -904.034  |
|                               | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1078.08  | 1069.06  | 1146.02  | 1063.10   |
| SVP                           | $R_e/\text{nm}$           | 0.1573   | 0.1578   | 0.1555   | 0.1550    |
|                               | $E/\text{a.u.}$           | -904.083 | -904.507 | -903.967 | -903.887  |
|                               | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1149.19  | 1113.58  | 1194.82  | 1203.64   |
| DGDZVP                        | $R_e/\text{nm}$           | 0.1597   | 0.1565   | 0.1574   | 0.1567    |
|                               | $E/\text{a.u.}$           | -904.128 | -904.567 | -904.008 | -903.923  |
|                               | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1084.83  | 1168.51  | 1150.49  | 1163.51   |
| DGDZVP2                       | $R_e/\text{nm}$           | 0.1602   | 0.1572   | 0.1581   | 0.1573    |
|                               | $E/\text{a.u.}$           | -904.136 | -904.575 | -904.017 | -903.932  |
|                               | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1078.30  | 1157.04  | 1127.93  | 1152.27   |
| SDD                           | $R_e/\text{nm}$           | 0.1588   | 0.1598   | 0.1611   | 0.1600    |
|                               | $E/\text{a.u.}$           | -113.044 | -113.346 | -112.968 | -112.960  |
|                               | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1105.61  | 1061.11  | 1029.35  | 1052.91   |
| LANL2MB                       | $R_e/\text{nm}$           | 0.1633   | 0.1611   | 0.1624   | 0.1617    |
|                               | $E/\text{a.u.}$           | -112.084 | -112.398 | -112.004 | -112.006  |
|                               | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1170.02  | 1251.31  | 1164.79  | 1187.31   |
| TZV                           | $R_e/\text{nm}$           | 0.1600   | 0.1600   | 0.1578   | 0.16026   |
|                               | $E/\text{a.u.}$           | -904.244 | -904.673 | -904.126 | -904.0285 |
|                               | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1065.85  | 1051.33  | 1125.67  | 1044.55   |
| TZVP                          | $R_e/\text{nm}$           | 0.1587   | 0.1590   | 0.1566   | 0.1592    |
|                               | $E/\text{a.u.}$           | -904.258 | -904.686 | -904.141 | -904.042  |
|                               | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1080.21  | 1064.57  | 1138.67  | 1057.50   |
| 6-311+G                       | $R_e/\text{nm}$           | 0.1605   | 0.1605   | 0.1583   | 0.1633    |
|                               | $E/\text{a.u.}$           | -904.238 | -904.666 | -904.117 | -902.680  |
|                               | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1058.51  | 1052.21  | 1120.62  | 3418.96   |
| 6-311G**                      | $R_e/\text{nm}$           | 0.1564   | 0.1536   | 0.1544   | 0.1538    |
|                               | $E/\text{a.u.}$           | -904.224 | -904.670 | -904.107 | -904.026  |
|                               | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1125.64  | 1195.98  | 1179.01  | 1191.67   |
| D95V + +(d, P)/6 - 311 + +G** | $R_e/\text{nm}$           | 0.1582   | 0.1586   | 0.1559   | 0.1588    |
|                               | $E/\text{a.u.}$           | -904.246 | -904.675 | -904.129 | -904.031  |
|                               | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1080.46  | 1067.71  | 1146.73  | 1062.54   |
|                               | $R_e/\text{nm}$           | 0.1588   | 0.1590   | 0.1564   | 0.1592    |

表 1 (续)

| 方法                  | 结果                        | BP86     | B3P86    | B3LYP    | B3PW91   |
|---------------------|---------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 6-311+G/6-311++G**  | $E/\text{a.u.}$           | -904.244 | -904.672 | -904.125 | -904.028 |
|                     | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1062.63  | 1056.59  | 1130.52  | 1050.17  |
|                     | $R_e/\text{nm}$           | 0.1580   | 0.1583   | 0.1557   | 0.1585   |
| 6-311+G*/6-311++G** | $E/\text{a.u.}$           | -904.250 | -904.678 | -904.133 | -904.034 |
|                     | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | 1078.08  | 1069.06  | 1146.02  | 1063.10  |

表 2 基态 TiN 分子的 M-S 势能函数参数

| 方法      | $R_e/\text{nm}$        | $D_e/\text{eV}$      | $a_1/\text{nm}^{-1}$ | $a_2/\text{nm}^{-1}$ | $a_3/\text{nm}^{-1}$ |
|---------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| BP86    | 0.1582                 | 6.48                 | 17.96                | -198.19              | 1057.38              |
| 文献 [13] | 0.1630                 | 3.78                 | —                    | —                    | —                    |
| 文献 [14] | 0.1568                 | 8.05                 | —                    | —                    | —                    |
| 实验值     | 0.1582 <sup>[15]</sup> | 6.87 <sup>[12]</sup> | —                    | —                    | —                    |

表 3 基态 TiN 分子的力常数和光谱常数

|         | $f_2/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-2}$ | $f_3/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-3}$ | $f_4/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-4}$ | $\omega_e/\text{cm}^{-1}$ | $\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$ | $B_e/\text{cm}^{-1}$   | $\alpha_e/\text{cm}^{-1}$ |
|---------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|------------------------|---------------------------|
| BP86    | 730.16                             | -39896                             | 1558663                            | 1080.73 <sup>a</sup>      | 5.525                           | 0.6216                 | 0.0040                    |
| 文献 [13] | —                                  | —                                  | —                                  | 1010.0                    | —                               | —                      | —                         |
| 文献 [14] | —                                  | —                                  | —                                  | 1139.2                    | -1.403                          | 0.633                  | 21.07                     |
| 实验值     | —                                  | —                                  | —                                  | 1049.73 <sup>[11]</sup>   | 5.052 <sup>[11]</sup>           | 0.6211 <sup>[15]</sup> | 0.0037 <sup>[11]</sup>    |

$a:\omega_e$  为通过 M-S 解析势能函数的推导值

(2) 式中  $f_2, f_3, f_4$  分别为二阶、三阶和四阶力常数; (3) 式中  $\mu$  为单个分子的约化质量,  $c$  为真空中的光速,  $\omega_e$  为谐振频率,  $\omega_e\chi_e$  为非谐振频率,  $B_e$  为刚性转动因子,  $\alpha_e$  为非刚性转动因子. 理论计算得到了力常数和光谱常数结果列于表 3. 从表 3 可以看出: 通过 BP86 方法扫描结果拟合的 M-S 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 2.95%, 9.36%, 0.08% 和 8.11%. 而文献 [14] 利用 LDF-LCAO 方法计算得到的光谱常数相对误差就大得多. 本文的计算精度比文献 [14] 高很多, 与实验值符合得更好, 所使用的方法计算得到的结果也要理想得多, 更接近实验数据.

根据计算拟合函数 (1) 式, 其势能曲线如图 1 所示. 其中实线为拟合得到的 M-S 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 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、线间也符合得很好. 由此可以说明通过 BP86//D95V++(d,P)/6-311++G\*\* 方法扫描结果拟合的 M-S 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, 拟合的 M-S 函数正确表达了密度泛函方法扫描出的 TiN 分子的基态势能函数, 该势能函数能准确描述双原子分子 TiN 基态 ( $X^2\Sigma$ ) 的结构特征和能量变化.

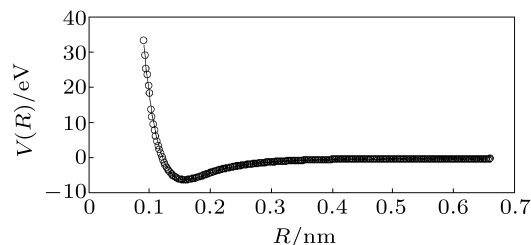


图 1 基态 TiN 分子的势能曲线 实线为拟合结果, 圆圈为扫描结果 (BP86)

### 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 TiN 分子基态 ( $X^2\Sigma$ ) 进行结构优化和振动频率计算. 采用优化选出的 BP86 方法, N 原子使用 D95V++(d, P) 基组, Ti 原子使用 6-

311++G\*\* 基组, 对 TiN 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 TiN 分子基态的 M-S 解析势能函数, 并计算了光谱常数. 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得更好. 这表明 M-S 势能函数解析式较准确地反映了 TiN 分子基态的结构特征, 可进一步用于研究分子的反应动力学特征, 为氮化钛体系性质的研究提供了一定的理论参考.

- 
- [1] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Static* (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)]
- [2] 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)]
- [3] Grandinetti F, Vinciguerra V 2002 *Int. J. Mass Spectrom.* **216** 285
- [4] 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]
- [5] Zhu Z Y, Zhu Z H, Zhang L, Wang H Y, Gao T 2009 *Sci. Chin. Ser. G* **39** 378 (in Chinese) [朱志艳, 朱正和, 张莉, 王红艳, 高涛 2009 中国科学 G **39** 378]
- [6] 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]
- [7] Morrison M A, Weiguo S 1995 *Computational Methods for Electron-Molecule Collisions* (New York: Plenum)
- [8] Wang X H, Zhou Y C 2002 *Z. Metallkd.* **93** 66
- [9] Yashar P, Barnett S A, Rechner J 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 2913
- [10] Musil J, Hruby H 2000 *Thin Solid Films* **365** 104
- [11] Douglas A E, Veillette P M 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 5378
- [12] Simard B, Niki H, Hackett P A 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 7012
- [13] Bauschlicher C W 1983 *Chem. Phys. Lett.* **100** 515
- [14] Mattar S M 1993 *J. Chem. Phys.* **97** 3171
- [15] Huber K P, Hlerzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure (IV): Constants of Diatomic Molecular* (New York: Van Nostrand Reinhold Company)
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B 2003 Gaussian03 (Pittsburgh: Gaussian Inc.)
- [17] Murrell J N, Sorbie K S 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **2** 1552

# Structure and potential energy function for the ground state ( $X^2\Sigma$ ) of TiN molecule\*

Xiong Xiao-Ling Wei Hong-Yuan<sup>†</sup> Chen Wen

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

(Received 14 December 2010; revised manuscript received 16 February 2011)

## Abstract

Based on the group theory and the theory of atomic-molecular reaction statics, the reasonable dissociation limit for the ground state ( $X^2\Sigma$ ) of TiN molecule is derived. Optimization calculation is performed using different groups of density functional method including BP86, B3P86, B3LYP, B3PW91 with different basis sets. The results show that the BP86 method with D95V++ (d, P) basis set for nitrogen atom and 6-311++G\*\* basis set for titanium atom is the best group for calculating the geometric structure, the vibration frequency and the dissociation energy. The potential energy curves and the relevant spectroscopic constants for the ground state of TiN are obtained by least square fitting to the Murrell-Sorbie analytical potential function. All calculation results are in good agreement with the experimental data.

**Keywords:** BP86, TiN, potential energy function, spectroscopic constants

**PACS:** 34.20.Gj, 31.15.-p, 31.10.+z

---

\* Project supported by the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2010D0301036) and "Nuclear Waste and Environmental Safety" National Defense Key Laboratory Open Fund, China (Grant No. 09zxsk02).

<sup>†</sup> E-mail: xiexiao0@yahoo.com.cn