

LiF 分子在外电场中的物理性质研究*

徐梅¹⁾ 令狐荣锋^{1)2)3)†} 李应发¹⁾ 杨向东³⁾ 王晓璐¹⁾³⁾

1) (贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550001)

2) (贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵阳 550018)

3) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2011年7月10日收到; 2011年9月20日收到修改稿)

本文采用量子力学从头算方法, 运用密度泛函 B3LYP 方法在 6-311 基组水平上, 对不同外加电场 (-0.15 — 0.15 a.u.) 作用下 LiF 分子基态的稳定电子结构进行了计算, 研究了外电场对 LiF 分子键长、能量、电荷分布、能级分布、能隙及红外光谱的影响规律. 结果表明, 随着 Z 方向外电场的增加, 分子键长、偶极矩和能隙递增, 原子电荷也递增, 总能量降低, 频率及其红外强度递减, LiF 基态分子势能曲线降低, 离解能减小.

关键词: LiF, 外电场, 电子结构, 物理性质

PACS: 31.15.ac, 31.15.es, 33.15.-e

1 引言

LiF 晶体是一种很重要的光学晶体, 具有优良的物理特性. LiF 在真空紫外到红外 (0.12 — $6\mu\text{m}$) 的波段有较高的透过率, 特别是在真空紫外有优良的透过率 (透过率 77% — 88%), LiF 还大量用于铝、镁合金的焊剂和钎剂中^[1,2], 也在电解铝工业中用作提高电效的添加剂. LiF 在原子能工业中还用作中子屏蔽材料, 熔盐反应堆中用作溶剂. 除此以外, LiF 在核医学、考古、核工业、地质勘探、宇航等领域也有应用^[3-9]. 近年来, LiF 晶体的有关物理特性引起了基础理论科学家和实际测量部门技术人员的关注^[10].

研究物质分子在外电场中的特性是研究物质特性的一个重要途径, 而研究物质分子的结构特性又是及其重要的一项工作, 因为物质分子的结构特性决定了材料的特性^[11-22]. 目前, 在外电场中的特性研究主要体现在 TiO, PuH₂, Si₂O 等分子, 关于 LiF 分子外场效应的研究较少. 本文首先采用量子力学从头算的几种方法, 优化得到了 LiF 分子基态的稳定构型, 通过与实验值的比较, 选

取 B3LYP/6-311 方法, 计算了 LiF 分子基态的几何结构、分子占据轨道和空轨道的能级分布、谐振频率和红外光谱强度在外加电场作用下随外加电场变化的规律, 由此讨论了外加电场对 LiF 基态分子键长、能级、能量、谐振频率、红外光谱强度以及偶极矩和离解能等的影响.

2 理论及计算方法

本文首先采用不同方法结合不同的基组, 对 LiF 分子进行结构优化计算. 通过与实验值的比较, 选取适当的方法和基组, 按照 LiF 分子标准坐标, 利用选取的密度泛函 B3LYP 方法和基组 6-311 对 LiF 进行优化计算, 其各原子对应的坐标如图 1 所示, 沿分子轴 Z 轴 (平行于 F-Li 连线) 方向, 加上不同的外电场 (-0.015 a.u.— 0.015 a.u.). 在此基础上, 通过计算, 分析了 LiF 分子的几何构型、电荷分布、偶极矩、振动频率、轨道能级分布以及红外强度等与外加电场强度的方向和大小的关系. 在计算过程中, 分子的哈密顿量中加入了 $\mu \times F$, μ 为分子的偶极矩矢量, F 为外电场矢量.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10964002), 贵州省科学技术基金 (批准号: 黔科合 J 字 [2009]2066 号和 LKS[2009]07) 和贵州省高层次人才科研条件特助项目 (批准号: TZJF-2008 年 -42 号) 资助的课题.

† E-mail: linghu@gznu.edu.cn

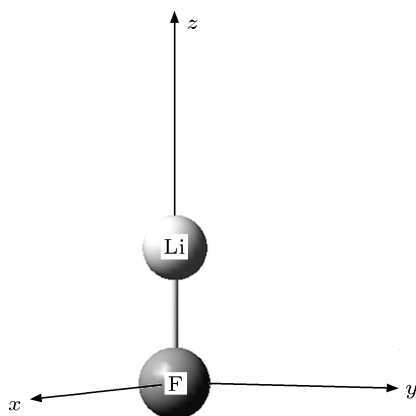


图1 无外场下的 LiF 分子基态稳定构型

3 结果与讨论

3.1 无外加电场时 LiF 分子的几何构型

LiF 分子为线性双原子分子, 属 $C_{\infty v}$ 群^[14]. 计算结果表明其基电子态为 $X^1\Sigma^+$, 优化出的平衡核间距 R_e 和分子体系能量列于表 1 中, 并与实验值进行比较.

从表 1 中数据可以看出, B3LYP/6-311 方法计算所得到的平衡核间距与实验值最接近, 所以, 本文中 LiF 在外加电场作用下分子结构的优化均用密度泛函 B3LYP 方法在 6-311 基组水平上进行计算.

表 1 不同方法优化 LiF 分子基态的结构

	B3LYP/6-311+	B3P86/6-31+(d,p)	B3P86/6-311	B3LYP/6-311	实验值
$R_e/\text{\AA}$	1.592588	1.585632	1.568252	1.565373	1.563864 ^[18]
$E/\text{hartree}$	-107.464566	-107.632337	-107.64955	-107.451935	

注: 1 hartree = 27.21 eV.

3.2 不同外加电场作用下 LiF 分子物理特性的计算与分析

3.2.1 外加电场对 LiF 分子键长和能量的影响

当在 Z 轴 (F-Li 连线) 方向加以不同电场 (-0.015a.u. — 0.015a.u.) 时, 采用 B3LYP/6-311 方法对 LiF 分子进行结构优化, 得到稳定分子结构. 计算结果表明, 在不同外电场下 (-0.015a.u. — 0.015a.u.), LiF 的基态仍然是 $X^1\Sigma^+$, 它的能量和键长见表 2.

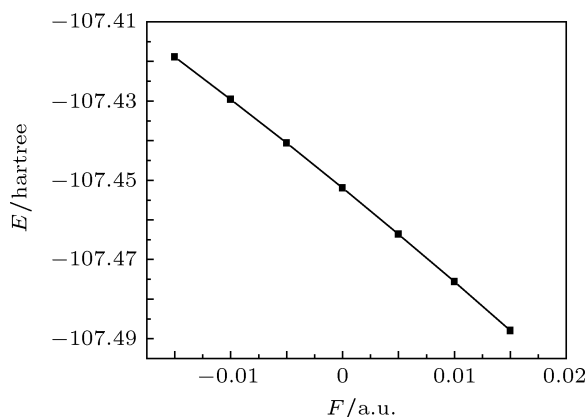


图2 LiF 分子总能量随外加电场的变化

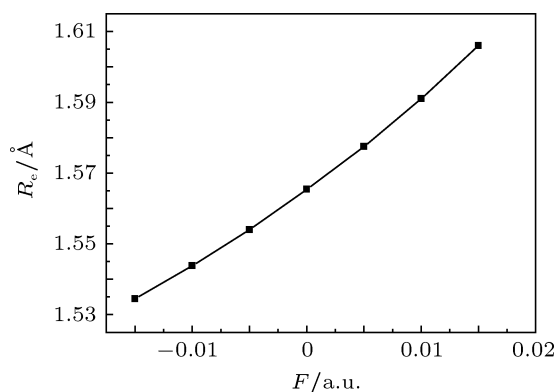


图3 LiF 分子键长随外加电场的变化

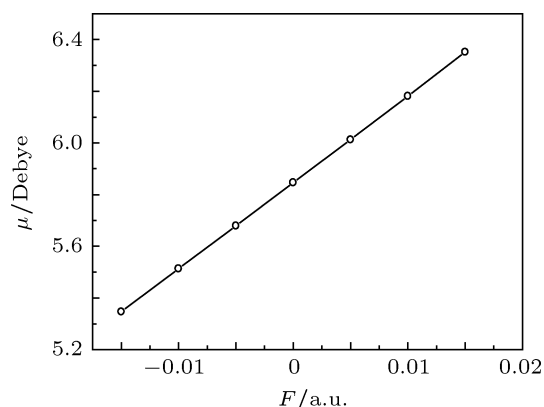


图4 LiF 分子偶极矩随外加电场的变化

从表 2 中数据可以看出, 总能量随电场 F 的逐渐增大而逐渐减小, 总能量近似的呈线性减小, 变化

规律见图 2. LiF 分子键长随着电场的增大而增大, 变化规律见图 3. 偶极矩随着电场的增大而增大, 变化规律见图 4.

3.2.2 外加电场对 LiF 分子电荷分布的影响

采取上述同样的方法, 计算得到的 LiF 分子在不同外电场 (-0.015a.u.—0.015a.u.) 作用下的电荷分布, 结果见表 3.

表 2 不同外加电场下 LiF 分子基态的键长和能量

$F/a.u.$	-0.015	-0.010	-0.005	0.0	0.005	0.010	0.015
$E/\text{hartree}$	-107.418905	-107.429589	-107.440599	-107.451935	-107.463598	-107.475591	-107.487918
$R_e/\text{\AA}$	1.534486	1.543776	1.55398	1.565373	1.577472	1.59101	1.605979
μ/Debye	5.3472	5.5138	5.6797	5.8465	6.0126	6.181	6.3522

注: 1 Debye = 3.33564×10^{-30} C·m.

表 3 外加电场对 LiF 分子电荷分布的影响

$F/a.u.$	-0.015	-0.010	-0.005	0.0	0.005	0.01	0.015
Li	0.562024	0.582883	0.602941	0.622219	0.640658	0.658317	0.675179
F	-0.562024	-0.582883	-0.602941	-0.622219	-0.640658	-0.658317	-0.675179

3.2.3 外加电场对 LiF 分子轨道能级分布的影响

运用同样的方法, 还可以得到外电场作用下 LiF 分子的最低空轨道能量 E_L , 最高占据轨道能量 E_H 和能隙 E_G , 见表 4, 表中能隙 E_G 按下式计算:

$$E_G = (E_L - E_H) \times 27.2 \text{ eV}. \quad (1)$$

表 4 不同外加场下 Li 分子最高占据轨道能量、最低空轨道能量和能隙

$F/a.u.$	$E_L/a.u.$	$E_H/a.u.$	E_G/eV	E_F/eV
-0.015	-0.12569	-0.27682	4.112496	-5.476481
-0.01	-0.10183	-0.27376	4.678499	-5.110212
-0.005	-0.07916	-0.27091	5.217834	-4.762991
0.0	-0.05781	-0.26823	5.725875	-4.436043
0.005	-0.03807	-0.26578	6.196365	-4.134129
0.01	-0.02079	-0.26349	6.604267	-3.867864
0.015	-0.00806	-0.26134	6.892167	-3.665409

因 E_L 在数值上是与分子的电子亲和势相当的, E_L 能级越低, 分子越容易得到电子. E_H 表征了分子失去电子能力的强弱, E_H 越高, 分子越容易

从表 3 中数据看出, 由于 LiF 分子本身不带电荷, 所以 Li 原子带正电荷, F 原子带负电荷, 且 Li 原子与 F 原子所带电荷是等量异号的. Li 原子周围的正电荷密度随着电场的增大而逐渐增大, F 原子的电负性随着电场的增大也逐渐增强, 也就是说, Li 分子中 F 和 Li 原子周围相应的电荷密度都是逐渐增大的.

失去电子. 而 E_G 反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力, 表征了分子参与化学反应的能力. LiF 分子在外电场作用下的 E_L 和 E_H 随电场变化规律见图 5.

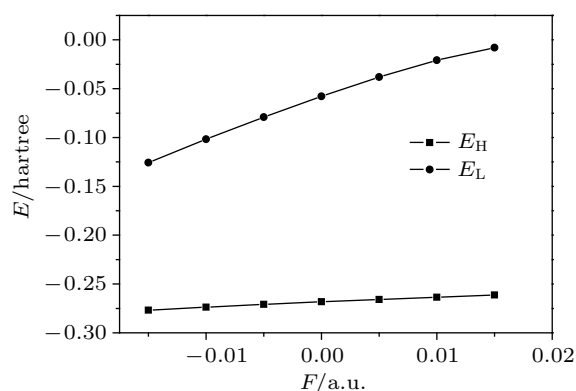


图 5 LiF 分子能级分布随外加电场的变化

可以看出, LiF 分子的 E_L 和 E_H 均随外电场强度的增大而逐渐增大, 且外电场对 E_L 的影响比对 E_H 的影响大, E_L 比 E_H 增加得快, 从而导致 E_G 能隙随外电场强度的增大而逐渐增大, 且几乎呈线性增大, 见图 6.

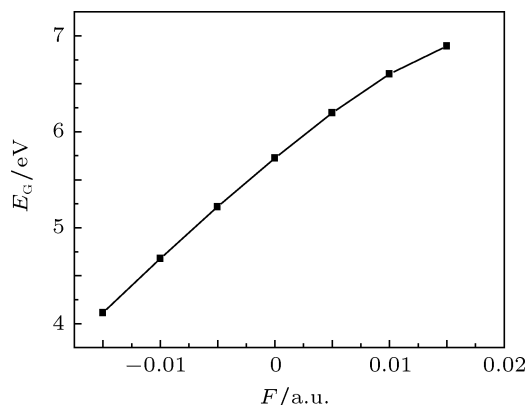


图6 LiF分子能隙随外加电场的变化

表5 不同外加场下 LiF 分子的振动频率及 IR 强度

$F/a.u.$	-0.015	-0.01	-0.005	0.0	0.005	0.01	0.015
f/cm^{-1}	1025.8399	1001.6665	975.7788	947.6398	918.5997	887.0884	853.3805
IR 强度	114.1236	113.8154	113.4977	113.1668	112.8413	112.5064	112.1687

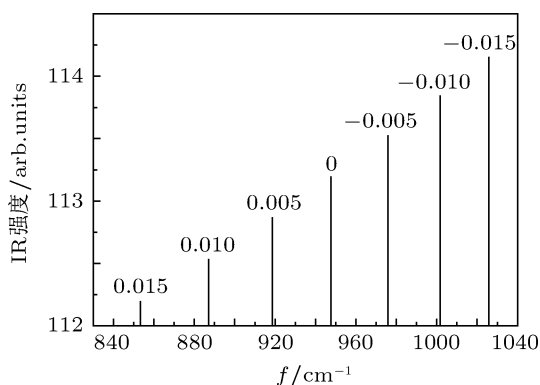


图7 LiF分子振动频率及红外强度随外加电场的变化

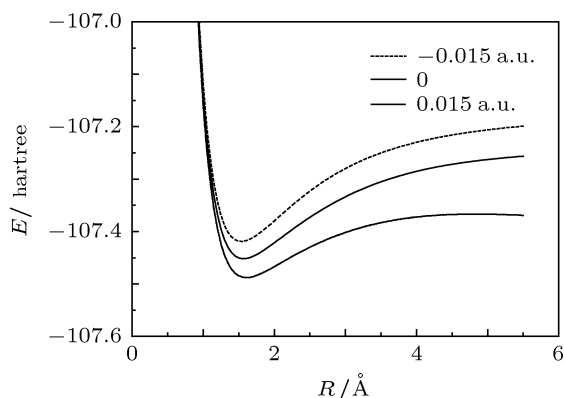


图8 LiF分子在无外加场和外场 $F = \pm 0.015 a.u.$ 时单点能扫描的势能曲线比较

3.2.4 外加电场对 LiF 分子红外光谱的影响

在不同外加电场作用下,通过对 LiF 分子的频率分析,可以得到在外电场作用下其红外光谱的振动频率和强度,见表 5. 图 7 为以 LiF 分子的谐振频率为横坐标, IR 强度为纵坐标,所绘出的 LiF 分子红外光谱的振动频率和强度随外加电场的变化规律.

可以看出,外电场对 LiF 分子的振动频率影响比对红外强度的影响要大. LiF 分子的振动频率和红外强度均随着外加电场的增大逐渐减小,且减小的幅度也随外加电场的增大而减小.

3.2.5 外加电场对 LiF 分子离解能的影响

在无外场和加上 $\pm 0.015 a.u.$ 外场时,采用同样的方法,分别对 LiF 基态分子进行能量扫描计算,得到两种情形下的势能曲线,见图 8.

可以看出,在外电场作用下, LiF 分子的平衡核间距略为增大. 离解能减小,势能曲线也有所降低.

4 结论

本文先计算出 LiF 分子稳定构型,在此基础上选择采用 B3LYP/6-311 方法优化计算出在不同外加电场作用下 LiF 分子的稳定构型. 计算结果表明,与无外电场时相比,在外电场作用下, LiF 分子特性有很大不同. 当沿 Z 方向施加一系列电场 ($-0.015 a.u.$ — $0.015 a.u.$) 时, LiF 分子的核间距随外加电场的逐渐增大而增大,分子体系能量随外加电场的逐渐增大而降低,偶极矩随外加电场的逐渐增大而减小; LiF 分子中 Li, F 原子周围的电荷密度随外加电场的逐渐增大而增大;能隙随(沿 F-Li 连线方向)外加电场的逐渐增大而增大;外电场对 LiF 分子红外振动光谱的位置和强度也有影响,红外光谱的频率和强度均随外加电场的逐渐增大而减小, LiF 基态分子势能曲线随外加电场的逐渐增大而降低,且离解能减小.

- [1] Guo M L, Zhang X D, Guo H G, Wang N 2008 *Cent. Eur. J. Phys.* **6** 321
- [2] Gu H E, Liu H H 2002 *Opt. Commun.* **201** 113
- [3] Tso Wong, Man Y 1989 *Nuclear Techniques* **12** 594
- [4] Evarestov R A, Losev M V 2009 *Journal of Computational Chemistry* **30** 2645
- [5] Wang Y F, Ma Y Z, Xie L Q 2003 *Chinese Journal of Public Health Engineering* **2** 4 (in Chinese) [王亚芳, 马永忠, 谢立青 2003 中国卫生工程学 **2** 4]
- [6] Peng Y Q, Zhang Y P 1991 *Nuclear Techniques* **14** 597 (in Chinese) [彭郁卿, 张恬萍 1991 核技术 **14** 597]
- [7] Liu R, Zhang Y, Lei Y L, Chen P, Zhang Q M, Xiong Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4283 (in Chinese) [刘荣, 张勇, 雷衍连, 陈平, 张巧明, 熊祖洪 2010 物理学报 **59** 4283]
- [8] Jiang M, Gou F J, Yan A Y, Zhang C W, Miao F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7743 (in Chinese) [姜明, 苟富均, 闫安英, 张传武, 苗峰 2010 物理学报 **59** 7743]
- [9] He X, He L, Tang M J, Xu M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 026102 (in Chinese) [何旭, 何林, 唐明杰, 徐明 2011 物理学报 **60** 026102]
- [10] Zhu Z H, Fu Y B, Gao T 2003 *Atom. Mol. Phys.* **20** 169 (in Chinese) [朱正和, 傅依备, 高涛 2003 原子与分子物理学报 **20** 169]
- [11] Chen X J, Ma M Z, Luo S Z, Zhu Z H 2004 *Atom. Mol. Phys.* **21** 19 (in Chinese) [陈晓军, 马美仲, 罗顺忠, 朱正和 2004 原子与分子物理学报 **21** 19]
- [12] Huang D H, Wang F H, Zhu Z H 2008 *Acta Chim. Sinica* **66** 1599 (in Chinese) [黄多辉, 王藩侯, 朱正和 2008 化学学报 **66** 1599]
- [13] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular structure and Molecular Potential Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [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)]
- [14] 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)]
- [15] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectrum and Molecular Structure(IV) constants of diatomic molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company)
- [16] Yan Y Z, Hu L B 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047203
- [17] Xu G L, Liu X F, Xie H X, Zhang X Z, Liu Y F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 113101
- [18] Luo Y P, Tien L G, Tsai C H, Li M H, Li F Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017302
- [19] Zhao J L, Li Z W, Yang D X, Ma Y H 2004 *Chin. Phys.* **13** 1464
- [20] Yan Y Z, Li H W, Hu L B 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2981
- [21] He J Y, Long Z W, Long C Y, Cai S H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1651 (in Chinese) [何建勇, 隆正文, 龙超云, 蔡绍洪 2010 物理学报 **59** 1651]
- [22] Xu G L, Liu X F, Xia Y Z, Zhang X Z, Liu Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7756 (in Chinese) [徐国亮, 刘雪峰, 夏要争, 张现周, 刘玉芳 2010 物理学报 **59** 7756]

Study on the physical properties of molecule LiF in external electric field*

Xu Mei¹⁾ Linghu Rong-Feng^{1)2)3)†} Li Ying-Fa¹⁾
Yang Xiang-Dong³⁾ Wang Xiao-Lu¹⁾³⁾

1) (School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

2) (School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal College, Guiyang 550018, China)

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

(Received 10 July 2011; revised manuscript received 20 September 2011)

Abstract

In this paper, the ab initio method of quantum mechanics is used to optimize the geometric structure of the ground state of LiF molecule with the DFT B3LYP method and 6-311 basis in electric fields ranging from -0.015 to 0.015 a.u. The effects of external electric fields on the system energy, bond distance, dipole moment, energy levels, HOMO-LUMO gaps, charge distribution and the infrared spectrum are studied. The results show that the molecular bond distance, dipole moment, HOMO-LUMO gaps and the total atomic charges gradually increase with the increase of the external electric field along the molecular axis Z . At the same time, the total energy of the molecule, frequency and IR intensity decrease and the energy of dissociation becomes smaller with the increase of the external electric field.

Keywords: LiF molecule, external electric field, electronic structure, physical properties

PACS: 31.15.ac, 31.15.es, 33.15.-e

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974002), the Science-Technology Foundation of Guizhou Province (Grant Nos. [2009]2066, LKS [2009]07), and the Special Project for Research Conditions of High-level Talents of Guizhou Province (Grant No. TZJF-2008-42).

† E-mail: linghu@gznu.edu.cn