

BiH(D, T) 分子基态结构与势能函数^{*}

王庆美[†] 任廷琦 朱吉亮

(曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)
(2008 年 4 月 20 日收到, 2009 年 3 月 6 日收到修改稿)

采用量子力学从头计算方法, 运用单双取代二次组态相互作用和单双(三)取代二次组态相互作用并结合 LanL2DZ 基组, 计算优化了 BiH(D, T) 分子基态 $X^3\Sigma^-$ 的结构和离解能. 并采用最小二乘法拟合改进的 Murrell-Sorbie 函数得到了相应的势能函数. 计算得到的光谱常数与实验光谱数据符合很好.

关键词: BiH(D, T) 分子基态, 势能函数, Murrell-Sorbie 函数

PACC: 3110, 3120D, 3130

1. 引 言

分子结构和分子势能函数是原子与分子物理中的重要研究方向, 它不仅是原子分子物理学和材料科学的重要基础^[1], 而且也是研究分子反应动力学的关键^[2-4]. 因此, 理论计算双原子分子基态的势能函数是较重要的研究课题. BiH 性能不稳定, 易分解, 熔点为 271 °C, 沸点为 1560 °C, 它是合成 BiH₂ 和 BiH₃ 分子反应中重要的中间体. BiH 是重要还原剂及有机铋化合物原料和半导体原料, BiH 自由基分子是研究 BiH₂ 体系结构和性质的基础, 因而引起人们的广泛关注. 1988 年 Ramos 等^[5]报道了 BiH 的原子轨道, 1993 年 Hartmut 等^[6]测量了 BiH, BiD 的红外光谱并给出了光谱常数. 理论上对 BiH, BiD 的分子结构和光谱常数作者至今尚未见有相关的报道.

本文采用 Gaussian03 软件, 使用单双取代二次组态相互作用(QCISD)及单双(三)取代二次相互作用(QCISD(T))方法, 结合 LanL2DZ 基组对 BiH(D, T) 分子基态进行了几何优化及能量扫描计算, 研究其分子势能函数. 然后用非线性最小二乘法拟合出 Murrell-Sorbie(M-S)函数的参数, 并由此计算出各阶力常数和光谱常数. 计算所得结果与实验数据符合很好.

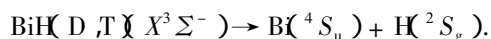
2. 理论计算

2.1. BiH(D, T) 分子基态的离解极限

为了正确表述 BiH(D, T) 分子基态相对应的势能函数, 需要合理地确定其离解极限. 根据原子分子静力学原理^[7], 基于广义的 M-S 原理, 由分离原子法构造出上述分子可能的电子状态. Bi 原子和 H 原子基态的电子状态分别为 4S_u , 2S_g , 属于 $SO(3)$ 群, BiH 属于 $C_{\infty v}$ 群. 当 Bi(4S_u) 和 H(2S_g) 形成 BiH 时, 其对称性降低, $SO(3)$ 群的不可约表示分解为 $C_{\infty v}$ 群的不可约表示, 即 $^4S_u \rightarrow ^4\Sigma_u^-, ^2S_g \rightarrow ^2\Sigma_g^-$. 通过直积和约化可以得到 BiH 分子可能电子状态, 结果为

$$^4 \sum_u^- \otimes ^2 \sum_g^+ = ^{3.5} \sum^-.$$

容易看出, 结果中含有 BiH(D, T) 基态 $^3\Sigma^-$, 因此两个基态原子的组合可以得到 BiH(D, T) 的分子基态. 根据微观过程的可逆性原理, 其下列逆过程为合理的离解极限:



2.2. BiH(D, T) 分子基态的结构参数

我们采用 Gaussian03 软件, 分别用 QCISD/LanL2DZ 方法和 QCISD(T)/LanL2DZ 方法对 BiH(D, T) 分子的基态 $X^3\Sigma^-$ 进行结构优化计算, 计算结果

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10404030)资助的课题.

[†] E-mail: wqm198297@163.com

表 1 BiH(D,T) 分子基态($X^3\Sigma^-$) 结构优化结果

分子	电子态	方法	基组	R_e/nm	D_e/eV	ω_e/cm^{-1}
BiH(D,T)	$X^3\Sigma^-$	QCISD	LanL2DZ	0.181698	2.36	1696
BiH(D,T)	$X^3\Sigma^-$	QCISD(T)	LanL2DZ	0.181833	2.27	1705
BiH		实验 ⁸		0.180867	2.42	1697
BiD		实验 ⁹		0.180671	—	1205

列于表 1. 从表 1 可知, 平衡核间距 R_e 和离解能 D_e 的计算结果与实验结果符合很好.

2.3. BiH(D,T) 分子势能函数与光谱性质

我们分别用 QCISD/LanL2DZ 方法和 QCISD(T)/LanL2DZ 方法分别进行逐点扫描计算, 得到一系列单点势能值. 扫描计算过程中, 除 Bi 原子和 H(D,T) 原子的核间距在不断改变外, 其他参数严格保持一致. 然后用 M-S 函数式

$$U = -D_e \left(1 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + a_4 \rho^4 + a_5 \rho^5 + a_6 \rho^6 + a_7 \rho^7 + a_8 \rho^8 + a_9 \rho^9 \right) \exp(-a_1 \rho) \quad (1)$$

进行最小二乘法拟合. 这里 $\rho = R - R_e$, 其中 R 为核

间距, R_e 为平衡核间距. 通过拟合分别得到 (1) 式中的参数 $D_e, a_i (i = 1, 2, 3, 4)$. 借助这些参数由下式计算出各阶力常数 f_2, f_3, f_4 :

$$\begin{aligned} f_2 &= D_e(a_1^2 - 2a_2), \\ f_3 &= 6D_e \left(a_1 a_2 - a_3 - \frac{a_1^3}{3} \right), \\ f_4 &= D_e(3a_1^4 - 12a_1^2 a_2 + 24a_1 a_3 - 24a_4). \end{aligned} \quad (2)$$

相应的计算结果列于表 2.

图 1 和图 2 分别给出由 QCISD/LanL2DZ 和 QCISD(T)/LanL2DZ 方法计算得到的 BiH(D,T) 势能值和用 M-S 函数拟合的 BiH(D,T) 分子基态的势能曲线, 图中的离散点为基态的单点理论计算势能值,

表 2 BiH(D,T) 分子基态($X^3\Sigma^-$) 的 M-S 势能函数参数与力常数

分子	电子态	方法	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	a_4/nm^{-4}	$f_2/\text{fJ} \cdot \text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{fJ} \cdot \text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{fJ} \cdot \text{nm}^{-4}$
BiH(D,T)	$X^3\Sigma^-$	QCISD	32.48	302.65	1448.82	441.5	0.16985	-7.033	248.26
		QCISD(T)	32.86	306.9	1407.7	-599	0.17158	-6.978	226.76

注: 1 fJ = 10^{-15} J

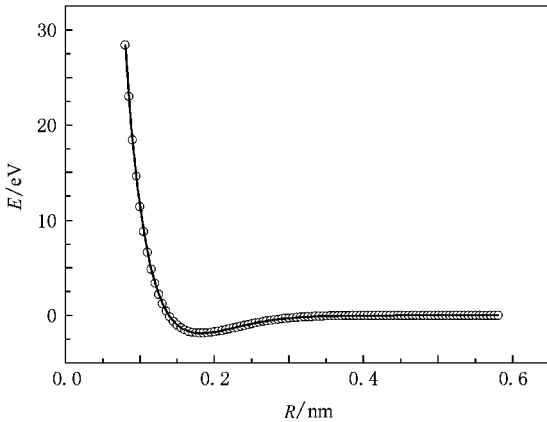


图 1 QCISD/LanL2DZ 方法计算得到的 BiH(D,T) 基态($X^3\Sigma^-$) 势能值和 M-S 函数拟合势能曲线

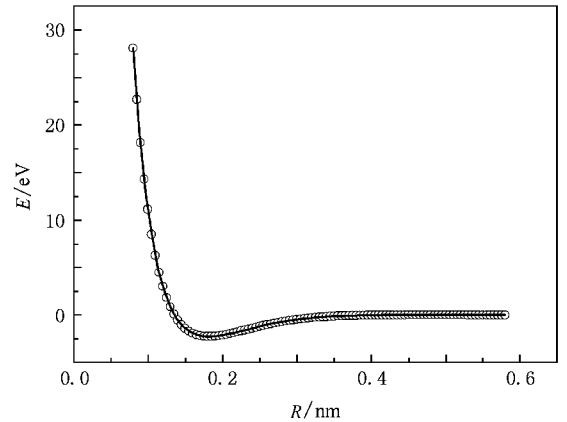


图 2 QCISD(T)/LanL2DZ 方法计算得到的 BiH(D,T) 基态($X^3\Sigma^-$) 势能值和 M-S 函数拟合势能曲线

实线为这些单点的拟合势能曲线.

根据力常数与光谱常数的关系, 可用以下公式计算光谱常数:

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

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

$$\omega_e \chi_e = \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2} \right)^2 \right], \quad (3)$$

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

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2},$$

式中, 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. 理论计算得到的光谱数据列于表 3.

表 3 BiH(D,T)基态($X^3\Sigma^-$)的光谱常数

分子	方法	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e \chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	R_e/nm	D_e/cm^{-1}
BiH	QCISD	1696.39	28.82	5.09	0.137	0.181698	1.836×10^{-4}
	QCISD(T)	1704.38	31.176	5.08	0.133	0.181834	1.808×10^{-4}
	实验 ^[8]	1697.00	30.61	5.13	0.148	0.180867	1.875×10^{-4}
	实验 ^[10]	1699.50	31.90	5.14	0.159	0.181000	1.881×10^{-4}
BiD	QCISD	1204.77	14.54	2.57	0.049	0.186980	4.781×10^{-5}
	QCISD(T)	1210.38	15.21	2.56	0.048	0.181834	4.60×10^{-5}
	实验 ^[8]	1205.60	16.10	2.59	0.054	0.18020	4.78×10^{-5}
	实验 ^[9]	1205.00	16.02	2.58	0.050	0.180671	4.73×10^{-5}
BiT	QCISD	986.68	9.75	1.720	0.02998	0.180671	2.098×10^{-5}
	QCISD(T)	991.69	10.20	1.719	0.026206	0.018134	2.067×10^{-5}

2.4. 讨 论

我们用 QCISD/LanL2DZ 方法计算得到 BiH 分子基态的平衡核间距和离解能分别为 0.18169 nm 和 2.36 eV, 与实验值^[8](0.180867 nm, 2.4175 eV)很接近. 用 QCISD(T)/LanL2DZ 方法计算得到的 BiD 分子基态平衡核间距为 0.181834 nm, 与实验值^[8](0.1802 nm)很接近. 由表 3 可以看出, 用 QCISD/LanL2DZ 方法计算的 BiH 分子谐振频率 ω_e 为 1696 cm^{-1} , 与实验值^[8]的偏差仅为 1 cm^{-1} ; BiD 分子谐振频率 ω_e 为 1204.77 cm^{-1} , 与实验值^[8]的偏差仅为 0.23 cm^{-1} . 其他光谱数据也与实验值符合很好. 虽然此前未见有关 BiT 的实验数据和光谱常数的报道, 但文献^[11]用 QCISD 方法对一些同位素分子做了相关研究, 所得结果与实验值符合很好. 这说明用 QCISD/LanL2DZ 和 QCISD(T)/LanL2DZ 方法研究 BiH

(D,T)分子基态是合适的, 得到的力常数也是可信的. 由图 1 和图 2 可明显看出, 计算值与拟合曲线符合很好, 所以 BiH(D,T)分子的基态势能函数均可用广义的 M-S 函数来描述.

3. 结 论

本文应用 Gaussian03 计算程序, 采用 QCISD/LanL2DZ 和 QCISD(T)/LanL2DZ 方法对 BiH, BiD, BiT 分子进行了几何结构优化, 并在同等水平上进行单点能扫描计算. 在此基础上给出了 BiH(D,T)分子基态($X^3\Sigma^-$)广义下的 M-S 势能函数解析式. 计算得到 BiH(D,T)分子基态($X^3\Sigma^-$)的势能函数和光谱数据均与实验结果符合很好. 这表明 M-S 势能函数解析式较准确地反映了 BiH(D,T)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.

- [1] 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)]
- [2] Heist D M 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 9320
- [3] Horst M A Y, Schatz G C, Harding L B 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 558
- [4] Chen L H, Shang R C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2475 (in Chinese) [陈林红、尚仁成 2002 物理学报 **51** 2475]
- [5] Ramos A F, Pyper N C, Makl A G 1988 *Phys. Rev. A* **38** 2729
- [6] Hartmut G, Hedderich F 1993 *J. Mol. Spectrosc.* **158** 170

- [7] 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)]
- [8] Bopgedera A M R P, Brazler C R, Bernath P E 1989 *Chem. Phys. Lett.* **162** 20
- [9] Heimer A, Phydik Z 1936 *Physica* **103** 621
- [10] Heimer A, Phydik Z 1935 *Physica* **95** 328
- [11] Xu M, Wang R K, Linghu R F, Yang X D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 769 (in Chinese) [徐梅、汪荣凯、令狐荣锋、杨向东 2007 物理学报 **56** 769]

Structure and potential energy function of the ground state of BiH(D,T)*

Wang Qing-Mei[†] Ren Ting-Qi Zhu Ji-Liang

(College of Physics and Engineering , Qufu Normal University , Qufu 273165 , China)

(Received 20 April 2008 ; revised manuscript received 6 March 2009)

Abstract

In this paper ,the structure and dissociation energy of the ground state of BiH(D,T) are investigated by quantum mechanical *ab initio* method in the level QCISD/ LanL2DZ methods. Based on the theory of atomic and molecular statics , the reasonable dissociation limit for the ground state ($X^3\Sigma^-$) of BiH(D,T) is derived. The potential energy curve and relevant optical constants of this state are obtained by least square fitting to the Murrell-Sorbie function. All calculation results are in good agreement with the experimental data.

Keywords : BiH(D,T) molecules ground state , potential energy function , Murrell-Sorbie function

PACC : 3110 , 3120D , 3130

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10404030).

[†] E-mail : wqm198297@163.com