

# GaH(D, T) 分子基态结构与势能函数\*

王庆美<sup>†</sup> 任廷琦 朱吉亮

(曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

(2008 年 6 月 30 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考虑基组 6-311++G(3df, 3pd) 计算优化了 GaH(D, T) 分子基态  $X^1\Sigma^+$  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得很好.

关键词: GaH(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<sup>[1]</sup>, 而且也是研究分子反应动力学的关键<sup>[2-4]</sup>. Ga 是一中重要的元素, 可用于半导体工业和制作发光二极管以及砷化镓激光二极管. GaH 作为 Ga 的简单化合物, 不论在实验上还是理论上都被做了大量研究. 1951 年, Garton<sup>[5]</sup> 首次观测到 GaH 分子光谱. 在随后的实验研究中, Nehaus<sup>[6,7]</sup> 观测到了 GaH 分子和 GaD 分子的光谱, Poynter 等<sup>[8]</sup> 在理论上研究了 GaH 分子从  $a^3\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma^+$  态的跃迁频率, Kronekvist 等<sup>[9]</sup> 在理论上研究了 GaH 分子和 GaD 分子从  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  态的跃迁频率.

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 6-311++G(3df, 3pd) 基组对 GaH(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 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.

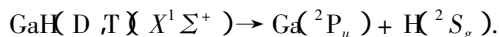
## 2. 理论计算

### 2.1. GaH(D, T) 分子基态的离解极限

为了正确表述 GaH(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<sup>[10]</sup>, 基于广义 Wigner-Witmer 原理, 由分离原子法构造出上述分子可能的电子状态. Ga 原子和 H 原子基态的电子状态分别为  $^2P_u$ ,  $^2S_g$ , 属于  $SO(3)$  群, GaH 属于  $C_{\infty v}$  群. 当 Ga( $^2P_u$ ) 和 H( $^2S_g$ ) 形成 GaH 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  $^2P_u \rightarrow ^2\Sigma_u^+ + ^2\Pi_u$ ,  $^2S_g \rightarrow ^2\Sigma_g^+$ . 通过直积和约化可以得到 GaH 分子可能电子状态, 结果为

$$^2\Sigma_g^+ \otimes (^2\Sigma_u^+ + ^2\Pi_u) = ^1\Sigma + ^1\Pi.$$

容易看出, 结果中含有 GaH(D, T) 基态  $X^1\Sigma^+$ , 因此两个基态原子的组合可以得到 GaH(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. GaH(D, T) 分子基态( $X^1\Sigma^+$ ) 的结构参数

我们采用 Gaussian03 软件, 分别用 QCISD/6-311++G(3df, 3pd) 方法和 QCISD(T)/6-311++G(3df,

\* 国家自然科学基金(批准号: 10404030)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: wqm198297@163.com

3pd)方法对 GaH(D,T)分子的基态( $X^1\Sigma^+$ )进行结构优化计算,计算结果列于表 1.从表 1 可知,平衡

核间距  $R_e$  和离解能  $D_e$  的计算结果与文献 [11] 的实验结果符合很好.

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

分子	电子态	方法	基组	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$
$^{70}\text{GaH(D,T)}$	$^1\Sigma^+$	QCISD	6-311 + + $\alpha(3\text{df},3\text{pd})$	0.1684	2.93	1598.05
$^{70}\text{GaH(D,T)}$	$^1\Sigma^+$	QCISD(T)	6-311 + + $\alpha(3\text{df},3\text{pd})$	0.1685	2.96	1610.89
$^{70}\text{GaH}$		实验 <sup>[11]</sup>		0.1660147	2.95	1599
$^{70}\text{GaD}$		实验 <sup>[11]</sup>		0.1660152		

### 2.3. GaH(D,T)分子基态( $X^1\Sigma^+$ )的势能函数

我们用 QCISD/6-311 + +  $\alpha(3\text{df},3\text{pd})$ 和 QCISD(T)/6-311 + +  $\alpha(3\text{df},3\text{pd})$ 方法分别进行逐点扫描计算.扫描计算过程中,除 Ga 原子和 H(D,T)原子的核间距不断改变外,其他参数严格保持一致,得到一系列单点势能值.然后用下列 Murrell-Sorbie(M-S)函数进行最小二乘法拟合:

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

这里  $\rho = R - R_e$ ,其中  $R$  和  $R_e$  分别为核间距和平衡核间距.通过拟合分别得到 (1) 式中的参数  $D_e, a_i$

( $i = 1, 2, 3, 4$ ),借助这些参数可用下列公式计算出各阶力常数  $f_2, f_3, f_4$ :

$$\begin{aligned} f_2 &= D_e(a_1^2 - 2a_2), \\ f_3 &= 6D_e\left(a_1a_2 - a_3 - \frac{a_1^3}{3}\right), \\ f_4 &= D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3 - 24a_4). \end{aligned} \quad (2)$$

相应的计算结果列于表 2.

图 1 和图 2 分别给出由 QCISD/6-311 + +  $\alpha(3\text{df},3\text{pd})$ 和 QCISD(T)/6-311 + +  $\alpha(3\text{df},3\text{pd})$ 理论计算所得 GaH(D,T)基态势能曲线及 M-S 函数拟合的 GaH(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,实线为这些单点的拟合势能曲线.

表 2 GaH(D,T)分子基态( $X^1\Sigma^+$ )的 M-S 势能函数参数和力常数

分子	电子态	方法	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$	$a_4/\text{nm}^{-4}$	$f_2/\text{J}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{J}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{J}\cdot\text{nm}^{-4}$
GaH(D,T)	$X^1\Sigma^+$	QCISD	22.04	88.256	520.549	-633.935	15.10	-63.34	237.3
		QCISD(T)	23.49	103.148	497.45	-1234.942	15.04	-62.56	235.2

注:  $1 \text{ J} = 10^{-15} \text{ J}$

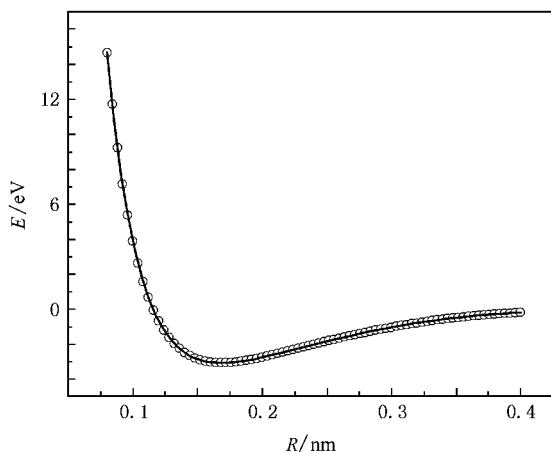


图 1 用 QCISD/6-311 + +  $\alpha(3\text{df},3\text{pd})$ 理论计算所得 GaH(D,T)基态( $X^1\Sigma^+$ )势能值和 M-S 函数拟合势能曲线

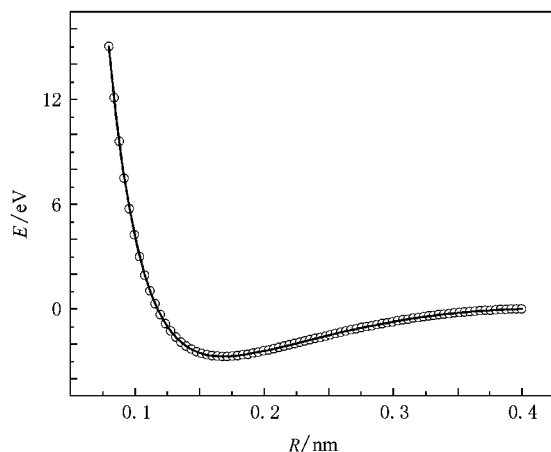


图 2 用 QCISD(T)/6-311 + +  $\alpha(3\text{df},3\text{pd})$ 理论方法计算 GaH(D,T)基态( $X^1\Sigma^+$ )势能值和 M-S 函数拟合势能曲线

根据力常数与光谱常数的关系,可采用下列公式计算光谱常数:

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

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 \mu c^2}}, \quad D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$$

式中,  $\mu$  为分子的约化质量,  $c$  为光速,  $\omega_e$  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. 计算所得结果列于表 3. 通过表 3 可以看出, 采用 M-S 函数拟合数据计算出的光谱常数与文献 [11] 的实验数据符合很好.

表 3 GaH(D,T)基态( $X^1\Sigma^+$ )的光谱常数

分子	方法	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e \chi_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{cm}^{-1}$
$^{69}\text{GaH}$	QCISD	1603.59	28.200	6.030	0.1817	0.1684	$3.410 \times 10^{-4}$
	QCISD(T)	1610.74	28.166	6.023	0.1806	0.1685	$3.368 \times 10^{-4}$
	实验值 <sup>[11]</sup>	1603.90	28.410	6.143	0.190637	0.1660	$3.605 \times 10^{-4}$
$^{71}\text{GaH}$	QCISD	1603.27	28.189	6.028	0.18157	0.1684	$3.408 \times 10^{-4}$
	QCISD(T)	1610.42	28.155	6.021	0.18035	0.1685	$3.337 \times 10^{-4}$
	实验值 <sup>[11]</sup>	1603.61	28.397	6.141	0.190507	0.1660	$3.602 \times 10^{-4}$
$^{69}\text{GaD}$	QCISD	1141.98	14.302	3.058	0.0656	0.1684	$8.77 \times 10^{-5}$
	QCISD(T)	1147.08	14.284	3.054	0.0652	0.1685	$8.659 \times 10^{-5}$
	实验值 <sup>[11]</sup>	1143.23	14.426	3.121	0.06899	0.1686	$9.304 \times 10^{-5}$
$^{71}\text{GaD}$	QCISD	1141.53	14.290	3.056	0.0655	0.1684	$8.760 \times 10^{-5}$
	QCISD(T)	1146.62	14.273	3.052	0.0651	0.1685	$8.649 \times 10^{-5}$
	实验值 <sup>[11]</sup>	1142.77	14.414	3.119	0.068914	0.1660	$9.297 \times 10^{-5}$
$^{69}\text{GaT}$	QCISD	938.96	9.668	2.068	0.03628	0.1684	$4.012 \times 10^{-5}$
	QCISD(T)	943.16	9.657	2.065	0.03623	0.1685	$3.965 \times 10^{-5}$
$^{71}\text{GaT}$	QCISD	938.41	9.557	2.065	0.0364	0.1684	$3.999 \times 10^{-5}$
	QCISD(T)	942.602	9.646	2.063	0.03616	0.1685	$3.952 \times 10^{-5}$

## 2.4. 讨 论

采用 QCISD 结合基组 6-311++G(3df,3pd) 计算得到  $^{69}\text{GaH}$  分子基态( $X^1\Sigma^+$ )的光谱数据与文献 [11] 的实验值之间的误差如下:  $\omega_e$  为 0.019%,  $\omega_e \chi_e$  为 0.739%,  $B_e$  为 1.839%,  $\alpha_e$  为 4.69%,  $R_e$  为 1.446%,  $D_e$  为 5.41%. 采用 QCISD(T) 结合基组 6-311++G(3df,3pd) 计算所得结果与文献 [11] 的实验值之间的误差如下:  $\omega_e$  为 0.426%,  $\omega_e \chi_e$  为 0.858%,  $B_e$  为 2.06%,  $\alpha_e$  为 5.26%,  $R_e$  为 1.506%,  $D_e$  为 6.57%. 从计算结果可以看出, 采用 QCISD 结合 6-311++G(3df,3pd) 基组计算得到  $\omega_e, B_e, \alpha_e, R_e, D_e$  与实验值之间的误差比用 QCISD(T) 结合 6-311++G(3df,3pd) 基组计算结果的误差小. 对于  $^{71}\text{GaH}, ^{69}\text{GaD}, ^{71}\text{GaD}$  计算得到的结果具有同样的结论. 所以, 用 QCISD 优于 QCISD(T) 方法. 虽然此前未见有关 GaT 的实验数据和光谱常数的报

道, 但文献 [12] 用 QCISD 方法对一些同位素分子做了相关研究, 得到的计算结果与实验值符合很好. 相信用 QCISD 结合基组 6-311++G(3df,3pd) 计算得到的  $\omega_e, B_e, \alpha_e, D_e$  值应该还是比较精确的.

## 3. 结 论

本文应用 Gaussian03 计算程序, 采用 QCISD 和 QCISD(T) 结合基组 6-311++G(3df,3pd), 对 GaH, GaD, GaT 分子进行了几何结构优化, 并在同等水平上进行了单点能扫描计算. 在此基础上给出了 GaH 分子基态  $X^1\Sigma^+$  的 M-S 势能函数解析式. 通过比较可知, 采用 QCISD 结合基组 6-311++G(3df,3pd) 计算得到的 GaH(D,T) 分子基态的势能函数和光谱数据与实验数据符合更好. 这表明 M-S 势能函数解析式较准确地反映了 GaH(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 ] Heiet 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 ] Garton H 1951 *Proc. Phys. Soc. Lond. A* **64** 509
- [ 6 ] Nehaus H 1957 *Nature* **180** 433
- [ 7 ] Nehaus H 1959 *Ark. Fys.* **14** 551
- [ 8 ] Poynor P C , Innes K K , Ginter M L 1967 *J. Mol. Spectrosc.* **23** 237
- [ 9 ] Kronekvist M , Lagerqvist A , Neuhaus H 1971 *J. Mol. Spectrosc.* **39** 516
- [ 10 ] 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 ) ]
- [ 11 ] Campbell J M , Dulick M , Klapstein D K , White J B , Bernath P F 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 11
- [ 12 ] 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 GaH(D, T)\*

Wang Qing-Mei<sup>†</sup> Ren Ting-Qi Zhu Ji-Liang

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

( Received 30 June 2008 ; revised manuscript received 6 March 2009 )

### Abstract

In this paper , the structure and dissociation energy of the ground state of GaH(D, T) is investigated by quantum mechanical *ab initio* method in the QCISD/6-311 + + G( 3df , 3pd ) and QCISD(T)/6-311 + + G( 3df , 3pd ) level. Based on the theory of atomic and molecular statics , the dissociation limit for the ground state(  $X^1\Sigma^+$  ) of GaH(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 :** GaH(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 ).

<sup>†</sup> E-mail : wqm198297@163.com