

LiO₂(C_{2v}, X²A₂) 分子的结构与势能函数^{*}

杨则金¹⁾ 高清河²⁾ 郭云东³⁾ 程新路^{1)†} 朱正和¹⁾ 杨向东¹⁾

1) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) 辽宁中医药大学信息工程学院物理教研室, 沈阳 110032)

3) 内江师范学院物理系, 四川内江 641112)

(2006 年 12 月 31 日收到, 2007 年 3 月 22 日收到修改稿)

使用二次组态相互作用方法, 在 aug-cc-pvtz 基组水平上对 LiO₂(C_{2v}, X²A₂) 基态分子进行了几何优化, 得到了它的平衡几何构型和力常数. 根据原子分子反应静力学原理得到可能的电子状态和离解极限. 应用多体展式理论方法推导出了 LiO₂(C_{2v}, X²A₂) 基态分子的解析势能函数.

关键词: 分子结构, 解析势能函数, 多体展式理论

PACC: 3130, 3520D, 3520G, 3520

1. 引 言

碱金属及其氧化物长期以来一直是化学和化学物理领域研究的热点^[1], 主要原因是在工业生产中金属合金氧化物得到了广泛的应用^[2], 而对 LiO₂ 的理论研究比较少^[3,4], 对 LiO₂ 构成金属聚合物的研究报道较多^[5]. 研究 LiO₂ 分子结构的文献有, O'Neil 等人^[3] 使用从头算方法得到 LiO₂ 的基态构型和平衡能量, Allen 等人^[4] 使用 Gaussian 程序详细计算了 LiO₂ 分子的几何构型和能量, 并且对 LiO₂ 分子离解的产物进行了全面的分析, 对 LiO₂ 分子各种可能构型之间的关系做了综合的比较与讨论, 但 O'Neil 和 Allen 等人均没有对 LiO₂ 分子的势能面进行较详细的计算, 也没有给出形象直观的等值势能图. 由于计算 LiO₂ 分子势能面的文献未见报道, 单独计算 LiO 的光谱常数和力常数的文献也比较

少^[6-8], 因此, 本文将对锂的两种化合物 LiO 和 LiO₂ 进行详细的计算.

本文采用 Gaussian03 程序, 应用 QCISD(T) (包括单、双取代的二次组态计算, QCISD(T) 方法同时考虑单、双、三取代的组态相互作用修正) 方法, 在 aug-cc-pvtz 基组水平上对 LiO 和 LiO₂ 分子的平衡几何、离解能、力常数等进行了计算, 并在此基础上推导出了 LiO₂ 分子的多体展式势能函数.

2. 理论计算

2.1. LiO₂ 分子的结构参数与力常数

本文在 QCISD(T)/aug-cc-pvtz 方法下, 对 LiO₂ 分子进行几何优化, 结果表明 LiO₂ 分子具有 C_{2v} 构型, 基态为 X²A₂, 优化构型的结果与实验值符合得很好, 优化结果列于表 1.

表 1 LiO₂ 分子的结构参数和二阶力常数

二阶力常数/a. u.	$f_{R_1 R_1} = 0.0852$	$f_{R_1 R_2} = -0.01334$	$f_{R_2 R_2} = 0.0852$	$f_{\theta\theta} = 0.4313$
平衡结构	$R_{LiO} = 0.1764 \text{ nm}$	$\angle OLiO = 44.44^\circ$	$D_e = 8.7584 \text{ eV}$	

2.2. LiO 和 O₂ 的解析势能函数

使用 QCISD(T)/aug-cc-pvtz 方法对 LiO(X²Π) 的

基态进行理论计算, 计算得到的平衡核间距是 0.1685 nm, 离解能是 3.5049 eV. 为了准确表达体系的势能函数, 需确定正确的离解极限, LiO 的离解极

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10676025, 10574096) 和四川省青年科学基金(批准号: 2006B076) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: chengxl@scu.edu.cn

限为^[9]

$$\text{LiO}(X^2\Pi) \rightarrow \text{Li}(X^2S_g) + \text{O}(X^3P_g), \quad (1)$$

实验上^[10]测得 LiO 的平衡核间距为 0.1695 nm, 离解能为 3.49 eV, 本文的计算值与实验值符合得很好. 采用最小二乘法, 将计算得到的不同核间距的势能值拟合为 Murrell-Sorbic (M-S) 势能函数形式^[11]:

$$V(\rho) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (2)$$

式中 $\rho = r - R_e$, r 和 R_e 分别为核间距和平衡核

表 3 基态 O₂ 和 LiO 分子的光谱常数和力常数

	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	$f_2/f \text{ J} \cdot \text{nm}^{-2}$	$f_3/f \text{ J} \cdot \text{nm}^{-3}$	$f_4/f \text{ J} \cdot \text{nm}^{-4}$
O ₂	1579.88	10.453	1.445	0.01551	1171.5	-80762	5127354
LiO	851.55	12.4	1.216	0.0152	334.3	-13148	264805

2.3. LiO₂ 分子多体项展式解析势能函数

基态 LiO₂ 分子属于 C_{2v} 构型, 在满足自旋限制和轨道限制, 并符合微观过程可逆性原理和能量最优原则下^[9] 推导出了 LiO₂ 分子的离解极限:

$$\text{LiO}_2(X^2A_2) \rightarrow \begin{cases} \text{Li}(X^2S_g) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-), \\ \text{LiO}(X^2\Pi) + \text{O}(X^3P_g), \\ \text{Li}(X^2S_g) + \text{O}(X^3P_g) + \text{O}(X^3P_g), \end{cases} \quad (3)$$

选取基态原子为能量参考点, 该体系的多体展式理论方法的势能函数应写为^[11]

$$V = V_{\text{O}_2}^{(2)}(R_1) + V_{\text{LiO}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{LiO}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{LiO}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (4)$$

式中 $R_1 = R_{\text{O}_2}$, $R_2 = R_{\text{LiO}}$, $R_3 = R_{\text{LiO}}$. 双体项 O₂(X³Σ_g⁻) 和 LiO(X²Π) 的势能函数采用 M-S 势能

表 4 基态 LiO₂ 分子势能函数的三体项参数

γ_1	γ_2	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
2.0	3.0	1.8198	0.3165	-1.6235	-2.3923	-0.63	9.4101	-5.8051	-13.7359	7.1198	-12.8343

根据分析势能函数绘制的 LiO₂ 的等值势能图如图 1、2 所示, 二图清晰地展现了 LiO₂ 分子的平衡结构特征, 准确地反映了 LiO₂ 分子的离解极限特征. 图 1 是固定 ∠OLiO = 44.44° 时, 表现的 Li—O 键对称伸缩振动等值势能图; 在平衡点 (R_{LiO} = 0.1764 nm, ∠OLiO = 44.44°), 准确地再现了 LiO₂ 的离解能为 8.7584 eV 及 C_{2v} 结构特征, 与对 LiO₂ 的优化结果一致, 从图 1 可见, 当生成 LiO₂ 时存在很深的势阱, 容易生成 O—Li—O 络合物分子, 因此 LiO₂

间矩, D_e, a₁, a₂ 及 a₃ 是拟合参数, 拟合结果列于表 2. 由 M-S 势能函数参数与力常数 (f₂, f₃, f₄) 的关系以及力常数与光谱数据 (ω_e, ω_eχ_e, B_e, α_e) 的关系, 可求得 O₂ 和 LiO 分子的光谱数据和力常数, 结果见表 3.

表 2 基态 O₂ 和 LiO 分子 M-S 势能函数的参数

	R _e /nm	D _e /eV	a ₁ /nm ⁻¹	a ₂ /nm ⁻²	a ₃ /nm ⁻³
O ₂	0.12075	5.2131	60.81	1147.78	11003
LiO	0.16958	3.5264	37.45	403.26	1520.8

函数形式, 三体项 V⁽³⁾ = PT,

其中

$$P = C_1 + C_2S_1 + C_3S_2 + C_4S_1^2 + C_5S_2^2 + C_6S_3^2 + C_7S_1S_2 + C_8S_2S_3^2 + C_9S_1S_3^2 + C_{10}S_3^4, \quad (5)$$

$$T = [1 - \tan(\gamma_1S_1)][1 - \tan(\gamma_2S_2)]. \quad (6)$$

内坐标 ρ_i 经下列变换为对称内坐标 S_i:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

式中, ρ_i = R_i - R_i⁰ (i = 1, 2, 3), R_i⁰ 为平衡核间距, 欲求得 V⁽³⁾, 需确定 10 个线形系数 C_i (i = 1, 2, ..., 10) 和 2 个非线性系数 γ₁, γ₂, 参数 C_i 可根据表 3 中的光谱数据求得; γ₁, γ₂ 是根据势能面上的从头算值调整的, 结果列于表 4.

是一个稳定的分子, 并且反应过程中不存在明显的势垒, 所以这是一个较为容易的反应, 图中无鞍点存在, 说明 Li + O₂ → LiO₂ 和 LiO + O → LiO₂ 两个通道均是容易进行的无阈能反应. 对于反应 Li + O₂ → LiO₂, 反应热 ΔH = -8.7584 + 5.2131 = -3.5453 eV, 对于反应 LiO + O → LiO₂, ΔH = -8.7584 + 3.5264 = -5.232 eV, 两个反应通道均是放热反应.

图 2 为固定 O—Li 键在 X 轴上, 让 O 绕 O—Li 键旋转的等值势能图, 在 X = -0.036 nm, Y =

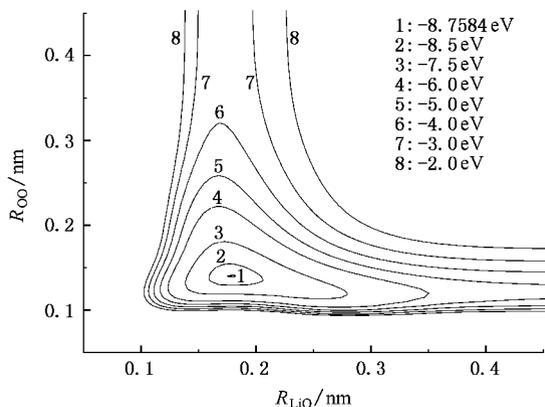
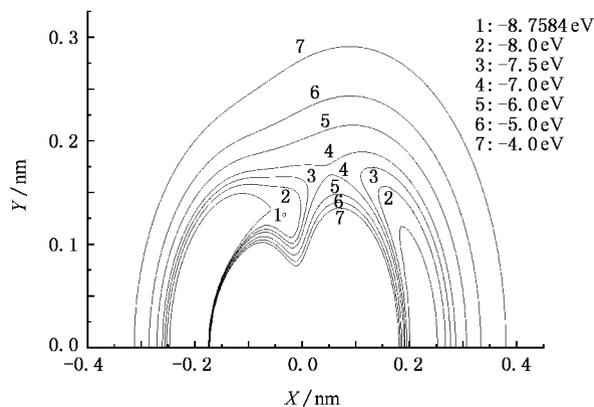
图 1 LiO_2 伸缩振动势能图

图 2 O 绕 O—Li 键旋转势能图

0.128 nm 处有一个极小值,这说明 O 原子从接近垂直 O—Li 键方向进攻不存在势垒,只要 O 原子具有一定的初始平动能,就有可能生成稳定的 LiO_2 分子.分析表明,得到的基态 LiO_2 分子的势能函数解析式,正确地反映了 LiO_2 分子平衡结构特征.

3. 结 论

本文使用二次组态相互作用方法计算得到 LiO_2

基态分子的平衡结构与离解能,用最小二乘法拟合出 LiO 基态分子的 M-S 势能函数,在此基础上推导出其光谱常数和力常数,并用多体展式理论推导出 LiO_2 基态分子的势能函数,绘出的等值势能图清晰地再现了 LiO_2 基态分子的平衡结构与特征,这为进一步研究 $\text{Li} + \text{O}_2$ 体系的分子反应动力学提供了依据.

- [1] Pugh J V, Shen K K, Winstead C B, Gole J L 1996 *Chem. Phys.* **202** 129
- [2] Julien C M, Massot M 2003 *Mater. Sci. and Engin. B* **97** 217
- [3] O'Neil S V, Schaefer H F, Bender C F 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 3608
- [4] Allen W D, Horner D A, Dekock R L, Remington R B, Schaefer H F 1989 *Chem. Phys.* **133** 11
- [5] Kosyako V I V, Pylneva N A, Bazarova Z G, Yurkin A M 2001 *Materials Research Bulletin* **36** 573
- [6] Luo D L, Meng D Q, Zhu Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2438 (in Chinese)[罗德礼、蒙大桥、朱正和 2003 物理学报 **52** 2438]
- [7] Lee E P F, Soldan P, Wright T G 2001 *Chem. Phys. Lett.*

347 481

- [8] Lee E P F, Wright T G 2002 *Chem. Phys. Lett.* **352** 385
- [9] 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)]
- [10] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectrum and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules-Tables* (Princeton: Van Nostrand)
- [11] 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 分子结构与势能函数(北京:科学出版社)]

The structure and potential energy function of $\text{LiO}_2(C_{2V}, X^2A_2)$ molecule^{*}

Yang Ze-Jin¹⁾ Gao Qing-He²⁾ Guo Yun-Dong³⁾ Cheng Xin-Lu^{1)†} Zhu Zheng-He¹⁾ Yang Xiang-Dong¹⁾

¹⁾ *Institute of Atomic and Molecular Physics of Sichuan University, Chengdu 610065, China*

²⁾ *Teaching and Research Section of Physics, School of Information Technology, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Shenyang 110032, China*

³⁾ *Department of Physics, Neijiang Teacher's College, Sichuan Neijiang 641112, China*

(Received 31 December 2006 ; revised manuscript received 22 March 2007)

Abstract

By using QCISD(T)/aug-cc-pvtz method, the equilibrium geometry of LiO_2 molecule has been calculated. The possible electronic state and the reasonable dissociation limit of the ground state of LiO_2 molecule is determined based on atomic and molecular reaction statics. The analytic potential energy function of $\text{LiO}_2(C_{2V}, X^2A_2)$ molecule was derived by many-body expansion theory.

Keywords : molecular structure, analytic potential energy function, many-body expansion theory

PACC : 3130, 3520D, 3520G, 3520

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 10676025, 10574096) and the Science Foundation for Youths of Sichuan Province, China(Grant No. 2006B076).

[†] Corresponding author. E-mail : chengxl@scu.edu.cn