

多参考组态相互作用方法研究 ZnHg 低激发态 ($^1\Pi, ^3\Pi$) 的势能曲线和解析势能函数*

高 峰 杨传路† 张晓燕

(鲁东大学物理与电子工程学院, 烟台 264025)

(2006 年 7 月 16 日收到, 2006 年 9 月 29 日收到修改稿)

采用多参考组态相互作用方法计算了 ZnHg 二聚体两个低激发 Π 态($^1\Pi, ^3\Pi$) 的原子间相互作用势能曲线. 用 Murrel-Sorbie 函数拟合得到了相应的解析势能函数, 并用其计算力常数, 进而确定了光谱常数. 所得结果与仅有的理论工作进行了比较. 基于所得势能曲线, 通过解分子中原子核运动的薛定谔方程预测了各电子态的振动能级.

关键词: 势能曲线, 解析势能函数, 光谱常数, 振动能级

PACC: 3120A, 3420, 3150

1. 引 言

近年来, 对金属聚合物的结构、光谱和化学性质的实验研究十分丰富^[1,2]. Zn 和 Hg 是第二副族元素, 也同属于过渡金属, 它们的金属二聚体 ZnHg 由于作为潜在的激光载体被广泛研究^[3]. 随着计算机技术的飞速发展, 越来越多的大型并行计算机被用于从头计算, 并行计算程序和方法也得到了很大的提高, 这使得我们能够用高水平的从头计算方法精确地计算出分子的势能曲线, 拟合出解析势能函数. 在此基础上, 可以确定出分子的光谱特征, 预测其振动能级, 更深刻地了解分子的特征和性质, 从而作广泛的应用. 但 Zn 和 Hg 原子基态价电子最外层均是 2 个 s 电子, 使得分子间电子相互作用较弱, 离解能很小(仅 100 多个波数), 组态相互作用方法(MRCI)^[4,5]计算中有一些技术困难. 我们通过分析, 精选激发轨道控制组态, 成功地利用 MRCI 方法研究了 ZnHg 的基态($^1\Sigma^+$)^[6], 计算结果比 Bierof^[3]和 Czuchaj^[7]的计算结果更接近实验值. 本文研究的激发态^[8,9]的离解能较基态大了很多, 但仍然比一般分子^[10]的小. 我们采用计算基态时所用的方法, 重新选择了激发轨道, 进一步计算出了该体系的两个低激发态($^1\Pi, ^3\Pi$) 的势能曲线, 拟合了解析势能函

数^[11-14] 并计算出相应的光谱常数, 预测其振动能级, 为这一体系的进一步实验和理论研究提供参考.

2. 计算方法

单参考组态方法比较容易实现、计算量小, 但是计算精度不够, 特别是对势能曲线等相关能比较重要的计算中, 单参考组态方法一般不能得到满意结果. 完全组态方法虽然能够用一些较小基函数精确地解薛定谔方程, 但是如果处理的体系包含较多电子, 计算量大得难以实现. MRCI 方法在计算的过程中能够系统地处理那些对相关能有重要贡献的组态状态函数(CSF), 因此可以精确地处理小的聚合物, 特别是金属二聚体, 计算所需时间也比全组态方法少得多, 在计算量和准确度两方面取得了很好的平衡. 我们采用 MOLPRO 程序包^[15]中的 MRCI 方法, 在试过它提供的 Zn 和 Hg 原子的基组后, 我们发现 Zn 采用 ECP28MWB, Hg 采用 ECP60MWB, 计算结果比较可靠. 这两个基组都是有效核势, 其中 M 代表自然原子, WB 代表准相对论效应. 对于 Hg 来说, ECP60MWB 意味核轨道... $4d^{10}4f^4$ 被用一个有效势来代替, 而剩下的轨道作为价轨道; 对于 Zn 来说, ECP28MWB 其轨道... $3s^23p^63d^{10}$ 被等效为一个有效势, 其余的作为价轨道处理^[16]. 在我们的从头计算

* 山东省中青年学术骨干和学科带头人培养项目(批准号: 21322)和鲁东大学研究生创新基金(批准号: Ycx0602)资助的课题.

† E-mail: yangchuanlu@263.net

过程中,处理的总电子数 22 个,参与激发的电子数 14 个. 当电子组态为完全的闭壳层时, MOLPRO 程序默认的参考组态数只有一个,如果不指定占据轨道的话,即使用的是 MRCI 方法,实际上也只是作了 CISD 处理. 为此,在 CASSCF/MRCI 计算过程中,我们必须指定电子的空间占据,同时,我们还添加虚轨道来增加组态数,在计算¹Π 态时,我们加了两个虚轨道(在 A1, B2 对称轨道分别增加了一个轨道),组态数也由 1 个增加到 1220 个,在计算³Π 态时,加了两个虚轨道(在 A1, B1 对称轨道分别增加了一个轨道),组态数增加到 1744 个. 增加占据轨道数的目的是增加参考组态的数目,从而提高计算结果的精度和可靠性. 当然,随着 CSF 数目的增加,计算所需的时间也大大增加.

基于 MRCI 方法计算出的势能曲线,选用 Murrell-Sorbie(MS)势函数模型,利用最小二乘法拟合出解析势能函数,进而通过对解析势能函数求导计算力常数和光谱常数;同时,用所得的势能曲线,借助 Level 7.5 程序包^[17],求解核运动的薛定谔方程,可以得到体系的振动能级. 所有计算都是在鲁东大学的曙光 4000A 超级计算机上完成的^[18].

3. 解析势能函数和光谱常数

MS 势函数是迄今为止发现的最好解析势能函数形式之一,不仅在吸引支和排斥支均比 Hulbert-Hirschfelder 函数好,而且与 RKR 光谱数据符合得很好. 从此,MS 函数被广泛地用于推导多体项展式理论的原子分子势能函数^[19-31],这样得到的多原子分子势能函数已大量地用于决定系统的光谱数据以及低能散射和动力学数据. MS 函数^[32]的一般表达式为

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

其中 $\rho = R - R_e$, R 和 R_e 分别为核间距和平衡核间距, D_e 是离解能, a_i 为拟合参数. 在我们的工作中, R_e , D_e 和 a_i 均由拟合得到. 对于一般的分子截断至三次方便可获得良好的拟合结果,增加截断项可以改进拟合结果的精度. 我们作了大量的尝试性拟合工作,最后发现对于 ZnHg 的这两个低激发态,截断至九次方便才能得到较好的拟合结果. 由拟合参数可以得到力常数

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

$$f_3 = 6D_e \left(a_1 a_2 - a_3 - \frac{a_1^3}{3} \right), \quad (3)$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2 a_2 + 24a_1 a_3 - 24a_4), \quad (4)$$

其中 f_2, f_3, f_4 分别为二阶,三阶和四阶常数,由这些力常数便可得到光谱常数

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}, \quad (5)$$

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 \mu c^2}}, \quad (6)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(\frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right), \quad (7)$$

$$\omega_e \chi_e = \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_3 R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e \epsilon_e}{6B_e^2} \right)^2 \right], \quad (8)$$

$$D_{\text{rot}} = \frac{4B_e^2}{\omega_e^2}, \quad (9)$$

其中 μ 是分子的约化质量, c 为真空中的光速, ω_e 和 $\omega_e \chi_e$ 分别为谐振频率和非谐振频率, B_e , α_e 和 D_{rot} 为转动常数.

4. 结果与讨论

由于两个态的平衡位置不同,为了反映势能曲线的全貌,计算所选取的原子间距离的区域也不相同,¹Π 态为 1.8—6.25 Å, ³Π 态为 2.1—6.55 Å,计算中原子间距离变化的步长都是 0.05 Å. 图 1, 2 给出了这两个态的势能曲线以及拟合得到的势能曲线,均采用了 90 点. 采用 MS 函数拟合所得参数列于表 1.

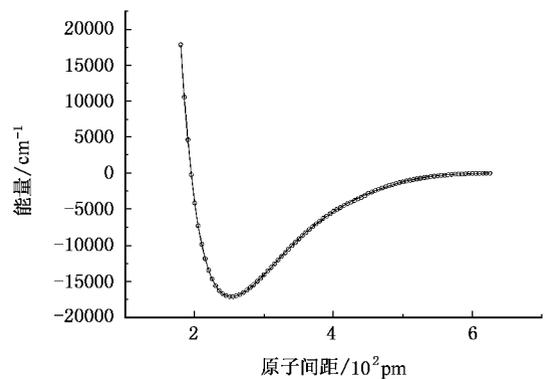


图 1 ZnHg 单重低激发态(¹Π)的势能曲线

方均根误差(RMS)可以用来很好地评价拟合的质量,由表 1 可以看到,拟合³Π 态势能曲线的 RMS 仅为 2.90 cm⁻¹,即使是拟合误差较大的¹Π 态,RMS 的值也只有 27.21 cm⁻¹,远远小于化学精度的要求

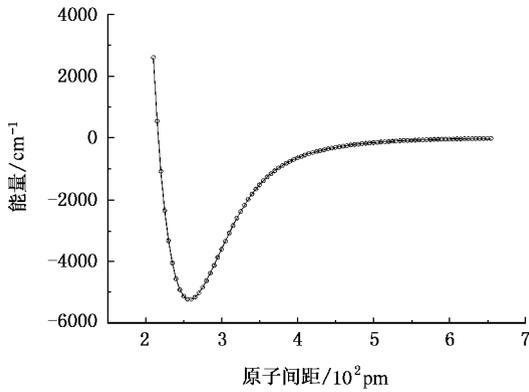
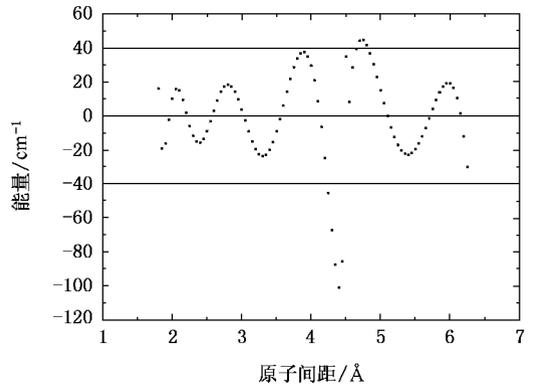
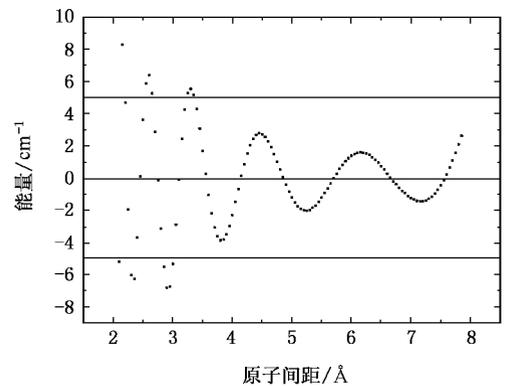
图2 ZnHg三重低激发态($^3\Pi$)的势能曲线图3 $^1\Pi$ 态势能曲线态的拟合误差

表1 ZnHg低激发Pi态解析势能函数的拟合参数

	$^1\Pi$	$^3\Pi$
$R/\text{\AA}$	1.8—6.25	2.1—6.55
$R_e/\text{\AA}$	2.53	2.58
D_e/cm^{-1}	17104	5249
$a_1/\text{\AA}^{-1}$	1.47	1.69
$a_2/\text{\AA}^{-2}$	-0.24	-1.81
$a_3/\text{\AA}^{-3}$	0.13	-0.01
$a_4/\text{\AA}^{-4}$	-0.31	0.37
$a_5/\text{\AA}^{-5}$	0.23	0.72
$a_6/\text{\AA}^{-6}$	0.02	-0.91
$a_7/\text{\AA}^{-7}$	-0.08	0.39
$a_8/\text{\AA}^{-8}$	-0.03	-0.08
$a_9/\text{\AA}^{-9}$	0.003	0.006
RMS/ cm^{-1}	27.21	2.74

图4 $^3\Pi$ 态势能曲线态的拟合误差

(不大于 1.0 kcal/mol 或 349.755 cm^{-1})。这说明 MS 函数非常合适于拟合 ZnHg 的势能曲线,而且我们的拟合过程精确可靠。我们可以考察各个数据点的拟合误差情况。图 3、4 是三条势能曲线的拟合误差,虽然在有些点,拟合误差的绝对值看起来比较大,但实际上其百分比误差是很小的。比如,在图 3 中 R 等于 4.0\AA 处,拟合所得势能与从头计算所得的数值差的绝对值为 29.56 cm^{-1} ,但其能量的绝对值也比较大,百分比误差仅为 0.56% ,所以这个拟合结果仍然可靠。

表 2 列出了两个低激发态的光谱常数以及现有的其他理论研究结果。其中光谱常数 ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e 和 D_{rot} 是首次报道。从表中可以看到,对于

$^1\Pi$ 态,目前现有理论研究只有 Bieroń 用 CIS-MP2 方法计算的结果。我们的平衡核间距与 Bieroń 的结果几乎一致,离解能比 Bieroń 的结果略大(425 个波数),Czuchaj 没有报道 $^1\Pi$ 态;对于 $^3\Pi$ 态, Czuchaj 的 CIS-MP2 方法与本文的 MRCI 方法有较大差异,且选用基组不同;Bieroń 的计算中用的是 MRCI 方法,但同时采用了一些经典的近似,所用基组为 $Zn: (7s7p6d)[6s4p3d]/Hg: (7s6p6d)[4s4p3d]$,与本文的 ECP28MWB 和 ECP60MWB 也不相同。这些因素都对离解能的计算结果有一定的影响,从而使 Bieroń 和 Czuchaj 离解能的计算结果比本文的都大了一些。虽然没有实验值对比,但文献 [7] 显示其用与 $^3\Pi$ 态相同的方法计算基态的离解能比实验值大。因此 $^3\Pi$ 态的实验值很可能小于他们的计算值 8230 cm^{-1} 。本文获得的 5249 cm^{-1} 可为实验测量提供有益的参考。我们计算的 $^3\Pi$ 态平衡核间距 (2.58\AA) 则介于 Bieroń (2.60\AA) 和 Czuchaj (2.51\AA) 的结果之间,更接近于 Bieroń 的计算结果,目前也没有实验值可供比较。

表 2 ZnHg 低激发态的光谱常数

	¹ Π		³ Π		
	本文工作	CIS-MP2 ^[3]	本文工作	CIS-MP2 ^[3]	Czuchaj ^[7]
ω_e/cm^{-1}	169.41		152.40		
$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	0.35		0.81		
B_e/cm^{-1}	0.05		0.05		
α_e/cm^{-1}	1.60×10^{-4}		2.82×10^{-4}		
$-D_{\text{rot}}/\text{cm}^{-1}$	2.21×10^{-8}		2.36×10^{-8}		
D_e/cm^{-1}	17104	16679	5249	7461	8230
$R_e/\text{Å}$	2.53	2.55	2.58	2.60	2.51

表 3 列出了预测的两个激发态的振动能级,它们可以直接与实验结果进行比较.振动能级的计算是在从头计算势能曲线的基础上,用 Level7.5 程序计算得到的.目前,对 ZnHg 体系的振动能级,实验和理论都没有相关报道.从表 3 可以看到,计算发现两个态的振动能级分别为 120 个和 56 个,其中 ¹Π 态的能级间距较大,便于实验观察.

表 3 ZnHg 低激发 Π 态的振动能级(单位为 cm^{-1})

V	¹ Π	³ Π
1	175.08	150.81
2	349.46	299.96
3	523.12	447.41
4	696.06	593.14
5	868.28	737.13
6	1039.77	879.34
7	1210.54	1019.76
8	1380.57	1158.34
9	1549.87	1295.06
10	1718.42	1429.90
11	1886.23	1562.82
12	2053.29	1693.78
13	2219.60	1822.76
14	2385.16	1949.72
15	2549.96	2074.63
16	2719.99	2197.46
17	2877.26	2318.16
18	3039.77	2436.70
19	3201.50	2553.05
20	3362.46	2667.16
21	3522.64	2778.99
22	3682.05	2888.51
23	3840.68	2995.68
24	3998.53	3100.44
25	4155.60	3202.76
26	4311.89	3302.59
27	4467.40	3399.88
28	4622.12	3494.60
29	4776.06	3586.70
30	4929.23	3676.12
31	5081.61	3762.83
32	5233.21	3846.78
33	5384.04	3927.93
34	5534.10	4006.23
35	5683.39	4081.65

续表 3

V	¹ Π	³ Π
36	5831.91	4154.16
37	5979.67	4223.74
38	6126.68	4290.35
39	6272.94	4353.99
40	6418.45	4414.67
41	6563.23	4472.41
42	6707.28	4527.22
43	6850.61	4579.17
44	6993.24	4628.32
45	7135.16	4674.74
46	7276.40	4718.53
47	7416.96	4759.80
48	7556.85	4798.64
49	7696.09	4835.16
50	7834.70	4869.47
51	7972.68	4901.63
52	8110.06	4931.72
53	8246.84	4959.79
54	8383.05	4985.87
55	8518.70	5009.97
56	8653.80	5032.11
57	8788.39	
58	8922.47	
59	9056.06	
60	9189.19	
61	9321.87	
62	9454.13	
63	9585.98	
64	9717.44	
65	9848.53	
66	9979.28	
67	10109.7	
68	10239.8	
69	10369.6	
70	10499.2	
71	10628.5	
72	10757.6	
73	10886.4	
74	11015.1	
75	11143.6	
76	11271.9	
77	11400.1	
78	11528.2	
79	11656.2	
80	11784.0	
81	11911.8	
82	12039.5	
83	12167.2	
84	12294.9	
85	12422.5	
86	12550.1	
87	12677.7	
88	12805.3	
89	12932.9	
90	13060.6	
91	13188.3	
92	13316.0	
93	13443.9	
94	13571.7	

续表 3

V	$^1\Pi$	$^3\Pi$
95	13699.7	
96	13827.7	
97	13955.9	
98	14084.1	
99	14212.5	
100	14340.9	
101	14469.5	
102	14598.2	
103	14727.0	
104	14865.0	
105	14985.1	
106	15114.3	
107	15243.7	
108	15373.3	
109	15503.0	
110	15632.8	
111	15762.9	
112	15893.0	
113	16023.4	
114	16153.9	
115	16284.6	
116	16415.5	
117	16546.6	
118	16677.8	
119	16809.2	
120	16940.9	

5. 结 论

用 MRCI 方法计算了 ZnHg 体系两个低激发态($^1\Pi$, $^3\Pi$)的势能曲线. Zn 和 Hg 所用基组均为有效核势,分别为 ECP28MWB 和 ECP60MWB. 为了提高计算结果的可靠性,采用了增加虚轨道来增加组态数的方法. 所得势能曲线用 MS 函数进行拟合得到了解析势能函数,在此基础上计算了相应的光谱常数并与现有其他理论研究结果进行了比较,发现我们计算的平衡核间距与文献中的结果非常接近,但是离解能却有较大的差别. 本文预测了两个低激发态的光谱常数和振动能级,发现两个态的能级都比较密. 由于目前对 ZnHg 这两个激发态还没有相关的实验工作报告,因此本文的计算结果可以帮助更好地了解该体系,并能为进一步实验和理论研究提供依据,吸引更多深入的研究工作. 所提供的势能函数解析式可用于构建反应动力学研究的多体势能函数或分子动力学模拟多元金属结构的相互作用势.

[1] Bernstein E R 1990 *Atomic and molecular clusters* (New York: Elsevier)

[2] Jena P, Rao B K, Khanna S N 1987 *Physics and chemistry of small metal clusters* (New York: Plenum Press)

[3] Bieroń J, Baylis W E 2000 *Molecular Physics* **98** 1051

[4] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803

[5] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514

[6] Gao F, Yang C L, Ren T Q 2006 *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **758** 81

[7] Czuchaj E, Rebentrost F, Stoll H, Preuss H 1993 *Chemical Physics Letters* **212** 534

[8] Li Q, Zhu Z H 2006 *Acta Physics Sinica* **55** 102 (in Chinese) [李权、朱正和 2006 物理学报 **55** 102]

[9] Xu G L, Zhu Z H, Ma M Z, Xie A D 2005 *Acta Physics Sinica* **54** 3087 (in Chinese) [徐国亮、朱正和、马美仲、谢安东 2005 物理学报 **54** 3087]

[10] Li Q, Liu X Y, Wang R, Zhu Z H, Fu Y B, Wang X L 2000 *Chinese Physics* **9** 501

[11] Zhang X Y, Yang C L, Gao F, Ren T Q 2006 *Chinese Physics* **15** 1981

[12] Shi D H, Sun J F, Yang X D, Zhu Z L, Liu Y F 2005 *Chinese Physics* **14** 1566

[13] Wang F H, Yang C L, Zhu Z H, Jing F Q 2005 *Chinese Physics* **14** 317

[14] Luo D L, Meng D Q, Zhu Z H 2003 *Acta Physics Sinica* **52** 2438 (in Chinese) [罗德礼、蒙大桥、朱正和 2003 物理学报 **52** 2438]

[15] Werner H J, Knowles P J, Amos R D *et al* 2002 MOLPRO, Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany, University of Birmingham, Birmingham, United Kingdom

[16] Jeffrey Hay P, Wadt W R 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 270

[17] Le Roy R J, 'level7.5: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels', University of Waterloo Chemical Physics Research Report No. CP-665, 2002

[18] Dawning4000A is a large parallel compute containing 134 CPUs (AMD Opteron 64-bit 1.8GHz) in Yantai Normal University. It is based on Turbo Linux 8.0 and implements with Molpro2002, Gaussian03, Molcas 5.0 and so on.

[19] Yang C L, Zhang Z H, Ren T Q 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 6656

[20] Yang C L, Zhu Z H, Wang R, Liu X Y 2001 *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **548** 47

[21] Yang C L, Zhu Z H, Wang R 2001 *Chinese of atomic and Molecular Physics* **18** 355

[22] Yang C L, Huang Y J, Han K L 2003 *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **625** 289

[23] Li Q, Liu X Y, Wang H Y, Zhu Z H, Fu Y B, Wang X L, Sun Y 2000 *Acta Physics Sinica* **49** 2347 (in Chinese) [李权、刘晓亚、王红艳、朱正和、傅依备、汪小琳、孙颖 2000 物理学报 **49** 2347]

- [24] Meng D Q , Jiang G , Liu X Y , Luo D L , Zhang W X , Zhu Z H 2001 *Acta Physics Sinica* **50** 1268 (in Chinese) [蒙大桥、蒋刚、刘晓亚、罗德礼、张万箱、朱正和 2001 物理学报 **50** 1268]
- [25] Mao H P , Wang H Y , Tang Y J , Zhu Z H , Zheng S T 2004 *Acta Physics Sinica* **53** 37 (in Chinese) [毛花平、王红艳、唐永建、朱正和、郑少涛 2004 物理学报 **53** 37]
- [26] Lu G H , Sun W G , Feng H 2004 *Acta Physics Sinica* **53** 1753 (in Chinese) [鲁光辉、孙卫国、冯 灏 2004 物理学报 **53** 1753]
- [27] Yan S Y 2006 *Acta Physics Sinica* **55** 3408 (in Chinese) [阎世英 2006 物理学报 **55** 3408]
- [28] Zhu Z H , Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy Function* (Beijing : Science Press)
- [29] Yang C L , Zhang X , Han K L 2004 *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **678** 183
- [30] Yang C L , Zhang X , Han K L 2004 *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **676** 209
- [31] Ren T Q , Ding S L , Yang C L 2005 *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **728** 159
- [32] Murrell J N , Sorbe K S 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 1552

MRCI potential curves and analytical potential energy functions of the low-lying excited states ($^1\Pi$, $^3\Pi$) of ZnHg^{*}

Gao Feng Yang Chuan-Lu[†] Zhang Xiao-Yan

(Department of Physics , Ludong University , Yantai 264025 , China)

(Received 16 July 2006 ; revised manuscript received 29 September 2006)

Abstract

The multireference configuration interaction (MRCI) electronic energy calculations with effective core potentials have been carried out for two low-lying excited states ($^1\Pi$, $^3\Pi$) of ZnHg dimer. Potential energy curves (PECs) are generated. The PECs are fitted to analytical potential energy functions (APEFs) using the Murrell-Sorbie potential function. The computational equilibrium interatomic distances and dissociation energies are compared with the theoretical values available in the literature. Some important spectroscopic parameters are calculated. Based on the PECs , the vibrational levels of the two states are predicted by solving Schrödinger equation of nuclear motion.

Keywords : potential energy curve , analytical potential energy function , spectroscopic parameters , vibrational levels

PACC : 3120A , 3420 , 3150

* Project supported by the Research Foundation of Education Bureau of Shandong Province , China (Grant No. 21322) and the Graduates Research Foundation of Ludong University (Grant No. Ycx0602).

[†] E-mail : yangchuanlu@263.net