

# $XF_2$ ( $X = B, N$ ) 分子基态的结构与势能函数\*

肖夏杰<sup>1)2)</sup> 韩晓琴<sup>3)</sup> 刘玉芳<sup>1)†</sup>

1) (河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

2) (河南质量工程职业学院, 平顶山 467000)

3) (商丘师范学院物理与信息工程系, 商丘 476000)

(2010年8月9日收到; 2010年9月10日收到修改稿)

基于 Gaussian03 计算软件利用 QCISD 方法, 选用不同基组对  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) 分子基态结构进行了几何优化, 在此基础上选出最优基组 D95 (df, pd) 和 D95 + (df, pd) 分别对  $BF_2$  和  $NF_2$  分子的谐振频率、力常数等进行了计算. 推导出  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) 分子基态的多体展式势能函数, 同时根据势能函数绘制了  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) 分子基态的 3 种等值势能图, 从不同角度验证了该势能面符合 3 原子分子几何构型, 清晰准确的再现了  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) 分子基态的结构特征.

**关键词:**  $BF_2$ ,  $NF_2$ , 结构, 势能函数

**PACS:** 31.50. Bc, 33.15.-e, 33.15. Fm

## 1. 引言

氟与第Ⅲ主族元素形成的化合物一直是无机与有机化学研究的热点<sup>[1]</sup>.  $BF_3$  是有机合成和石油化工广泛应用的一种重要酸性催化剂, 在很多有机化学反应过程中都有应用<sup>[2]</sup>, 同时  $BF_3$  是制备卤化硼、元素硼、硼烷、硼氢化钠等的主要原料, 对  $BF_3$  理论和实验研究一直较多<sup>[3]</sup>.  $NF_3$  气体在高压化学激光、电子工业以及太阳能光电产业等方面具有非常广泛的应用, 同时  $NF_3$  具有在等离子条件下释放氟的能力, 是一种热力学稳定的氧化剂<sup>[4]</sup>; 随着科技的飞速发展, 对  $NF_3$  理论和实验的研究受到人们高度的重视<sup>[5,6]</sup>. 研究  $BF$ ,  $BF_2$ ,  $NF$ ,  $NF_2$  分子的结构与性质是得到  $BF_3$ ,  $NF_3$  分子势能函数与相关动力学参数的基础. 1972 年 Colin 等<sup>[7]</sup> 用从头计算的多组态自洽场理论 (MC-SCF) 研究了  $BF_2$ ,  $NF_2$  的结构和原子化能, 1981 年 Kurtz 小组<sup>[8]</sup> 用相对论 Hartree Fock (RHF) 理论研究了  $BF$  的基态分子结构, 1993 年 Papakondylis 等<sup>[9]</sup> 研究了  $NF_2$  的分子结构, 1999 年 Charles 等<sup>[3]</sup> 用 B3LYP/6-311 + G (2df) 方法研究了  $BF$ ,  $BF_2$ ,  $BF^+$ ,

$BF_2^+$  的结构、谐振频率、电离能和原子化能, 2003 年彭谦等<sup>[10]</sup> 用密度泛函方法计算了  $BF$  的电子结构与光谱数据, 2005 年谢安东、朱正和等<sup>[2]</sup> 利用 SAC/SAC 方法, 对  $BF$  分子的势能函数进行了研究. 2008 年 Jiri Czernek 等<sup>[11]</sup> 研究了  $NF_2$  的分子结构和离解能. 尽管还有对  $BF$ ,  $BF_2$ ,  $NF$ ,  $NF_2$  基态结构的实验与理论研究结果<sup>[12-22]</sup>, 但均未涉及  $BF_2$ ,  $NF_2$  力常数和势能函数的研究, 用 QCISD 方法对  $BF_2$ ,  $NF_2$  分子基态势能函数的研究, 未见报道.

本文基于 Gaussian03 计算软件利用 QCISD 方法, 分别选用 D95 (df, pd) 和 D95 + (df, pd) 基组对  $BF_2$ ,  $NF_2$  分子基态的平衡几何、谐振频率、力常数等进行了计算, 并在此基础上推导出了  $BF_2$ ,  $NF_2$  分子的多体展式势能函数, 同时根据势能函数讨论了势能面的静态特征.

## 2. 理论计算与结果讨论

### 2.1. $XF_2$ ( $X = B, N$ ) 分子基态的平衡结构、振动频率与力常数

基于 Gaussian03 计算软件利用 QCISD 方法, 选

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60977063)、河南省创新型科技人才队伍建设工程 (批准号: 084100510011)、河南省高等学校杰出科研人才创新工程 (批准号: 2006KYCX002) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yf-liu@henannu.edu.cn

常用基组分别对  $\text{BF}_2, \text{NF}_2$  分子进行结构优化, 得到其键长  $R_{\text{F-X}}$ 、键角  $\alpha$ 、离解能  $D_e$  见表 1. 同时得到它们的基态构型都为  $C_{2v}$ , 电子态分别为  $X^2A_1$  [3,7,21] 和  $X^2B_1$  [7,9,11], 与文献一致.

表 1  $\text{XF}_2$  ( $X = \text{B, N}$ ) 基态几何优化计算结果

分子(基态)	方法	$R_{\text{F-X}}/\text{nm}$	$\alpha/(\text{°})$	$D_e(\text{FX-F})/\text{eV}$
$\text{BF}_2(X^2A_1)$	D95(df, pd)	0.13138	122.928	3.9374
	D95+(df, pd)	0.13117	122.592	3.9373
	6-311+g(df, pd)	0.13055	120.896	4.3026
	6-311++g(df, pd)	0.13105	121.982	4.2909
	cc-pvdz	0.13275	121.003	3.7002
	理论计算[3]	0.1308	121.5	—
	实验结果[7]	0.13119	122.9	—
$\text{NF}_2(X^2B_1)$	D95(df, pd)	0.13538	103.009	4.7747
	D95+(df, pd)	0.13532	103.35	4.7351
	6-311+g(df, pd)	0.13345	103.519	3.2995
	6-311++g(df, pd)	0.13348	103.542	4.6005
	cc-pvdz	0.13561	103.261	3.1043
	理论计算[11]	0.1345	103.3	—
	实验结果[19]	0.13528	103.3	—

表 1 中不同基组计算得到的键长  $R_{\text{X-F}}$ 、键角  $\alpha$  与实验结果比较, 可以看出  $\text{BF}_2$  分子采用 D95(df, pd) 基组和  $\text{NF}_2$  分子采用 D95+(df, pd) 基组得到的结果最接近实验值. 分别使用这两个基组对  $\text{BF}_2, \text{NF}_2$  分子基态进一步计算, 得到振动频率  $\nu$  (对称伸缩振动频率  $\nu_1(\alpha_1)$ 、弯曲振动频率  $\nu_2(\alpha_1)$ 、反对称伸缩振动频率  $\nu_3(b_1)$ ) 和力常数  $f$  见表 2.

表 2  $\text{XF}_2$  ( $X = \text{B, N}$ ) 的平衡结构与谐振频率

参数	$\text{BF}_2(C_{2v}, X^2A_1)$	$\text{NF}_2(C_{2v}, X^2B_1)$
$R_{\text{X-F}}, R_{\text{F-X}}/\text{nm}$	0.13138	0.13532
$\alpha/(\text{°})$	122.928	103.35
$D_e(\text{FX-F})/\text{eV}$	3.9374	4.7351
$\nu_1(\alpha_1)/\text{cm}^{-1}$	531.3993	583.6755
$\nu_2(\alpha_1)/\text{cm}^{-1}$	1185.5934	1015.1432
$\nu_3(b_1)/\text{cm}^{-1}$	1456.7413	1116.3247
$f_{11} f_{22}/\text{a. u.}$	0.47972	0.34695
$f_{12} f_{21}/\text{a. u.}$	0.05730	0.06870
$f_{aa}(\alpha)/\text{a. u.}$	0.03770	0.04792
$f_{1\alpha} f_{2\alpha}/\text{a. u.}$	0.26650	0.47599

## 2.2. $\text{XF}_2$ ( $X = \text{B, N}$ ) 分子基态的多体项展式势能函数

根据原子分子反应静力学原理 [13], 推导出  $\text{BF}_2$

( $X^2A_1$ )、 $\text{NF}_2$  ( $X^2B_1$ ) 可能的离解极限分别为

$$\text{BF}_2(X^2A_1) \rightarrow \begin{cases} \text{B}(^2P_u) + \text{F}_2(X^1\Sigma_g^+), \\ \text{BF}(X^1\Sigma^+) + \text{F}(^2P_u), \\ \text{B}(^2P_u) + \text{F}(^2P_u) + \text{F}(^2P_u). \end{cases} \quad (1)$$

$$\text{NF}_2(X^2B_1) \rightarrow \begin{cases} \text{N}(^4S_u) + \text{F}_2(X^1\Sigma_g^+), \\ \text{NF}(X^3\Sigma^-) + \text{F}(^2P_u), \\ \text{N}(^4S_u) + \text{F}(^2P_u) + \text{F}(^2P_u). \end{cases} \quad (2)$$

对于基态  $\text{XF}_2$  ( $X = \text{B, N}$ ) 分子, 以  $R_1, R_2, R_3$  分别表示  $\text{X-F}, \text{F-X}, \text{F-F}$  的间距, 选择基态原子能量为零, 则满足上述离解极限的多体项展式为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{XF}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{FX}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{FF}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{XF}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (3)$$

其中  $R_1 = R_2 = R_{\text{XF}}, R_3 = R_{\text{FF}}, V_{\text{XF}}^{(2)}(R_1), V_{\text{FX}}^{(2)}(R_2), V_{\text{FF}}^{(2)}(R_3)$  分别为两体项  $\text{BF}(X^1\Sigma^+)$  或  $\text{NF}(X^3\Sigma^-), \text{F}_2(X^1\Sigma^+)$  的势能函数,  $V_{\text{XF}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  为三体项  $\text{BF}_2(X^2A_1), \text{NF}_2(X^2B_1)$  的势能函数, 两体项与三体项势能函数的计算结果如下:

### 2.2.1. 两体项 BF, NF 的势能函数

为了得到基态  $\text{XF}_2$  ( $X = \text{B, N}$ ) 分子的多体项展式势能函数, 本文对双原子分子采用 Murrell-Sorbie 势能函数形式:

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (4)$$

其中  $D_e$  为双原子分子的离解能,  $\rho = R - R_e$ , 而  $R, R_e$  分别为双原子分子的核间距和平衡核间距,  $a_1, a_2, a_3$  为拟合参数.

分别采用 QCISD, CCSD, B3LYP, B3P86 等方法, 选常用基组 D95+(df, pd), D95+(2df, pd), 6-311++g(df, pd), 6-311++g(2df, pd), 6-311++g(3df, 2pd), 6-311++g(3df, 3pd) 等对  $\text{BF}(X^1\Sigma^+), \text{NF}(X^3\Sigma^-)$  分子进行几何优化和频率计算. 通过与文献值、实验值的对比, 发现对  $\text{BF}(X^1\Sigma^+)$  用 CCSD/6-311++g(3df, 3pd) 方法计算得到的结果最优, 对  $\text{NF}(X^3\Sigma^-)$  用 B3LYP/6-311++g(df, pd) 方法计算得到的结果最优. 在此基础上分别对  $\text{BF}(X^1\Sigma^+), \text{NF}(X^3\Sigma^-)$  进行单点能扫描, 进一步将扫描结果拟合为 Murrell-Sorbie 势能函数.  $\text{BF}(X^1\Sigma^+), \text{NF}(X^3\Sigma^-), \text{F}_2(X^1\Sigma^+)$  基态的 Murrell-Sorbie 势能函数的各项参数见表 3. 由表 3 可以看出拟合得到的  $\text{BF}(X^1\Sigma^+), \text{NF}(X^3\Sigma^-)$  基态的 Murrell-Sorbie 势能函数的各项参数与实验值相比达到了较高的精度.

表 3 BF( $X^1\Sigma^+$ ), NF( $X^3\Sigma^-$ ), F<sub>2</sub>( $X^1\Sigma^+$ ) 的 Murrell-Sorbie 势能函数参数

分子(基态)	方法	$R/\text{nm}$	$D/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$
BF( $X^1\Sigma^+$ )	CCSD	0.12628	7.623	30.57	132.73	2750.
	实验值 <sup>[13]</sup>	0.12626	7.6	32.00	193.00	2926.0
	文献值 <sup>[2]</sup>	0.12720	7.72	33.08	202.11	3107.1
NF( $X^3\Sigma^-$ )	B3LYP	0.13174	3.543	45.55	462.6	288.2
	实验值 <sup>[13]</sup>	0.13170	3.570	48.95	657.1	5197
	文献值 <sup>[20]</sup>	0.13079	4.47	48.25	626.2	5104
F <sub>2</sub> ( $X^1\Sigma^+$ )	文献值 <sup>[22]</sup>	0.14119	1.708	63.44	115.4	1038

图 1 和图 2 分别表示出了 BF( $X^1\Sigma^+$ ), NF( $X^3\Sigma^-$ ) 分子基态的势能曲线. 其中, 实线为拟合得到的 Murrell-Sorbie 势能函数曲线, 圆圈线为单点能扫描曲线. 图 1, 图 2 中, 拟合函数曲线与单点能扫描曲线比较, 相应位置处的点、线之间符合得较好, 说明拟合得到的 Murrell-Sorbie 势能函数能够正

确地反映 BF( $X^1\Sigma^+$ ), NF( $X^3\Sigma^-$ ) 分子基态. 由 Murrell-Sorbie 势能函数与力常数的关系以及力常数与光谱数据的关系, 可以分别得到 BF( $X^1\Sigma^+$ ), NF( $X^3\Sigma^-$ ), F<sub>2</sub>( $X^1\Sigma^+$ ) 的光谱数据, 结果见表 4. 由表 4 可知, 计算得到的 BF( $X^1\Sigma^+$ ), NF( $X^3\Sigma^-$ ) 的光谱数据与实验值相比达到了较高的精度.

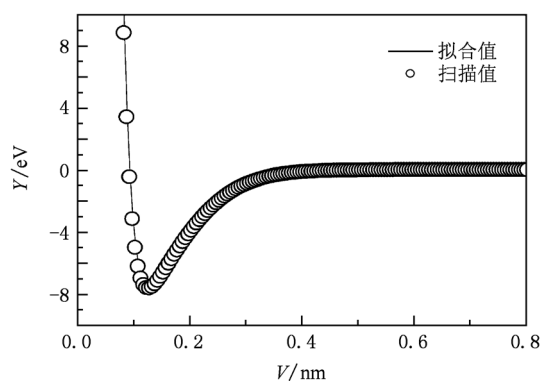


图 1 BF 基态的势能曲线

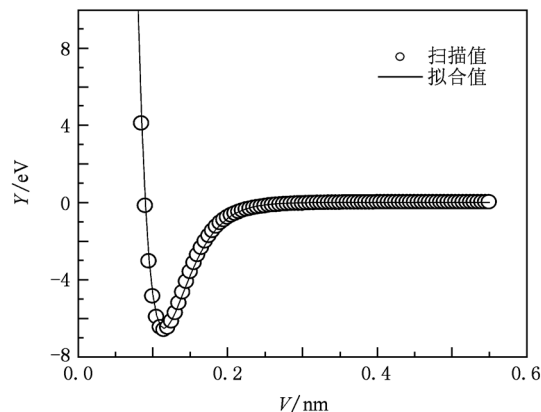


图 2 NF 基态的势能曲线

表 4 BF( $X^1\Sigma^+$ ), NF( $X^3\Sigma^-$ ), F<sub>2</sub>( $X^1\Sigma^+$ ) 的光谱常数

分子(基态)	方法	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e X_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$
BF( $X^1\Sigma^+$ )	CCSD	1447.6	11.42	1.4957	0.0197
	实验值 <sup>[13]</sup>	1402.1	11.84	1.5072	0.0198
	文献值 <sup>[2]</sup>	1224.3	10.54	1.4948	0.0187
NF( $X^3\Sigma^-$ )	B3LYP	1156.2	9.70	1.2046	0.0149
	实验值 <sup>[13]</sup>	1141.4	8.99	1.2056	0.01492
	文献值 <sup>[20]</sup>	1184	8.50	1.2225	0.01405
F <sub>2</sub> ( $X^1\Sigma^+$ )	文献值 <sup>[22]</sup>	916.64	11.23	0.8902	0.0138

### 2.2.2. 三体项 BF<sub>2</sub>, NF<sub>2</sub> 的势能函数

三体项 BF<sub>2</sub>( $X^2A_1$ ), NF<sub>2</sub>( $X^2B_1$ ) 的势能函数, 采用文献[22—25]中的形式:

$$V_{\text{XF}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (5)$$

其中,  $P$  为对称内坐标  $S_i$  的多体项,  $T$  为量程函数, 它们的形式为

$$P = C_0 + C_1 S_1 + C_2 S_2^2 + C_3 S_3 + C_4 S_3^2 + C_5 S_1 S_3 + C_6 S_1^2, \quad (6)$$

$$T = [1 - \tanh(\lambda_1 S_1/2)][1 - \tanh(\lambda_3 S_3/2)]. \quad (7)$$

基态  $\text{BF}_2 (X^2A_1)$ ,  $\text{NF}_2 (X^2B_1)$  的平衡构型都为  $C_{2v}$  对称结构, 为了方便研究其势能函数, 根据势能面的结构特征, 采用优化内坐标. 取  $\text{XF}_2 (X = \text{B}, \text{N})$  的两个平衡键长为参考结构, 计算中所使用的内坐标  $\rho_i$  经以下变换成为优化内坐标  $S_i$ :

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}, \quad (8)$$

式中  $\rho_i = R_i - R_i^0 (i = 1, 2, 3)$ , 其中  $S_2$  对  $R_1$  和  $R_2$  的交换是反对称的, 为了满足这一物理意义,  $S_2$  只能含偶次项.

由以上可知, 要得到三体项  $\text{BF}_2 (X^2A_1)$ ,  $\text{NF}_2 (X^2B_1)$  的势能函数  $V_{\text{XF}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  就必需确定 7 个线性系数 ( $C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$ ) 和两个非线性系数  $\lambda_1, \lambda_2$ . 对势能面进行非线性优化, 可以确定出两个非线性系数  $\lambda_1, \lambda_2$ , 根据表 2 列出的  $\text{BF}_2 (X^2A_1)$ ,  $\text{NF}_2 (X^2B_1)$  的平衡结构常数、离解能及力常数可以确定出(6)式中的 7 个线性系数 ( $C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$ ). 结果见表 5.

表 5  $\text{BF}_2 (X^2A_1)$ ,  $\text{NF}_2 (X^2B_1)$  的解析势能函数的三体项参数

参数	$\text{BF}_2 (X^2A_1)$	$\text{NF}_2 (X^2B_1)$
$C_0$	11.324	-4.1921
$C_1$	1.4772	-3.4990
$C_2$	3.8375	-2.2616
$C_3$	6.2106	-3.6032
$C_4$	18.0350	7.7917
$C_5$	-29.109	-16.230
$C_6$	25.116	8.1343
$\lambda_1$	0.8	0.8
$\lambda_2$	1.2	1.2

根据基态  $\text{XF}_2 (X = \text{B}, \text{N})$  分子的多体项展式势能函数, 进一步可绘制出其等值势能图, 如图 3—8 所示. 图像清晰地反映了  $\text{XF}_2 (X = \text{B}, \text{N})$  分子基态的平衡结构特征.

图 3 是根据  $\text{BF}_2 (X^2A_1)$  的解析势能函数, 在固定  $\angle \text{FBF} = 122.928^\circ$  的情况下, 得到 F—B 键对称伸缩振动的等值势能图. 图中很好地反映了  $\text{BF}_2$  分子基态的离解能及平衡结构特征. 在平衡点  $R_{\text{BF}} = R_{\text{FB}}$

$= 0.131 \text{ nm}$  位置处有一势阱出现, 阱深约为  $3.9374 \text{ eV}$ , 由此说明在该处形成稳定的  $\text{BF}_2$  分子, 这与结构优化结果及得到的离解能计算结果相符. 在  $\text{BF} + \text{F} \rightarrow \text{BF}_2$  两个等价的通道上存在两个对称的鞍点, 位于  $(0.14789, 0.24263)$  和  $(0.24263, 0.14789)$  处, 活化能大约为  $30.875 \text{ kJ/mol}$ , 并且在  $R_{\text{BF}} = R_{\text{FB}} = 0.227 \text{ nm}$  位置处有一势垒, 势垒高度约为  $0.7 \text{ eV}$ , 说明反应只能通过两个等价的通道越过势垒才能进行.

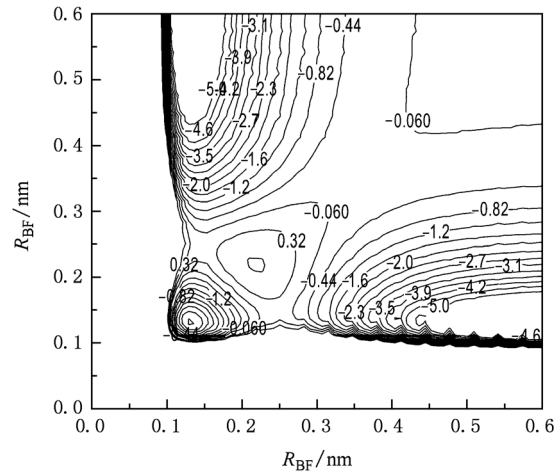


图 3  $\text{BF}_2$  分子基态的伸缩振动势能图 (等值线的间隔为  $0.38 \text{ eV}$ )

图 4 和图 5 分别为 F 原子绕 B—F 键与 B 原子绕 F—F 键旋转时形成的等值势能图, 它们都能表明在  $R_{\text{BF}} = 0.227 \text{ nm}$ ,  $\angle \text{FBF} = 122.928^\circ$  处,  $\text{BF}_2$  分子的离解能最低, 约为  $3.9374 \text{ eV}$ . 由此可以说明在该处形成稳定的  $\text{BF}_2$  分子, 与结构优化结果及得到的离解能计算结果相符.

图 6 是根据  $\text{NF}_2 (X^2B_1)$  的解析势能函数, 在固定  $\angle \text{FNF} = 103.35^\circ$  的情况下, 得到 F—N 键对称伸缩振动的等值势能图, 很好地反映了  $\text{NF}_2$  分子基态的离解能及平衡结构特征. 由图 6 可知,  $\text{NF}_2$  分子基态的平衡结构  $R_{\text{N-F}} = R_{\text{F-N}} = 0.135 \text{ nm}$  位置处有一势阱出现, 阱深约为  $4.7351 \text{ eV}$ , 由此可以说明在该处形成稳定的  $\text{NF}_2$  分子, 准确再现了分子基态的  $C_{2v}$  结构, 这与结构优化结果及得到的离解能计算结果相符, 并且在  $\text{NF} + \text{F} \rightarrow \text{NF}_2$  反应中不存在鞍点, 该反应为无阈能反应.

图 7 是 F 原子绕 N—F 键旋转时形成的等值势能图, 即固定 N—F 键在 X 轴上, 以 N—F 键的中点为原点建立坐标系. 由该图可以看出, 当 F 原子旋

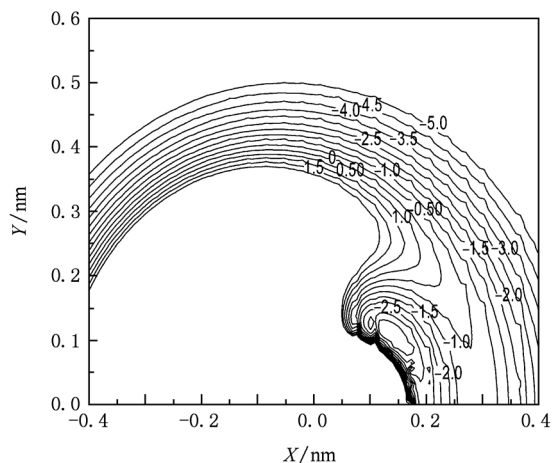


图4 F原子绕B—F键旋转时的等值势能图(等值线的间隔为0.5 eV)

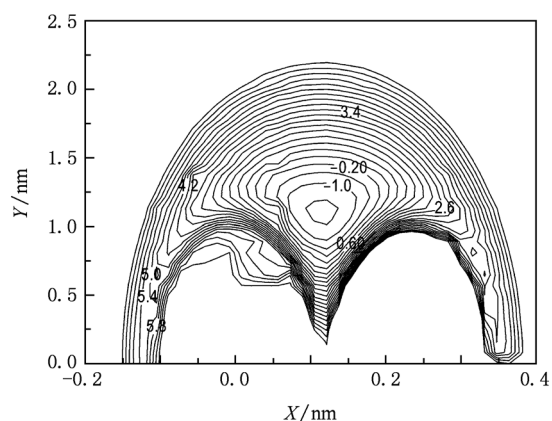


图5 B原子绕F—F键旋转时的等值势能图(等值线的间隔为0.4 eV)

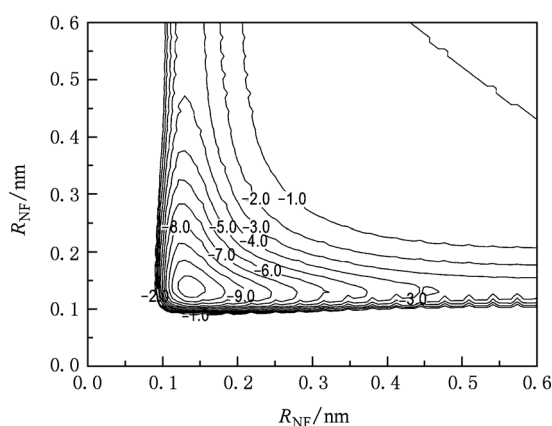


图6  $\text{NF}_2$ 分子基态的伸缩振动势能图(等值线的间隔为1 eV)

转到距离N原子约0.135 nm处且 $\angle \text{FNF} = 103.35^\circ$ 时, $\text{NF}_2$ 分子的离解能最低,约为4.7351 eV.

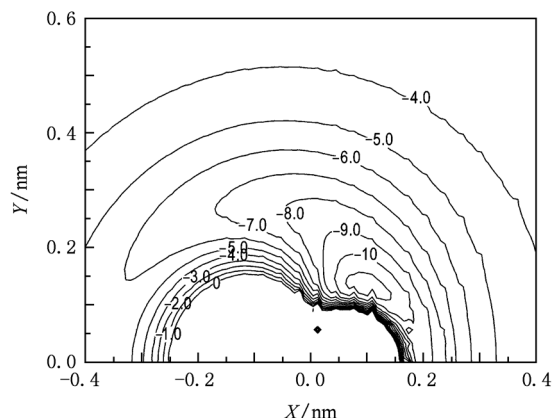


图7 F原子绕N—F键旋转时的等值势能图(等值线的间隔为1 eV)

图8是N原子绕F—F键旋转时形成的等值势能图,即固定F—F键在X轴上,以F—F键的中点为原点建立坐标系.该图反映了当N原子旋转到(0.000 nm,0.135 nm)位置时, $\text{NF}_2$ 分子的能量最低,约为4.7351 eV.由此可以说明在该处形成稳定的 $\text{NF}_2$ 分子,准确地再现了 $\text{NF}_2$ 分子基态的 $C_{2v}$ 结构,这与结构优化结果及得到的离解能计算结果相符.

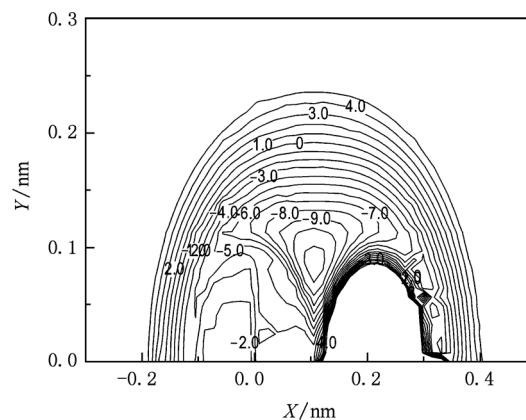


图8 N原子绕F—F键旋转时的等值势能图(等值线的间隔为1 eV)

$\text{BF}_2$ 和 $\text{NF}_2$ 分子都是 $C_{2v}$ 结构且键长、键角相差无几,但其形成分子的机理完全不同, $\text{BF} + \text{F} \rightarrow \text{BF}_2$ 反应为越过势垒才能进行的有阈能反应, $\text{NF} + \text{F} \rightarrow \text{NF}_2$ 为容易进行的无阈能反应.

### 3. 结 论

基于 Gaussian03 计算软件利用 QCISD 方法,分

别选用不同的基组对  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) 分子基态的平衡几何、谐振频率、力常数等进行了计算, 进一步计算得到了  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) 分子基态的离解能, 并在此基础上推导出了  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) 分子基态的多体展式势能函数, 同时根据势能函数绘制了  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) 分子基态的等值势能图进而讨论了势能面的静态特征.  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) 分子基态都为  $C_{2v}$  结构,  $BF_2$  分子的基电子态为  $X^2A_1$ , 平衡核间距为 0.13138 nm, 键角为 122.928°,  $NF_2$  分子的基电子态为  $X^2B_1$ ,

平衡核间距为 0.13532 nm, 键角为 103.35°. 根据势能函数绘制的  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) 分子基态的 3 种等值势能图从不同角度验证了该势能面符合三原子分子的几何构型, 清晰准确地再现了  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) 分子基态的结构特征. 同时等值势能图还反映出  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) 形成分子的机理完全不同. 这些不但为研究  $XF + F$  ( $X = B, N$ ) 体系的分子反应动力学提供了理论依据, 同时也为  $XF_3$  ( $X = B, N$ ) 的理论和实验研究奠定了理论基础.

- [1] Yu H T, Huang X R, Chi Y J 2001 *Acta Chim. Sin.* **59** 1055 (in Chinese) [于海涛、黄旭日、池玉娟 2001 化学学报 **59** 1055]
- [2] Xie A D, Zhu Z H 2005 *Acta Chim. Sin.* **63** 2126 (in Chinese) [谢安东、朱正和 2005 化学学报 **63** 2126]
- [3] Charles W, Bauschlicher Jr, Alessandra Ricca 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 313
- [4] Peng L P, Wang S B 2007 *Chem. Ind. Engng.* **24** 86 (in Chinese) [彭立培、王少波 2007 化学工业与工程 **24** 86]
- [5] Zhang H B, Wei G H, Zhou S R 2001 *J. Chin. Mass Sp. Soc.* **22** 51 (in Chinese) [张洪彬、韦桂欢、周升如 2001 质谱学报 **22** 51]
- [6] Du W H 2009 *Low Temp. Spec. Gas.* **27** 14 (in Chinese) [杜伟华 2009 低温与特气 **27** 14]
- [7] Colin T, Douglas A B 1972 *Chem. Phys. Lett.* **16** 573
- [8] Kurtz H A, Jordan K D 1981 *Chem. Phys. Lett.* **81** 104
- [9] Papakondylis A, Mavridis A 1993 *Chem. Phys. Lett.* **216** 167
- [10] Peng Q, Zhai G H, Wang Y B 2003 *Acta Chim. Sin.* **61** 1375 (in Chinese) [彭谦、翟高红、王育彬 2003 化学学报 **61** 1375]
- [11] Jiri Czernek, Oldrich Zivny 2008 *Chem. Phys. Lett.* **457** 54
- [12] Moeller M B, Stuart J 1973 *Chem. Phys. Lett.* **19** 78
- [13] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy Function* (Bering: Science Press) p102 (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) 第 102 页]
- [14] Huber, K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectrum and Molecular Structure* (Vol. 4) (New York: van Nostrand Reinhold Company) 250
- [15] Yu H T, Huang X R, Chi Y J 2002 *Chim J Chin. Univ.* **23** 888 (in Chinese) [于海涛、黄旭日、池玉娟 2002 高等化学学报 **23** 888]
- [16] Muller H S P, Loblein K 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **251** 185
- [17] Karthikeyan B, Bagare S P, Rajamanickam N, Raja V 2009 *Astropart. Phys.* **31** 6
- [18] Rode M F, Sadlej J 2002 *Chem. Phys. Lett.* **358** 237
- [19] Brown R D, Burden F R, Godfrey P D 1974 *J. Mol. Spectrosc.* **52** 301
- [20] Liu Y C, Jiang G, Zhu Z H 2003 *Acta Phys. Chim. Sin.* **19** 858 (in Chinese) [刘幼成、蒋刚、朱正和 2003 物理化学学报 **19** 858]
- [21] Yoshimine M, McLean A D M 1967 *Int. J. Quantum Chem.* **1** 313
- [22] Jiang L J, Liu Y F, Liu Z Z, Hang X Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 201 (in Chinese) [蒋丽娟、刘玉芳、刘振中、韩晓琴 2009 物理学报 **58** 201]
- [23] Shi D H, Zhang J P, Sun J F, Liu Y F, Zhu Z L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5329 (in Chinese) [施德恒、张金平、孙金峰、刘玉芳、朱遵略 2009 物理学报 **58** 5329]
- [24] Zhang J P, Shi D H, Sun J F 2008 *J. Atom. Mol. Phys.* **25** 1404 (in Chinese) [张金平、施德恒、孙金峰 2008 原子与分子物理学报 **25** 1404]
- [25] Han X Q, Jiang L J, Liu Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1000 (in Chinese) [韩晓琴、蒋丽娟、刘玉芳 2010 物理学报 **59** 1000]

## Structure and potential energy function of $XF_2$ ( $X = B, N$ ) molecular ground state<sup>\*</sup>

Xiao Xia-Jie<sup>1)2)</sup> Han Xiao-Qin<sup>3)</sup> Liu Yu-Fang<sup>1)†</sup>

1) (*Collegel of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xixiang 453007 China*)

2) (*Henan Quality Polytechnics, Pingdingshan 467000 China*)

3) (*Department of Physics and Information Engineering, Shangqiu Normal College, Shangqiu 476000 China*)

(Received 9 August 2010; revised manuscript received 10 September 2010)

### Abstract

Based on the Gaussian03 calculation software, QCISD method is used to optimize the possible ground-state structures of  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) molecules with the different basis sets. On this basis, the resonant frequencies and force constants are calculated with the D95 (df, pd) and D95 + (df, pd) basis sets respectively. The potential energy functions of  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) are derived from the many-body expansion theory. At the same time, according to the potential energy functions, three equivalent potential energy diagrams for the  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) ground states are drawn. The potential energy surface is verified to be consistent with the three atomic molecular geometry. The structures and the features of  $XF_2$  ( $X = B, N$ ) can correctly reappear on the potential surface.

**Keywords:**  $BF_2$ ,  $NF_2$ , structure, potential energy function

**PACS:** 31.50.Bc, 33.15.-e, 33.15.Fm

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60977063), the Innovation Scientists and Technicians Troop Construction Projects of Henan Province, China (Grant No. 084100510011), and the Innovation Talents Program of Institution of Higher Education of Henan Province, China (Grant No. 2006KYCX002).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: yf-liu@henannu.edu.cn