

YH, YD, YT 分子基态的结构与势能函数*

许永强[†] 彭伟成 武华

(赣南师范学院物理与电子信息学院, 赣州 341000)

(2011年4月12日收到; 2011年5月6日收到修改稿)

在 Y 的有效核势近似下, 对 H 分别选 6-311++G(3df,2pd), AUG-cc-PVTZ, AUG-cc-PVQZ 基组, 应用密度泛函理论的 B3LYP 方法, 优化计算了 YH(D,T) 分子基态的能量, 平衡结构, 和谐振频率. 根据原子分子反应静力学原理, 导出了 YH(D,T) 分子基态的合理离解极限. 通过优化计算结果和已有的实验和理论数据对比, 得出 LANL2TZ/AUG-cc-PVQZ 混合基组为对体系进行计算的最优基组. 基于此, 在 B3LYP/LANL2TZ/AUG-cc-PVQZ 水平对 YH(D,T) 分子基态的势能面进行了单点能扫描. 并采用最小二乘法拟合得到了相应的 Murrell-Sorbie 势能函数. 计算出了这些分子的力常数 (f_2, f_3, f_4) 和光谱常数 ($B_e, \alpha_e, \omega_e, \omega_e \chi_e, D_e$). 结果与已有的实验数据符合得很好.

关键词: YH, YD, YT 分子基态, 分子结构, 势能函数, 光谱常数

PACS: 31.50.Bc, 33.15.Fm, 33.15.Mt

1 引言

钇 (Y) 是重要的稀土元素, 也是典型的金属元素, 其在我国赣南地区储量较为丰富. 它的金属活泼性仅次于碱金属和碱土金属元素, 能形成化学稳定的氧化物、卤化物、硫化物, 可以和氢、氮、碳、磷发生反应, 易溶于盐酸、硫酸和硝酸中. Y 的外层电子组态是 $4d^1 5s^2$, d 轨道较活跃, 故其有较大的利用价值钇氢薄膜可以用作光控制开关材料而在现代工艺中有许多重要应用^[1]. 由于 Y 的金属活泼性和其作为稀土元素的战略地位, 对钇的化合物的物理和化学性质的研究一直是一个较为热门的课题, YH 作为最简单的钇化合物, 近年来, 有不少关于 YH 的研究结果报道.

实验方面, 在 1976 年, Bernard 和 Bacis^[2] 观察到 YH 和 YD 的电子光谱, 紧接着在 1977 年, 又报道了对 YH 和 YD 的转动分析情况^[3]. 基于早期对 ScH 分子的一些从头算结果, 他们认为 YH 分子的基态为 $X^3\Delta$. 1994 年和 1995 年, Ram 和 Bernath^[4,5] 采用傅里叶变换分光仪, 在 690 nm—3 μm 谱区获得了 YH 和 YD 分子的高分辨率傅里叶变换发射谱, 并记录了 YH 分子的 $C^1\Sigma^+—X^1\Sigma^+$, $d0^+(^3\Sigma^-)—x^1\Sigma^+$, $e^3\Phi—a^3\Delta$ 和 YD 分子

的 $C^1\Sigma^+—x^1\Sigma^+$, $e^3\Phi—a^3\Delta$ 谱带, 同时对谱带进行了转动分析, 得到了两分子基态 ($X^1\Sigma^+$) 的部分光谱常数. 2002 年, Jakubek 等^[6] 利用激光诱导荧光 (LIF) 技术, 获得了 YH 分子的一些高能态的单重和三重电子态, 并测量了各个态的寿命; 同一年, Jakubek 等^[7] 又利用斯塔克效应观测并记录了 YH 分子的高分辨率斯塔克光谱, 获得了四条谱带, 搞清了该分子光谱中的绿带情况, 再次实验确定基态是 $X^1\Sigma^+$, 还确定了基态和四个激发态的二极矩. 2002 年, Wang 等^[8] 通过激光熔融 $M(M=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La})$ 与 H_2 反应, 获得了 $\text{MH}_x (x = 1, 2, 3)$ 等产物的一系列红外光谱.

理论方面, 1979 年, Pyykkö^[9] 采用 DF0CC (dirac-fock one-centre calculations) 方法首先研究了 YH 分子的键长和力常数, 与当时已有实验值符合得较好. 1987 年, Langhoff 等^[10] 在相对论有效原子实势 (RECP) 近似下, 对该分子的四个低电子态进行了 SCF/SDCI/CPF 计算 (计算没有考虑自旋 - 轨道相互作用), 得到了离解能, 平衡键长等光谱常数 (D_e, R_e, μ_e), 并且认为基态应该是 $X^1\Sigma^+$. 1989 年, Balasubramanian 和 Wang^[11] 进行 CASSCF/SOCI/RCI 计算 (计算考虑了体系的电子相关和自旋 - 轨道相互作用的影响), 得到

* 江西省教育厅科技计划项目 (批准号: GJJ10240) 资助的课题.

[†] E-mail: qiangyongxu@163.com

了 YH 分子的 29 个电子态的势能曲线和光谱常数 (R_e, ω_e, T_e), 他们也认为基态应该是 $X^1\Sigma^+$. 1990 年, Balasubramanian^[12] 在 RECP 近似下, 运用 CAS-MCSCF 方法, 研究了第二排过渡金属氢化物 (YH-CdH) 的基态和低激发态, 确定了基态和低激发态的光谱常数 ($R_e, \mu_e, D_e, \omega_e, T_e$). 2002 年, Wang 等^[8] 应用 DFT 和 MP2 方法, 对 YH, YH₂ 分子进行了理论计算, 得到了基态和部分激发态的少量光谱常数 (R_e, ω_e, T_e). 2004 年, 蒋刚等^[13,14] 用相对论有效原子实势 (RECP) 和密度泛函的 B3LYP 方法研究了 YH 的势能函数和光谱常数 ($B_e, \alpha_e, \omega_e, \omega_e\chi_e, D_e$).

综合以上的实验和理论结果可知, 已有的实验结果主要报道了 YH 和 YD 分子基态的部分光谱数据, 但没有涉及 YT 分子的情况而从已有的理论计算来看, 已有文献对 YH 分子基态的平衡键长 R_e 和谐性频率 ω_e 报道较多, 但对其他光谱常数的研究较少, 且部分光谱数据偏离实验值较大, 同时也未进行同位素计算和报道研究对象的分析势能函数而分子势能函数是研究原子分子碰撞和分子反应动力学的基础, 也是研究分子稳定性的依据. 它在辐射化学、激光化学等方面有广泛应用. 近年来, 分子的分析势能函数的研究已经相当丰富, 有不少关于这方面的研究报道^[15-17]. 鉴于以上原因, 我们选择 YH(D,T) 分子作为研究对象, 对其分析势能函数和光谱常数进行深入的理论研究.

本文首先根据原子分子反应静力学原理和群论规则^[18,19], 确定了 YH(D,T) 分子基态的正确离解极限. 然后在 Gaussian03 程序包中应用

密度泛函的 B3LYP 方法, 在 Y 的有效核势近似下, 对 H 采用 6-311++G(3df,2pd), AUG-cc-PVTZ, AUG-cc-PVQZ 基组, 比较计算了 YH(D,T) 分子基态的平衡几何结构. 进而使用密度泛函的 B3LYP 方法和优选出来的 LANL2TZ/AUG-cc-PVQZ 混合基组对 YH(D,T) 分子基态进行了单点能扫描, 最后用最小二乘法拟合出其基态的 Murrell-Sorbie 势能函数, 并在此基础上推导了其光谱常数, 并与已有的理论和实验数据进行了比较. 结果表明, 本文计算值与实验值符合的非常好.

2 YH(D,T) 分子基态的离解极限

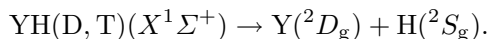
由文献 [4—12] 和优化计算知, YH(D,T) 分子基态为 $X^1\Sigma^+$. 分子势能函数对应一定的电子状态, 为了准确表达对应电子状态的势能函数, 必须确定正确的离解极限根据原子分子反应静力学中的分离原子法^[18], 能确定可能的电子状态和离解极限 Y 和 H 的基态电子状态分别为 2D_g 和 2S_g , 均属于 $SU(n)$ 群, 生成的 YH 分子属于 $C_{\infty v}$ 群 $SU(n)$ 群的不可约表示可以分解为 $C_{\infty v}$ 群的不可约表示的直和, 通过直积和约化可得 $C_{\infty v}$ 群的不可约表示, 即所形成分子的可能电子状态. $Y(^2D_g)$ 和 $H(^2S_g)$ 分别分解为 $C_{\infty v}$ 群的不可约表示的直和即为 $^2D_g = ^2\Sigma^+ \oplus ^2\Pi \oplus ^2\Delta$ 和 $^2S_g = ^2\Sigma^+$. 通过直积和约化可以得到 YH 分子可能电子状态, 结果为

$$^2\Sigma^+ \otimes (^2\Sigma^+ \oplus ^2\Pi \oplus ^2\Delta) = ^{1,3}\Sigma^+ \oplus ^{1,3}\Pi \oplus ^{1,3}\Delta.$$

表 1 改进前与改进后的 LANL2DZ 价基集合 P 轨道函数部分

改进前				改进后				
P	3	1.00	0.000000000000	P	3	1.00	0.000000000000	
			0.3884000000D+01					-0.8206010451D-01
			0.7660000000D+00				0.6756413371D+00	
		0.2890000000D+00	0.4195482230D+00			0.7660000000D+00	0.6756413371D+00	
						0.2890000000D+00	0.4195482230D+00	
P	2	1.00	0.000000000000	P	4	1.00	0.000000000000	
			0.2896000000D+00					0.3884000000D+01
			0.6290000000D-01				0.2507810000D-01	
			0.1068692529D+01			0.7660000000D+00	-0.2548121700D+00	
						0.2890000000D+00	-0.1018642900D+00	
P	1	1.00	0.000000000000	P	1	1.00	0.000000000000	
			0.2230000000D-01					0.7523223700D+00
			0.1000000000D+01			0.2230000000D-01	0.1000000000D+01	

容易看出结果中含有 YH(D,T) 分子的基态 $^1\Sigma^+$ 态, 因此从 $Y(^2D_g)$ 和 $H(^2P_g)$ 基态原子的组合可以得到 YH(D,T) 分子的基态. 由原子分子反应静力学的微观过程的可逆性原理, 则 YH(D,T) 的基电子状态的离解极限分别为



3 理论方法

Y 既是重要的稀土元素, 又是过渡金属. 对于过渡金属来说, 最外层 s 轨道之外的 p 轨道虽然没有占据电子, 但对过渡金属配合物的结构却有重大的影响. 而高斯内部的基组, 如这里我们采用的 LANL2DZ 基组, 对 p 轨道的描述未能涉及到外层未占据的 p 轨道, 所以在研究与过渡金属有关的性质和反应时, 对价电子基组做修改是有必

要的^[20,21]. Y 原子的基电子组态为 (Kr)4d¹5s², 所有计算都是在 Y 的有效核势近似下进行的, 中心电子数 28 个 (1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰), 价电子数 11 个 (4s²4p⁶4d¹5s²), 对 Y 分别采用 LANL2DZ, 改进的 LANL2DZ, LANL2TZ 基集合, 对 H 采用 6-311++G(3df,2pd), AUG-cc-PVTZ, AUG-cc-PVQZ 基函数. 对 YH(D,T) 分子基态进行了理论计算. 其中改进前与改进后的 LANL2DZ 价基集合 p 轨道函数部分^[20] 如表 1 所示. LANL2TZ 基集合具体情况见表 2.

对于基态双原子分子, Murrell-Sorbie 函数是一种很好的解析势能函数, 它能正确反映排斥支和吸引支, 并且有较好的长程势, 其形式为

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

表 2 LANL2TZ 基集合

价基集合			有效核势			
S	1	1.00	Y-ECP	3	28	
		1.7510000	1.0000000	f 势		
S	1	1.00	5			
		1.1430000	1.0000000	0	578.4310349	-0.0404817
S	1	1.00	1	152.7792004	-20.6194344	
		0.3581000	1.0000000	2	44.9301524	-116.7522279
S	1	1.00	2	11.4587918	-43.7975806	
		0.1058000	1.0000000	2	3.7523267	-5.4247609
S	1	1.00	s-f 势			
		0.0318000	1.0000000	4		
P	1	1.00	0	59.4715114	2.9801339	
		3.8840000	1.0000000	1	17.2173553	34.7834676
P	1	1.00	2	18.4797093	28.8453246	
		0.7660000	1.0000000	2	4.3276192	64.7642088
P	1	1.00	p-f 势			
		0.2890000	1.0000000	4		
P	1	1.00	0	45.7271005	4.9885783	
		0.0629000	1.0000000	1	49.4595886	19.6506564
P	1	1.00	2	18.9952373	194.0943181	
		0.0223000	1.0000000	2	3.6603193	43.1349769
D	2	1.00	d-f 势			
		1.5230000	0.1074843	5		
		0.5634000	0.4563954	0	62.8268435	3.0066647
D	1	1.00	1	31.8897904	25.9879250	
		0.1834000	1.0000000	2	18.3646572	85.7172897
D	1	1.00	2	7.3062400	48.7792568	
		0.0569000	1.0000000	2	2.4051635	11.4535104

式中 $\rho = r - R_e$, r 和 R_e 分别为核间距和平衡核间距, a_i ($n = 3, 4, 5, \dots$) 为拟合系数, 借助这些系数可以计算出各阶力常数 Murrell-Sorbie 势能函数的系数与各阶力常数的关系如下:

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

$$f_3 = 6D_e(a_1a_2 - a_3 - a_1^3/3), \quad (3)$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3 - 24a_4), \quad (4)$$

f_2, f_3, f_4 分别为二阶, 三阶和四阶力常数, 根据拟合得到的完整势能函数, 使用以下公式可以计算光谱参数^[19]:

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

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(\frac{f_3R_e}{3f_2} + 1 \right), \quad (6)$$

$$\omega_e\chi_e = \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_4R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e\alpha_e}{6B_e^2} \right)^2 \right], \quad (7)$$

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2uc^2}}, \quad (8)$$

式中, B_e 和 α_e 分别为平衡转动常数和振动转动耦合常数, $\omega_e\chi_e$ 和 ω_e 分别为非谐性频率和谐性频率, u 为分子的约化质量, c 为光速.

4 结果及讨论

4.1 基组的优选

YH, YD, YT 是双原子分子, 属于 $C_{\infty v}$ 群. 本文选用 B3LYP 方法, 对 Y 采用 LANL2DZ, 改进的 LANL2DZ, LANL2TZ, 对 H 采用 6-311++G(3df,2pd), AUG-cc-PVTZ, AUG-cc-PVQZ 基组, 优化计算了 YH 分子基态的平衡几何结构, 谐性频率和能量. 所得结果如表 3 所示.

表 3 YH(D,T) 分子基态的优化计算结果与已有理论和实验值的比较

分子	方法/基组	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$E/\text{a.u.}$	
YH	B3LYP/modified LANL2DZ/6-311++G(3df,2pd)0.18887	1617.9747	-38.4565151		
	B3LYP/ modified LANL2DZ/AUG-cc-PVTZ	0.19056	1605.2291	-38.4599303	
	B3LYP/modified LANL2DZ/AUG-cc-PVQZ	0.19091	1591.2925	-38.4616682	
	B3LYP/LANL2TZ/ AUG-cc-PVQZ	0.19161	1536.8526	-38.4653894	
	B3LYP/LANL2DZ/AUG-cc-PVQZ	0.19023	1600.0828	-38.4602734	
	实验值 ^[4]	0.19228	1530.456		
	B3LYP/SDD/6-311++G(d,p) ^[13,14]	0.1919	1497.5312		
	CASSCF/SOCI/RCI/3s3p3df ^[11]	0.1865	1510		
	CPF/RECP ^[10] 0.1961 1558				
	BPW91/SDD/6-311++G(d,p) ^[8]	0.1999	1526.2		
	BPW91/SDD/6-311++G(d,p) ^[8]	0.1915	1554.4		
MP2/SDD/6-311++G(d,p) ^[8]	0.1918	1566.2			
YD	B3LYP/modified LANL2DZ/6-311++G(3df,2pd)	0.18887	1150.907	-38.4565151	
	B3LYP/modified LANL2DZ/AUG-cc-PVTZ	0.19056	1141.841	-38.4599303	
	B3LYP/modified LANL2DZ/AUG-cc-PVQZ	0.19091	1131.9275	-38.4616682	
	B3LYP/ LANL2TZ/ AUG-cc-PVQZ	0.19161	1093.203	-38.4653894	
	B3LYP/LANL2DZ/ AUG-cc-PVQZ	0.19023	1138.1802	-38.4602734	
	实验值 ^[5]	0.19204	1089.1183		
	BPW91/SDD/6-311++G(d,p) ^[8]	0.1999	1085.6		
	BPW91/SDD/6-311++G(d,p) ^[8]	0.1915	1105.7		
	MP2/SDD/6-311++G(d,p) ^[8]	0.1918	1114.1		
	YT	B3LYP/modified LANL2DZ/6-311++G(3df,2pd)	0.18887	945.6747	-38.4565151
		B3LYP/modified LANL2DZ/AUG-cc-PVTZ	0.19056	938.2251	-38.4599303
B3LYP/modified LANL2DZ/ AUG-cc-PVQZ		0.19091	930.0794	-38.4616682	
B3LYP/LANL2TZ/ AUG-cc-PVQZ		0.19161	898.2603	-38.4653894	
B3LYP/LANL2DZ/AUG-cc-PVQZ		0.19023	935.2171	-38.4602734	

从表 3 可以看出, 若对 Y 选用 Gaussian 自带的 LANL2DZ, 即使对 H 使用本文所采用的基函数数目最多的 AUG-cc-PVQZ 基组, 其计算结果与实验值也还存在一定偏差. 但若对 Y 采用改进的价基集合, 那么随着对 H 所使用基组的基函数数目的增多, 计算结果的质量有了明显的提高, 选用 LANL2TZ/ AUG-cc-PVQZ 混合基组优化计算所得的平衡核间距 R_e 和谐性频率 ω_e 比其他基组和以往的理论计算结果要更接近实验值. 因此, 下面对 YH(D,T) 分子基态进行单点能扫描时我们在 B3LYP/LANL2TZ/AUG-cc-PVQZ 水平进行.

4.2 YH(D,T) 分子基态的势能函数

几何结构优化和频率分析完成后, 我们使用 B3LYP/ LANL2TZ/AUG-cc-PVQZ 方法对 YH(D,T) 分子基态进行了单点能扫描, 扫描计算范围为 0.1—0.74 nm, 共计算了 640 个单点势能值. 扫描过程中使用的各种参数除两原子之间的距离在不断变化外, 其他参数均与结构优化时保持严格一致当得到 YH(D,T) 分子基态的一系列单点势能值之后, 用最小二乘法拟合到 Murrell-Sorbie 势能

函数. 为了能得到满意的结果, 本文拟合了 $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ 这 7 种情况, 结果发现, 对于所计算分子体系, n 值越大, 拟合结果越好. 由拟合所得数据 D_e, a_1, a_2, a_3, a_4 , 运用 (2)—(4) 式计算可得到各阶力常数 f_2, f_3, f_4 . 由于篇幅原因, 这里我们仅列出 $n = 9$ 的 Murrell-Sorbie 势能函数系数和相应力常数, 结果见表 4.

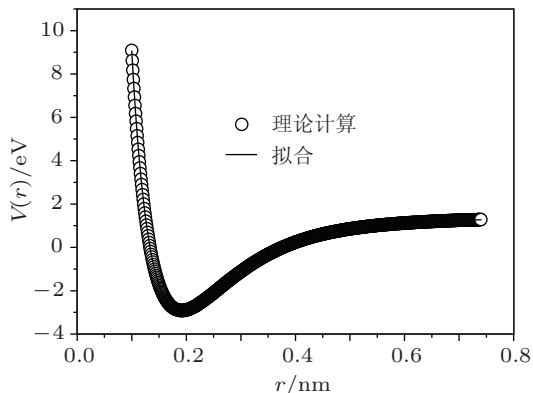


图 1 YH(D,T) 分子基态的势能曲线

根据力常数和光谱常数的关系, 由 (5)—(8) 式, 可以求出 YH(D,T) 分子基态的光谱数据 $B_e, \alpha_e, \omega_e, \omega_e \chi_e$. 光谱数据如表 5 所示.

表 4 YH(D,T) 分子基态的 Murrell-Sorbie 势能函数系数与各阶力常数

D_e/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	a_4/nm^{-4}	a_5/nm^{-5}	a_6/nm^{-6}
2.92	14.092	-49.493	-72392.897	-26.233	-1065.761	5513.77
a_7/nm^{-7}	a_8/nm^{-8}	a_9/nm^{-9}	$f_2/10^{-16}\text{J}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/10^{-15}\text{J}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/10^{-14}\text{J}\cdot\text{nm}^{-4}$	
222772.655	-303232.595	-6231.264	1.3897	-4.4946	11.8132	

表 5 YH(D,T) 分子基态的光谱常数

分子	D_e/eV	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e \chi_e/\text{cm}^{-1}$
YH	2.92	4.6132	0.08846	1538.423	18.9134
实验值 [4]		4.567	0.09145	1530.456	19.437
理论值 [13]	4.309	4.5914	0.1123	1497.5312	22.4149
理论值	2.95 ^[10] , 2.93 ^[12]				
YD	2.92	2.33	0.032	1094.333	9.55
实验值 [5]		2.32	0.033	1089.118	9.85
YT	2.92	1.576	0.01766	899.188	6.46

从表 5 可以看出, 对于 YH 和 YD, 我们所得到的光谱数据 $B_e, \alpha_e, \omega_e, \omega_e \chi_e$ 与文献 [4] 和 [5] 报道的实验值符合得很好. 对于离解能 D_e , 虽然到目前为止还没有实验的结果报道, 但我们所得到的理论值与文献 [10] 和 [12] 所报道的理论值也符合得很好. 对于 YT 分子, 到目前为止, 还未见有相关

理论和实验结果报道. 基于此, 我们进一步计算了 YT 的相关光谱数据, 我们认为, 有关光谱数据是可靠的.

图 1 给出了 YH(D,T) 分子基态的势能曲线, 图中的离散圆圈为理论计算势能值, 实线为拟合势能曲线, 由图可以看到, 无论是在吸引支还是排斥支,

扫描得到的势能曲线与拟合曲线均符合的很好, 这说明 Murrell-Sorbie 势能函数

$$V(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right) \exp(-a_1 \rho), \quad n = 9 \quad (9)$$

能正确反映 YH(D,T) 分子基态的势能函数.

5 结论

本文利用原子分子反应静力学原理, 推导出了 YH(D,T) 分子基态的离解极限. 分别选用 LANL2DZ, 改进的 LANL2DZ, LANL2TZ 和 6-311++G(3df,2pd), AUG-cc-PVTZ, AUG-cc-PVQZ 基

组对 YH(D,T) 分子基态进行了结构优化和频率分析. 在此基础上, 在 B3LYP/LANL2TZ/AUG-cc-PVQZ 水平对 YH(D,T) 基态的势能面进行了单点能扫描, 然后利用扫描结果, 拟合出了 YH(D,T) 基态的 Murrell-Sorbie 势能函数, 并计算了相应的光谱常数. 通过和已有的理论和实验数据的对比发现, 对于 YH 和 YD 分子, 本文的计算结果与实验值符合得很好, 并且优于以往的理论值. 故在此基础上进一步确定了 YT 分子的光谱常数. 另外, 我们认为 $n = 9$ 的 Murrell-Sorbie 势能函数能较准确的反映 YH(D,T) 分子基态的结构特征和能量变化. 这为原子分子碰撞和分子动力学的研究提供了很好的解析势能函数.

-
- [1] Huiberts J N, Griessen R, Rector J H, Wijngaarden R J, Dekker J P, de Groat D G, Koeman N J 1996 *Nature* **380** 231
- [2] Bernard A, Bacis R 1976 *Comptes Rendus B* **283** 339
- [3] Bernard A, Bacis R 1977 *Can. J. Phys.* **55** 1322
- [4] Ram R S, Bernath P F 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 9283
- [5] Ram R S, Bernath P F 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **171** 169
- [6] Jakubek Z J, Nakhate S G, Simard B, Balfour W J 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **211** 135
- [7] Jakubek Z J, Simard B, Balfour W J 2002 *Chem. Phys. Lett.* **351** 365
- [8] Wang X, Chertihin G V, Andrews L 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 9213
- [9] Pyykko P 1979 *Phys. Scr.* **20** 647
- [10] Langhoff S R, Pettersson L G M, Bauschlicher C W, Partridge H J 1987 *Chem. Phys.* **86** 268
- [11] Balasubramanian K, Wang J Z 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **133** 82
- [12] Balasubramanian K 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 8061
- [13] Jiang G, Yu G F, Ni Y, Wang H Y, Zhu Z H 2004 *J. At. Mol. Phys.* **21** 642 (in Chinese)[蒋刚, 于桂凤, 倪羽, 王和义, 朱正和 2004 原子与分子物理学报 **93** 8061]
- [14] Ni Y, Jiang G, Zhu Z H, Sun Y, Gao T, Wang H Y 2004 *Acta Phys. Chim. Sin.* **20** 1380 (in Chinese)[倪羽, 蒋刚, 朱正和, 孙颖, 高涛, 王红艳 2004 物理化学学报 **20** 1380]
- [15] Han X Q, Jiang L J, Liu Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4542 (in Chinese) [韩晓琴, 蒋利娟, 刘玉芳 2010 物理学报 **59** 4542]
- [16] Chen H J, Cheng X L, Tang H Y, Wang Q W, Su X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4556 (in Chinese)[陈恒杰, 程新路, 唐海燕, 王全武, 苏欣纺 2010 物理学报 **59** 4556]
- [17] Liu H, Xing W, Shi D H, Zhu Z L, Sun J F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5266 (in Chinese)[刘慧, 邢伟, 施德恒, 朱遵略, 孙金锋 2009 物理学报 **58** 5266]
- [18] 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)]
- [19] Zhu Z H 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* (Beijing: Science Press)(in Chinese)[朱正和 1997 分子结构和分子势能函数 (北京: 科学出版社)]
- [20] Couty M, Hall M B 1996 *J. Compu. Chem.* **17** 1359
- [21] Xu Y Q, Gao X M, Zhang W J 2007 *Acta Phys. Chim. Sin.* **23** 1075 (in Chinese)[许永强, 高晓明, 张为俊 2007 物理化学学报 **23** 1075]

Structures and potential energy functions of the ground states of YH, YD, YT molecules*

Xu Yong-Qiang[†] Peng Wei-Cheng Wu Hua

(College of Physics and Electronic Information, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, China)

(Received 12 April 2011; revised manuscript received 6 May 2011)

Abstract

Using the density functional theory(B3LYP) method, the 6-311++G(3df,2pd), AUG-cc-PVTZ, AUG-cc-PVQZ basis sets for H and effective core potentials for Y, the energies, equilibrium structure and harmonic frequency of the ground states of YH(D,T) molecules are calculated. Based on the theory of atomic and molecular reaction statics, the reasonable dissociation limits of the ground states of YH(D,T) molecules are derived. By comparing the calculation results with the existing experimental and theoretical values, we find that the mixed basis sets LANL2TZ/AUG-cc-PVQZ are most suited for the calculation of the molecules. Consequently, the potential energy surfaces of the ground states of YH(D,T) molecules are scanned at the B3LYP/LANL2TZ/AUG-cc-PVQZ level of theory. The potential energy curves of the ground states of YH(D,T) molecules are obtained by the least square fitting to the Murrell-Sorbie potential energy function. The spectroscopic constants (B_e , α_e , ω_e , $\omega_e \chi_e$, D_e) and force constants (f_2 , f_3 , f_4) are calculated and compared with experimental results, indicating that the calculation results are in good agreement with the experimental data.

Keywords: YH, YD, YT molecules ground states, structures of molecules, potential energy function, spectroscopic constants

PACS: 31.50.Bc, 33.15.Fm, 33.15.Mt

* Projected supported by the Science and Technology Program of the Education Bureau of Jiangxi Province, China (Grant No.GJJ10240).

[†] E-mail: qiangyongxu@163.com