

文章编号:1000-0364(2000)01-0093-04

准分子 CdNe 的相对论赝势 SCF/SDCI 计算*

涂学炎¹, 李西平²

(1. 云南大学化学系, 昆明 650091 2. 昆明理工大学基础部, 昆明 650093)

摘要: 用相对论赝势从头算自洽场/单双重电子激发电子相关方法(SCF/SDCI)对准分子 CdNe 的基态($X^1\Sigma^+$)和几个低激发态($A^3\Pi$ 、 $B^3\Sigma$ 、 $C^1\Pi$ 和 $D^1\Sigma^+$)进行了计算, 得到了这些态的电子结构、势能曲线及光谱常数, 并进行了讨论。

关键词: 准分子; SCF/SDCI; CdNe

中图分类号: O412 O561.1 文献标识码: A

准分子基态为排斥态, 而激发态一般为束缚态。准分子的研究对于弱键的相互作用理论和激光化学的发展均具有重要意义。对于准分子激光器的开发也很有价值。因此, 对准分子电子态和势能曲线的研究近年来日益受到人们的重视。目前, 对 MRg(M-ⅡA 和 ⅡB 金属, Rg—惰性元素)类准分子实验研究较多, 但由于这类分子成键很弱, 进行量子化学计算研究较难得到准确的结果, 使理论计算很少见诸报导。对于 CdNe 分子, 有 $X^1\Sigma^+$ 、 $C^1\Pi$ 态的离解能(D_e)、平衡键长(R_e)、振动频率(ω_e)和非简谐常数($\omega_e x_e$)^[1]和 $C^1\Pi$ 、 $A^3\Pi_{0+}$ 的 D_e 、 R_e 及 ω_e 的实验报导^[2]。理论计算仅见赝势 SCF/CI 的势能计算报导^[3], 其研究侧重于计算方法, 得到各态的 D_e 和 R_e 与实验值相差较大。本文在相对论赝势相关算自洽场基础上, 对 CdNe 分子进行了单双重电子激发电子相关计算(SCF/SDCI), 得到了该分子的基态、单重及三重几个低激发态的电子结构、势能曲线及光谱常数。

1 计算方法

Cd 原子电子数较多, 相对论效应及电子相关效应都较为严重。考虑到它们的影响, 在计算中, Cd 原子使用了 P. Jeffrey, Hay 等人的相对论赝势及其基组^[4]。为了得到较好的激发态性质, 以 Cd 原子的 $1S(4d^{10}5s^2)$ 态到 $1P(5s^15p^1)$ 态的实验激发能 $43\,692.47\text{ cm}^{-1}$ ^[1] 为基础, 进行 Cd 原子基函数的优化。优化结果是 $[3s3p4d]$ 基组收缩为 $[2s2p1d]$, 再分别加上一个 s 和 p 弥散基(指数分别为 0.039 75 和 0.098 53), 一个 d 极化基(指数为 0.11)。

* 收稿日期: 1999-04-20。

基金项目: 云南省自然科学基金资助(98B001M)。

作者简介: 涂学炎(1963—)男, 湖北汉川人, 博士, 云南大学化学系副教授, 主要从事量子化学及环保催化研究。

用此基组计算出 Cd 原子 1S 态到 1P 态的激发能为 $43\,692.45\text{ cm}^{-1}$,与实验值符合得很好。在 CdNe 分子计算中, Cd 原子使用优化得到的基组 $(2s + s)(2p + p)(1d + d)$, Ne 原子使用全电子 6-311G 基函数并增加了多个弥散函数及极化函数。CdNe 分子作为 22 电子体系进行计算。计算中采用了潘毓刚先生^[5]研究稀有气体双原子分子中使用的“中间键函”(mid-bond function)方法,在 Cd 有 Ne 原子之间加上一组基函数。在进行 CI 计算时,为减少 CI 所产生的组态空间,将 Ne 原子的 $1s$ 、 $2s$ 及 $2p$ 电子冻结,使价电子数仅为 12,并对单重态和三重态分别选择 30 和 14 个能量最低的轨道作价空间,进行单双重电子激发 CI 计算。分子置于 Z 轴上,计算使用 GAMESS-92 程序,在 586 微机上完成。

2 计算结果

表 1 列出了 $X^1\Sigma^+$ 、 $C^1\Pi$ 态未使用中间键函及使用中间键函两种情况时,用 SCF/SDCI 方法计算所得到的 CdNe 分子 R_e 值与实验值的比较。从表中数据可以看出,加中间键函计算所得到的平衡键长比未加中间键函时有很大改进,且与实验值符合得很好。这是由于在 Cd 与 Ne 原子之间加上的一组基函数,相当于一个浮动高斯球,有效地弥补了使用 Gaussian 函数描述电子运动状态不充分的缺陷,较好地描述了电子近核中心及离核较远处的电子运动状态。

表 1 CdNe 分子平衡核间距 $R_e/10^{-10}\text{ nm}$ ($X^1\Sigma^+$ 、 $C^1\Pi$ 态)

	未加中间键函	加中间键函	实验值 ^[1]
$X^1\Sigma^+$	5.00	4.25	4.26 ± 0.05
$C^1\Pi$	4.00	3.78	3.61 ± 0.05

用 SCF/SDCI 方法计算出 CdNe 分子各态自然轨道的电子布居分别是:

$$X^1\Sigma^+ \quad 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 1\delta^4 4\sigma^{1.989} 2\pi^{3.976} 5\sigma^{1.980} 3\pi^{0.052} 6\sigma^{0.025} 9 \dots$$

$$C^1\Pi \quad 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 1\delta^4 4\sigma^2 2\pi^{3.999} 5\sigma^{0.975} 6\sigma^{0.975} 6\pi^{0.021} 6 \dots$$

$$D^1\Sigma^+ \quad 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 1\delta^4 2\pi^4 4\sigma^{1.999} 5\sigma^{0.969} 6\sigma^{0.968} 2\pi^{0.026} 4 \dots$$

$$A^3\Pi \quad 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 1\delta^4 2\pi^{3.999} 4\sigma^{1.999} 5\sigma^{0.993} 6\pi^{0.993} 6\sigma^{0.002} 5 \dots$$

$$B^3\Sigma^+ \quad 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 1\delta^4 2\pi^4 4\sigma^2 5\sigma^{0.993} 6\sigma^{0.993} 3\pi^{0.005} 2 \dots$$

各态其余外部轨道也占有为数很小的布居数,这是电子相关效应对各分子态影响的结果。如 $X^1\Sigma^+$ 态从单组态考虑,其价电子组态为 $4\sigma^2 2\pi^4 5\sigma^2$,而考虑电子相关计算得到价电子组态为 $4\sigma^{1.989} 2\pi^{3.976} 5\sigma^{1.980} \dots$,又如 $B^3\Sigma^+$ 态从单组态考虑,其价电子组态为 $4\sigma^2 5\sigma^1 6\sigma^1$,而考虑电子相关计算得到价电子组态为 $4\sigma^2 5\sigma^{0.993} 4\sigma^{0.993} 3\pi^{0.993} 3$ 。此结果客观地反映了电子的运动状况。

对计算得到的各态价分子轨道成分进行分析,可以看出,基态 Cd 原子轨道混合较小,而各低激发态价分子轨道中,两原子轨道混合均较基态大。基态分子轨道 5σ 中, Cd 的 $5s$ 、 $5p_z$ 和 $4d$ 原子轨道所占的分数分别为 95.75%、0.20% 和 0.079%, Ne 的 $3s$ 和 $3p_z$ 原子轨道所占的分数分别是 3.67% 和 0.30%; $C^1\Pi$ 激发态价分子轨道之一的 6σ 中, Cd 的 p_x (p_y) 和 Ne 的 p_x (p_y) 所占的分数分别为 92.78% 和 7.22%; $D^1\Sigma^+$ 态价分子轨道 5σ 中, Cd 的 $5s$ 、 $5p_z$

和 d 原子轨道所占分数分别为 76.93%、2.85% 和 0.15% ,Ne 的 $3s$ 、 $3p_z$ 原子轨道所占分数分别为 18.61% 和 1.45% ;三重态 $A^3\Pi$ 价分子轨道 5σ 中 ,Cd 的 $5s$ 、 $5p_z$ 和 d 原子轨道所占的分数分别为 91.76%、0.14% 和 0.22% ,Ne 的 $3s$ 、 $3p_z$ 原子轨道所占的分数分别为 5.81% 和 0.27%。说明 CdNe 分子基态有很小的成键 ,Cd 和 Ne 之间主要还是范德华力结合。各低激发态成键程度加强。

图 1 和图 2 分别是计算得到的 CdNe 分子 $X^1\Sigma^+$ 、 $C^1\Pi$ 、 $D^1\Sigma^+$ 三个单重态和两个三重激发态($A^3\Pi$ 、 $B^3\Sigma^+$)的势能曲线 ,计算得到各态的光谱常数列于表 2。

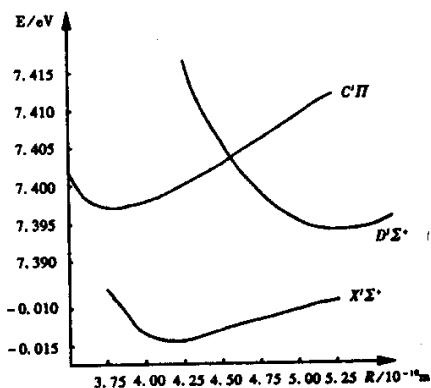


图 1 $X^1\Sigma^+$ 、 $C^1\Pi$ 、 $D^1\Sigma^+$ 态的势能曲线

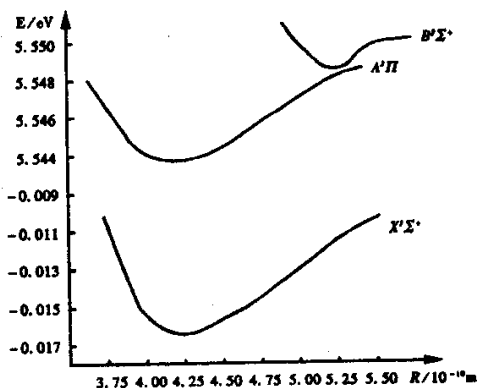


图 2 $X^1\Sigma^+$ 、 $A^3\Pi$ 、 $B^3\Sigma^+$ 态的势能曲线

表 2 CdNe 分子各态的光谱常数

电子态	$R_e/10^{-10} \text{ m}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	D_e/cm^{-1}	数据来源
$X^1\Sigma^+$	4.25	21.90	1.05	113.90	计算值
	4.26 ± 0.05	13.2	1.15	39.	exp ^[1]
$A^3\Pi$	4.30	20.15	1.31	77.40	计算值
	3.62	24		77.	exp ^[2]
$B^3\Sigma^+$	5.25	12.23	0.67	55.59	计算值
$C^3\Pi$	3.78	31.79	1.44	175.57	计算值
	3.61 ± 0.05	23.4	1.80	89	exp ^[1]
$D^1\Sigma^+$	5.25	13.93	1.01	48.06	

以上图表可以看出 ,计算得到的 $X^1\Sigma^+$ 态和 $C^1\Pi$ 态的 R_e 、 ω_e 、 $\omega_e\chi_e$, $A^3\Pi$ 态的 R_e 、 ω_e 、 D_e 与实验值都能较好地符合。 $X^1\Sigma^+$ 态和 $C^1\Pi$ 态的离解能 D_e 与实验值对照有一些差异 ,计算得到的势阱更深。这可能是由于计算时使用中间键函 ,加强了两原子之间的作用力所致。分别对照计算得到的 $C^1\Pi$ 和 $D^1\Sigma^+$ 态、 $A^3\Pi$ 和 $B^3\Sigma^+$ 态的两组离解能(D_e)值 ,可以看出 Π 态比相应的 Σ 态平衡核间距 R_e 小 ,而势阱较深。如 $C^1\Pi$ 态的 R_e 为 $3.78 \times 10^{-10} \text{ m}$, D_e 为 175.57 cm^{-1} ,说明低激发态的 Π 取向比 Σ 取向更有利 ,这与同类分子(如 HgNe 等)的光谱实验结果^[6]相同。我们对 ZnNe 分子体系计算也得到类似的结果 ,如 $C^1\Pi$ 态的 R_e 为 $4.00 \times 10^{-10} \text{ m}$, D_e 为 232.53 cm^{-1} ,而 $D^1\Sigma^+$ 态的 R_e 为 $5.5 \times 10^{-10} \text{ m}$, D_e 为 129.45 cm^{-1} 。这是因为形成相应的 Π 和 Σ 态时 ,原子轨道的成键方式不同。形成 Π 态时 ,Cd 原子的 p_x (p_y)轨道以

Π 取向, Ne原子的 $3s$ 空轨道中心对着Cd原子 $p_x(p_y)$ 轨道的节面,两原子靠近时,受到的排斥力较小,有利于相互接近,两原子形成 Π 态的平衡体系时,可以靠得近一些,相互极化和色散力都较大,使 R_e 值较小,势阱较深。而形成 Σ 态时, Cd原子的 p_z 轨道和Ne原子的空 $3s$ 轨道是头-头相碰,靠近时会受到较大的排斥力。

所计算的CdNe分子的各态,在价分子轨道中Cd和Ne的原子轨道已有较小混合,有一定的成键,但成键程度不大,基态的成键更弱。可见,这些态的主要作用力仍为范德华力,分子应为范德华分子。计算值和实验值比较,说明计算方法是可靠的,和实验值存在的差异(如 $X^1\Sigma^+$ 和 $C^1\Pi$ 态的 D_e 值)是受计算空间的限制造成的。如果计算空间足够大,计算中可以少冻结电子,可以增大作为活化空间的价轨道数,或者采用多组态自洽场/电子相关方法计算,得到的结果会更好。

参考文献

- [1] Funk D. J., Kvaran A. and Breckenridge W. H., Spectroscopic characterization of the lowest singlet states of CdNe, CdAr, and CdK[J], J. Chem. Phys. 1989, 90: 2915.
- [2] Wallace I., Ryter J. and Breckenridge W. H., Spectroscopic characterization of the $X^1\Sigma_0^+$ and $C^1\Pi_1$ states of the ZnKr molecule[J], J. Chem. Phys. 1992, 96: 136.
- [3] Czuchaj E., Stoll H. and Press H., Pseudo-potential SCF/CI calculations for the potential energies of the MHe and MNe (M = Mg, Cd, Hg) system[J], J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1987, 20: 1487.
- [4] Hay P. J. and Wadt W. R., Ab initio effective core potentials for molecular calculations Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg[J], J. Chem. Phys. 1985, 82: 270.
- [5] Tan F. M. and Pan Y. K., Moller-Plesset perturbation investigation of the He₂ potential and the role of midbond basis function[J], J. Chem. Phys. 1992, 97: 4989.
- [6] Fuke K., Saito T. and Kaya K., Electronic spectra of Van der Waals molecules NgNe, HgAr and HgKr in a supersonic jet[J], J. Chem. Phys. 1984, 81: 2594.

Calculation of relativistic pseudopotential SCF/SDCI for quasi-molecule CdNe

TU Xue-yan¹, LI Xi-ping²

(1. Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming, 650091 2. Department of Basic science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

Abstract: The relativistic pseudopotential ab initio SCF and the electronic interrelation of the single and double electron excitation calculation have been carried out for Quasi-molecule CdNe. The electronic structure, the potential energy curves and the spectra constants of the ground ($X^1\Sigma^+$) and a few lowlying excited states ($A^3\Pi$, $B^3\Sigma^+$, $C^1\Pi$ and $D^1\Sigma^+$) have been obtained and discussed.

Keywords: Quasi-molecule; SCF/SDCI; CdNe