

文章编号: 1007-4627(2002)02-0113-04

LaF 分子结构与基态 $X^1\Sigma^+$ 势能曲线研究

陈林红, 尚仁成

(清华大学天体物理中心, 北京 100084)

摘要: 用能量一致相对论有效核芯势和含极化函数 $4f2g$ 和弥散函数 $1s1p1d$ 的价基组, 在各种计算水平上计算了 LaF 分子结构、振动频率和离解能. 根据原子分子反应静力学原理导出 LaF 分子基态可能的电子状态和离解极限, 用密度泛函理论中的 B3LYP 方法计算了基态 $X^1\Sigma^+$ 势能曲线, 拟合得到了 Murrell-Sorbie 解析势能函数及其在平衡位置附近的 Dunham 展开式, 由此计算的振转常数和实验光谱数据完全吻合. 得到的解析势能函数可用于计算振转光谱精细跃迁结构和原子分子碰撞反应动力学过程, 具有重要的实用意义.

关键词: 能量一致相对论有效核芯势; 解析势能函数; 振转光谱常数

中图分类号: O561.1 **文献标识码:** A

1 引言

过渡金属单氟化物在催化化学、高温热化学、表面科学和天体物理学等领域中均有广泛的应用, 近几十年来一直深受人们的关注. III B 族过渡元素 Sc, Y 和 La 的双原子化合物, 因为具有最简单的 d 壳层电子组态 $(n-1)d^1ns^2$, 在研究 d 轨道电子如何成键中具有特别重要的意义. 为了更好地理解这一类分子的电子结构, 人们从实验和理论上都做了大量的研究. Barrow 等^[1] 首次获得 LaF 分子可见光吸收谱, 近几年 Bernard 等^[2-4] 利用高分辨率傅立叶变换发射光谱技术、Kaledin 等^[5] 用激光吸收光谱方法分别测量了 LaF 跃迁光谱. 理论方面, 人们用配位场理论、相对论有效势和全电子从头算等各种方法对 LaF 分子作过计算^[6-9].

和实验上完成的较多 LaF 分子光谱测量不相适应的是势能曲线和振转光谱的理论研究非常少, 目前对该分子的理论研究基本上集中于平衡结构的计算. 势能曲线的计算对研究 LaF 分子碰撞和反应动力学过程, 深入探讨其参与催化反应的机理又是非常必要的. 解析势能函数是在整个空间范围内对分子性质比如能量、几何、力学与振转光谱性质的完全描述. 文献^[9] 首次计算了该分子势能曲线和解析势能函数, 但所采用的基组不含对镧系元素计

算比较重要的极化基组, 因此结果不一定可靠. 本文报道在相对论有效势近似下采用极化基组和弥散基组对 LaF 分子进行的理论研究, 计算该分子的势能曲线并拟合成解析势能函数的形式.

2 LaF 分子平衡结构计算

本文采用 Stuttgart/Bonn 小组发表的能量一致相对论有效势 (Energy-Consistent Relativistic Effective Potential)^[10], La 核外 11 个价电子采用 $(8s7p6d4f2g)/[6s5p4d4f2g]$ 收缩基组, 其中极化函数 $4f2g$ 的指数根据 even-tempered 原理确定, Cl 原子采用全电子基组 aug-cc-pVQZ. 该分子基态可能是单重态 $^1\Sigma^+$ 和三重态 $^3\Delta$, B3LYP 方法优化得到的分子平衡几何结构和能量见表 1. 计算得到的 $^1\Sigma^+$ 态比 $^3\Delta$ 能量低约 0.1 eV, 得到的键长和由实验光谱确定的值相比均只相差 1.3 pm. 理论计算和实验结果完全符合, 因此 LaF 分子基态电子态是 $^1\Sigma^+$.

表 2 是分别用 B3LYP 方法、二级相关能校正 MP2 和三重态微扰处理含单双重激发的组态相关 QCISD(T) 方法计算的分子基态键长、离解能和振动频率. MP2, QCISD(T) 方法计算的键长和实验值最接近, 但离解能比实验值偏大 1 eV. 综合考

收稿日期: 2002-02-27; 修改日期: 2002-05-08

作者简介: 陈林红 (1976-), 男 (汉族), 江西余江人, 博士研究生, 从事原子分子理论和天体物理研究.

虑,以密度泛函 B3LYP 水平上计算键长和分子其他性质最为合适,同时计算所需资源和时间也小得多,因此势能曲线的计算均采用该方法.

表 1 LaF 分子单、三重态 B3LYP 方法优化键长和能量

态	R_e/nm	$R_e(\text{Exp}^{[4]})/\text{nm}$	$E/(\text{atom unit})$
$X^1\Sigma^+$	0.203 5	0.202 3	-131.510 828
$^3\Delta$	0.207 0	0.205 7	-131.507 307

表 2 LaF 分子基态 $X^1\Sigma^+$ 键长、离解能和振动频率

方法	R_e/nm	D/eV	ν/cm^{-1}
B3LYP	0.203 5	6.735	571.7
MP2	0.201 8	7.217	593.9
QCISD(T)	0.202 6	7.17 ^[7]	587 ^[7]
Exp	0.202 3 ^[3]	6.23 ^[11]	575.2 ^[3]

3 LaF 基态 $X^1\Sigma^+$ 势能曲线和解析势能函数

3.1 LaF 分子可能电子状态和离解极限

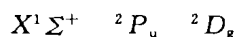
由原子分子反应静力学中的分离原子法^[12,13]可导出 LaF 分子可能的电子状态和离解极限. La 和 F 的基态电子状态分别为 2D_g 和 2P_u , 均属于 $SU(n)$ 群, 生成的 LaF 分子属于 $C_{\infty v}$ 群, 对称性降低. 因此, 2D_g 分解为 $C_{\infty v}$ 群不可约表示的直和, 即

$$^2D_g = ^2\Sigma_g^+ \oplus ^2\Pi_g \oplus ^2\Delta_g.$$

同样, 2P_u 也分解为 $^2\Sigma_u^+$ 和 $^2\Pi_u$. 两个原子的 $C_{\infty v}$ 群不可约表示直积并约化分解得

$$\begin{aligned} & (^2\Sigma_u^+ \oplus ^2\Pi_u) \otimes (^2\Sigma_g^+ \oplus ^2\Pi_g \oplus ^2\Delta_g) \\ &= ^{1,3}\Sigma^+(2) \oplus ^{1,3}\Sigma^-(2) \oplus ^{1,3}\Pi(3) \oplus \\ & \quad ^{1,3}\Delta(2) \oplus ^{1,3}\Phi. \end{aligned}$$

因此 LaF 分子的可能电子状态为 $^{1,3}\Sigma^+$, $^{1,3}\Sigma^-$, $^{1,3}\Pi$, $^{1,3}\Delta$ 和 $^{1,3}\Phi$ 等. 根据微观过程可逆性原理, LaF 分子基态 $X^1\Sigma^+$ 的离解极限应为 $F(^2P_u)$ 和 $La(^2D_g)$, 即 $LaF \rightarrow F + La$



3.2 $X^1\Sigma^+$ 态势能曲线和解析势能函数

对于绝大多数双原子分子, Murrell-Sorbie(M-S)解析势能函数能较好地描述分子的短程和长程作

用区域. 通过最小二乘法将势能曲线拟合成该函数的形式 $V = -D(1 + a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + a_4\xi^4) \exp(-a_1\xi) + D$, $\xi = (R/R_e) - 1$, R_e 为平衡核间距, D 是离解能. 此外, 该函数在 $\xi=0$ 即平衡位置附近可作 Dunham 展开^[14]:

$$V = a_0\xi^2(1 + a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + a_4\xi^4 + a_5\xi^5 + a_6\xi^6),$$

得到分子势能函数的近似解析形式.

由 M-S 解析势能函数求导计算各阶力常数的公式为 $f_2 = D(a_1^2 - 2a_2)$, $f_3 = D(-2a_1^3 + 6a_1a_2 - 6a_3)$ 和 $f_4 = D(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3)$, 然后再计算振转光谱常数. 另外由平衡位置附近势能函数的 Dunham 近似展开公式, 利用 Dunham 系数 $a_0, a_1, a_2, \dots, a_6$ 与光谱常数的对应关系也可得到所有的振转常数. 我们用 B3LYP 方法在核间距 0.14 到 1.0 nm 的范围内进行能量扫描计算, 得到的 LaF 分子基态 $X^1\Sigma^+$ 势能曲线见图 1. 表 3 是拟合得到 M-S 函数和 Dunham 近似式中的系数以及计算的各阶力常数, 表 4 则是由解析势能函数计算的分子光谱常数以及实验值.

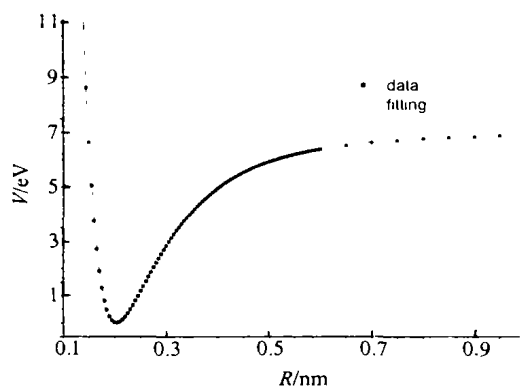


图 1 LaF 分子基态 $X^1\Sigma^+$ 势能曲线与解析势能函数

几何优化得分子平衡间距 0.203 5 nm, 计算的谐振频率 571.7 cm^{-1} , 离解能为 6.735 eV ; 由图 1 势能曲线拟合得到的谐振频率和离解能分别为 579.6 cm^{-1} 和 6.778 eV . 和实验值相比离解能值偏大 0.5 eV 左右, 振动频率仅和实验值相差 4.4 cm^{-1} , 与谐振分析的频率值差 8 cm^{-1} , 反映了分子振动的非谐效应. 由拟合系数计算的二阶力常数 $330.78 \text{ aJ} \cdot \text{nm}^{-2}$, 文献[7]中的计算值为 $339 \text{ aJ} \cdot \text{nm}^{-2}$, 符合较好. 从表 4 可见, 用我们拟合出的 M-

S 解析势能函数和 Dunham 展开式分别计算的分子光谱常数和实验振转光谱测量结果非常吻合. 因此对应于基态电子态 $X^1\Sigma^+$ 的振转能级可近似表示为

$$\begin{aligned} & [\omega_e - \omega_e \chi_e (\nu + 0.5)] (\nu + 0.5) + \\ & [B_e - \alpha_e (\nu + 0.5)] J(J + 1) - \\ & [D_e + \beta_e (\nu + 0.5)] J^2 (J + 1)^2 + \end{aligned}$$

$$H_e J^3 (J + 1)^3,$$

这里 ν 和 J 分别为振动和转动量子数, 光谱常数取表 4 计算值. 另外拟合系数 a_4 值非常小, 所以计算跃迁频率和 Frank-Condon 因子及反应动力学时, M-S 势能函数取前个系数 a_1, a_2, a_3 就足够了.

表 3 LaF 分子 $X^1\Sigma^+$ 态的解析势能函数拟合参数和各阶力常数*

M-S	D/eV	a_1	a_2	a_3	a_4	f_2	f_3	f_4
	6.778	3.283	-0.918 9	3.619	4.464×10^{-7}	330.78	-142 46.39	476 332.11
Dunham	a_0/eV	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	
	42.754	-2.921 7	4.970 1	-5.965 4	5.465 9	-4.014 7	2.447 4	

* 二、三、四阶力常数单位分别为 $aJ \cdot nm^{-2}$, $aJ \cdot nm^{-3}$, $aJ \cdot nm^{-4}$; $1aJ = 10^{-18} J$.

表 4 LaF 分子 $X^1\Sigma^+$ 态平衡核间距及振转光谱常数

	R_e/nm	ω_e	$B_e(\times 10^{-1})$	$\alpha_e(\times 10^{-3})$	$\omega_e \chi_e$	$\beta_e(\times 10^{-10})$	$D_e(\times 10^{-7})$	$H_e(\times 10^{-15})$
M-S	0.203 5	579.6	2.435 4	1.179 9	2.082 4			
Dunham	0.203 5	579.6	2.435 4	1.179 9	2.082 4	3.767	1.720 1	9.515
Exp ^[3]	0.202 3	575.2	2.463 8	1.221 7	2.133 4	4.624	1.809 7	9.412
Exp ^[9]	0.202 3	575.2	2.464 1	1.246	2.125			

* 振转光谱常数单位为 cm^{-1} .

4 结论

本文根据原子分子反应静力学的原理推导了 LaF 分子基态电子状态和离解极限. 用能量一致相对论有效势在 B3LYP, MP2 和 QCISD(T) 水平上计算了该分子结构和基本性质, 密度泛函方法计算的结果较好, 同时效率较高. 计算了基态 $X^1\Sigma^+$ 势能曲线, 得到了 M-S 解析势能函数及其在平衡位置附近的 Dunham 展开式, 由此计算的振转常数和

实验光谱数据完全吻合. 我们得到的解析势能函数可以用来计算振转光谱精细跃迁结构和该分子作为催化剂参与反应的详细动力学过程, 以及在高温热化学过程中的热力学性质, 因此具有很大的实用价值. M-S 函数和 Dunham 展开都能解析地描述分子势能曲线, 最主要的区别在于前者几乎适用于整个空间, 而后者仅平衡位置附近; 此外, 由 Dunham 展开式且利用 Dunham 方法可以比较方便地计算更多的振转光谱常数.

参 考 文 献:

- [1] Barrow R F, Bastin M W, Moore D L G, *et al.* Electronic States of Gaseous Fluorides of Scandium, Yttrium and Lanthanum[J]. Nature, 1967, **215**: 1 072.
- [2] Verges J, Effantin C, d'Incan J, *et al.* New Low-Lying Electronic States of LaF[J]. J Mol Spectrosc, 1999, **198**: 196.
- [3] Bernard A, Effantin C, d'Incan J, *et al.* The $(1)^1\Pi$, $(2)^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ Transitions of LaF [J]. J Mol Spectrosc, 2000, **202**: 163.
- [4] Bernard A, Effantin C, d'Incan J, *et al.* The Near-infrared $^3\Phi - (1)^3\Delta$ Transition of LaF[J]. J Mol Spectrosc, 2000, **204**: 55.
- [5] Kaledin L A, Kaledin A L, Heaven M C. Laser Absorption Spectroscopy of LaF: Analysis of the $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ transition [J]. J Mol Spectrosc, 1997, **182**: 50.

- [6] Kaledin L A, Mccord J E, Heaven M C. Laser Spectroscopy of LaF-ligand Field-theory Assignment of the Triplet-state Manifold and Analysis of Hyperfine-structure[J]. J Opt Soc Am, 1994, **B11**(1): 219.
- [7] Kuchle W, Dolg M, Stoll H. Ab Initio Study of the Lanthanide and Actinide Contraction[J]. J Phys Chem, 1997, **101**: 7 128.
- [8] Hong Gongyi, Dolg Michael, Li Leming. A Comparison of Scalar-relativistic ZORA and DKH Density Functional Schemes: Monohydrides, monooxides and monofluorides of La, Lu, Ac and Lr[J]. Chem Phys Lett, 2001, **334**: 396.
- [9] 陈林红, 桑 斌, 项金根等. LaF 分子基态 $X^1\Sigma^+$ 分析势能函数计算[J]. 原子分子物理学报, 2001, **18**(4): 399.
- [10] Dolg M, Stoll H, Savin A, *et al.* Energy-adjusted Pseudopotentials for the Rare-earth Elements[J]. Theor Chim Acta, 1989, **75**: 173.
- [11] Huber K P, Herzbergh G. Molecular Spectra and Molecular Structure IV[M]. New York: Van Nostrand Reihold, 1979, 370.
- [12] 朱正和. 原子分子反应静力学[M]. 北京: 科学出版社, 1996, 57.
- [13] 朱正和. 分子结构与分子势能函数[M]. 北京: 科学出版社, 1997, 109.
- [14] Dunham J L. The Energy Levels of a Rotating Vibrator[J]. Phys Rev, 1932, **41**: 721.

Study of Structure and Potential Energy Curve for Ground State $X^1\Sigma^+$ of LaF

CHEN Lin-hong, SHANG Ren-cheng

(Center for Astrophysics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The equilibrium geometry, harmonic frequency and dissociation energy of the molecule LaF have been calculated on several kinds of computation levels with energy-consistent relativistic effective core potentials and valence basis sets including polarization functions $4f2g$ and diffuse functions $1s1p1d$. The possible electronic state and its reasonable dissociation limit for the ground state of LaF are determined based on Atomic and Molecular Reaction Statics(AMRS). The potential energy curve scan for the ground state $X^1\Sigma^+$ has been carried out with B3LYP method of density functional theory. Murrell-Sorbie analytic potential energy function and its Dunham expansion around equilibrium position have been also derived with a nonlinear least-square fit. The calculated spectroscopic constants are in good agreement with the experimental results of vibrotational spectra. The analytical function obtained here is of great realistic importance due to its use in calculating fine transitional structure of vibrotational spectra and the reaction dynamic process between atoms and molecules.

Key words: energy-consistent relativistic effective core potential; analytic potential energy function; vibrotational spectroscopic constant