

doi:103969/j. issn. 0490-6756. 2012. 03. 031

B₂分子势能函数对比研究

张跃杰¹, 戴伟^{1,2}, 董润雄¹, 李志浩¹, 袁曙芳¹

(1. 湖北第二师范学院物理与电子信息学院, 武汉 430205;

2. 中国科学院武汉物理与数学研究所, 武汉 430205)

摘要: 利用密度泛函理论 B3LYP 方法, 分别选用 D95*、3-21+G、6-31G*、6-31+G*、6-311*、6-311+G*、cc-PVDZ、cc-PVTZ 基组对 B₂ 基态分子进行结构优化, 最后选用最佳基组 B3LYP/cc-PVTZ 的优化结果, 分别对 Morse 函数、Rydberg 函数、赝高斯函数、Murrell-Sorbie 函数、Lennard Jones 函数、Hulbret-Hirschfelder 函数进行研究, 导出 B₂ 分子的力常数 (f_2, f_3, f_4) 和光谱常数 ($\omega_e, B_e, \alpha_e, \omega_e \chi_e$)。结果表明: 用 Hulbret-Hirschfelder 函数计算出的 f_2, f_3, ω_e, B_e 和 α_e 比通常选用的 Murrell-Sorbie 函数更接近实验数据; 基态分子结构及势能函数可用 Hulbret-Hirschfelder 函数正确表达。

关键词: 密度泛函; 最小二乘法; 双原子分子

中图分类号: O561 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2012)03-0644-05

Contrastive studies of potential energy functions for B₂

ZHANG Yue-Jie¹, DAI Wei^{1,2}, DONG Run-Xiong¹,

LI Zhi-Hao¹, YUAN Shu-Fang¹

(1. School of Physics and Electronic Information, Hubei University of Education, Wuhan 430205, China;

2. Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430205, China)

Abstract: The structural optimization for ground state of B₂ molecule was calculated by the density functional theory (DFT) B3LYP method with the basis sets D95*, 3-21+G, 6-31G*, 6-31+G*, 6-311*, 6-311+G*, cc-PVDZ and cc-PVTZ. The molecular structure and potential energy function were investigated by B3LYP / cc-PVTZ. Then using the potential energy functions of Rydberg, Morse, Pseudogaussian potential, Murrell-Sorbie, Lennard-Jones and Hulbret-Hirschfelder to get f_2, f_3, f_4 and $\omega_e, B_e, \alpha_e, \omega_e \chi_e$, from those data, you will find the potential energy function of Hulbret-Hirschfelder is good in agreement with the experimental results such as f_2, f_3, ω_e, B_e and α_e than Murrell-Sorbie. So the potential energy function of B₂ can be expressed by the Hulbret-Hirschfelder.

Key words: density functional theory, diatomic molecules, method of least square

1 引言

双原子分子势能函数一直是原子分子物理研究的重要课题, 其中原子分子相互作用的势能曲线

模型是否合理反映了原子分子间的相互作用的客观情况, 直接影响理论模型和计算方法对物质微观和宏观性质的研究结果. 在分子动力学模拟中, 相互作用势能曲线模型对模拟结果的影响也是最直

收稿日期: 2011-12-05

基金项目: 湖北省十二五规划课题(2011B238); 湖北第二师范学院重点课题(B2011A008)

作者简介: 张跃杰(1987-), 男, 河南省三门峡市, 在读本科, 物理学专业. E-mail: zhangyueho@qq.com

通讯作者: 戴伟. E-mail: 19222404@qq.com

接最根本的. 硼又处于元素周期表中化学性质最令人感兴趣元素之一, 近年来人们对硼及硼化物的研究主要集中在硼纳米材料^[1-3]、硼超导材料^[4-7]、硼表面活性研究^[8]、硼的生物性能^[9]及硼的电学性质^[10,11]等方面. 本文采用密度泛函对 B₂ 基态分子结构及势能函数进行研究并与实验值进行比较.

利用密度函数方法 DFT-B3LYP^[12,13] 分别选用 D95*, 3-21+G, 6-31G*, 6-31+G*, 6-311*, 6-311+G*, cc-PVDZ, cc-PVTZ 基组对 B₂ 基态分子进行了单点扫描, 最后选用最佳基组 B3LYP/cc-PVTZ 的优化结果, 分别选对 Morse 函数、Rydberg 函数、膺高斯函数、Murrell-Sorbie 函数、Lennard Jones 函数、Hulbert-Hirschfelder 函数进行最小二乘法拟合, 得到了 B₂ 分子不同势能函数参数, 由此导出力常数 (f_2, f_3, f_4) 和光谱常数 ($\omega_e, B_e, \alpha_e, \omega_e \chi_e$), 并将此一系列结果与实验值^[14,15] 进行对比.

2 理论计算

自 1920 年 A. Krater 提出了 A. Krater 势以来, 双原子分子的势能函数就开始成为了人们研究的重点, 接着 Morse 函数、Rydberg 函数、膺高斯函数、Murrell-Sorbie 函数、Lennard Jones 函数、Hulbert-Hirschfelder 函数, 相继诞生, 但是这些函数, 在反映双原子分子的性质时, 褒贬不一^[16-23], 本文就先分别对力常数, 光谱常数进行理论计算, 其过程如下: ①先对各个函数进行一阶、二阶、三阶、四阶求导, 得到导函数^[24]; ②求出分子键长为 R_e 时的力常数^[25,26] 表达式, 例如: Hulbert-Hirschfelder 势:

$$V(R) = D_e \{ (1 + g\rho^3 + h\rho^4) \cdot \exp(-2a\rho) - 2\exp(-a\rho) \} \quad (1)$$

g, h, a 为参数, $\rho = R - R_e$, R_e 是平衡核间距, 由此可得力常数:

$$\begin{aligned} f_2 &= 2D_e a^2, \\ f_3 &= 6D_e (g - a^3), \\ f_4 &= D_e (24h - 48ag + 14a^4); \end{aligned}$$

Murrell-Sorbie 势:

$$V(R) = -D_e (1 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 x^3) \exp(-\gamma x) \quad (2)$$

α_1, α_2 和 α_3 称为展开系数, γ 是指数衰减系数 (选择了 $\gamma = \alpha_1$), $x = R - R_e$, 即可以得到

$$f_2 = -D_e (\alpha_1^2 - 2\alpha_2),$$

$$f_3 = 6D_e (\alpha_1 \alpha_2 - \alpha_3 - \frac{\alpha_1^3}{3}),$$

$$f_4 = D_e (3\alpha_1^4 - 12\alpha_1^2 \alpha_2 + 24\alpha_1 \alpha_3);$$

以此类推可分别得到 Rydberg 势

$$V(R) = -D_e (1 + a\rho) \exp(-a\rho) \quad (3)$$

Morse 势:

$$V(R) = D_e \{ \exp(-2ax) - 2\exp(-ax) \} \quad (4)$$

Lennard Jones 势:

$$V(R) = 4\epsilon [(\frac{\sigma}{R})^{-n} - (\frac{\sigma}{R})^{-m}] \quad (5)$$

膺高势:

$$\begin{aligned} V(R) &= -D_e \{ 1 + \beta [1 - (\frac{R}{R_e})^2] \cdot \\ &\exp\{ 1 - \beta [(\frac{R}{R_e})^2] \} \} \end{aligned} \quad (6)$$

的力常数表达式, 式子中的 D_e 均都代表离解能. 据此可求出 B₂ 基态分子的光谱常数

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 c^2 \mu}} \quad (7)$$

$$B_e = h/8\pi^2 c \mu R_e^2 \quad (8)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} (1 + \frac{f_3 R_e}{3f_2}) \quad (9)$$

$$\omega_e \chi_e = \frac{B_e}{8} [-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 (1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e})^2] \quad (10)$$

式子中 μ 为单个分子的约化质量, ω_e 为谐振频率, $\omega_e \chi_e$ 非谐振频率, B_e 为刚性转动因子, α_e 为非刚性转动因子.

3 计算结果及讨论

3.1 B₂ 基态分子的结构优化

利用 Gaussian 03 程序, 选用密度泛函的 B3LYP 方法, 分别选用基组 D95*, 3-21+G, 6-31G*, 6-31+G*, 6-311*, 6-311+G*, cc-PVDZ, cc-PVTZ 对 B₂ 基态分子进行了优化计算, 从表 1 可以看出选用基组 CC-PPVTZ 的对应值与实验值^[25,26] 最接近, 以下的计算讨论均选用最佳组合 B3LYP/cc-PVTZ 进行.

3.2 单点能扫描拟合 B₂ 分子的六种势能函数

对 B₂ 分子基态在核间距 0.1~0.8 nm 之间扫描了 70 个单点势能值, 利用扫描结果分别通过六个势能函数式进行最小二乘法拟合得到各个势能参数, 运用理论计算, 分别得到力常数见表 2, 并与实验值进行比较, 寻找最接近实验力常数的势能函数, 发现 Hulbert-Hirschfelder 函数的二阶力与三阶力常数最接近实验值, 而 Murrell-Sorbie 函数的

四阶力常数最接近实验值^[12].

表 1 不同基组优化 B₂ 基态分子的结构

Tab. 1 The optimized structural parameters for B₂ ground state with different basis sets

	D95*	3-21+G	6-31G*	6-31+G*	6-311*	6-311+G*	cc-PVDZ	cc-PVTZ	实验值 ^[25,26]
R/nm	0.16607	0.16555	0.16407	0.16452	0.16399	0.16411	0.16525	0.16364	0.15900
E/a. u	-49.3809	-49.1008	-49.3733	-49.381	-49.386	-49.364	-49.382	-49.39	

表 2 不同函数相对 B₂ 的力常数

Tab. 2 The Force Constants of different functions for B₂

	H—H	L—J	Morse	M—S	Rydberg	雁高	实验值 ^[25,26]
f_2 (aJ/nm ²)	321.66	169.02	280.73	282.09	299.54	315.34	358.55
f_3 (aJ/nm ³)	-19247.71	-9352.36	-12751.83	-13198.00	-13129.09	-12685.30	-18064.40
f_4 (aJ/nm ⁴)	11.89	453476.03	438330.66	441430.03	419912.28	370416.34	463412.00

3.3 B₂ 分子的光谱常数

从表 1 中可以看到 Hulbert-Hirschfelder 函数的二阶力、三阶力常数最接近实验值, Murrell-Sorbie 函数的四阶力常数最接近实验值, 选用最接

近实验数据的两个函数 Hulbert-Hirschfelder 和 Murrell-Sorbie, 利用表 1 中的力常数和式子(7)(8)(10)理论计算得光谱常数^[27,28]见表 2:

表 3 B₂ 分子的光谱常数

Tab. 3 The spectroscopic data of B₂

	Hulbert-Hirschfelder	Murrell-Sorbie	实验值
ω_e / (cm ⁻¹)	941.05	1004.88	1051.3
α_e / (cm ⁻¹)	0.0134	0.015064	0.014
$\omega_e\chi_e$ / (cm ⁻¹)	8.12	29.91953	9.4
B_e / (cm ⁻¹)	1.1644	1.1644	1.212

从表 2 可以看出, 用 Hulbert-Hirschfelder 函数进行理论计算 B₂ 谐振动光谱常数、刚性转动因子, 非刚性转动因子更接近实验值. 而 Murrell-Sorbie 函数的非谐振动光谱常数比较接近实验值, 由(10)式子可知, 这与四阶力常数与实验值接近有关. 振转光谱线可以用振动量子数 ν 和转动量子数 J 来标记, 则谱线能量用振动转子的项值表示成($\nu + \frac{1}{2}$)和 $J(J+1)$ 的双重幂级数的形式:

$$E(\nu, J) = hc \left\{ \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e Y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + [B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots] J(J+1) + [D_e + \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots] J^2 \right.$$

$$\left. (J+1)^2 + \dots \right\} \quad (11)$$

式子中的 $\omega_e, \omega_e\chi_e; B_e, \alpha_e, \beta_e, D_e, \omega_e Y_e \dots$ 等为振转光谱常数其中 $\omega_e, \omega_e\chi_e$ 为谐振动频率和非谐振动频率; B_e, α_e 分别为刚性转动因子和非刚性转动因子, 式子中 H—H (cm⁻¹) 的 $\omega_e = 1004.88$ 显然比 M—S (cm⁻¹) $\omega_e = 941.05$ 更接近实验值 1051.3 而 H—H (cm⁻¹) 的 $\omega_e\chi_e = 29.92$ 却不如 M—S (cm⁻¹) 的 $\omega_e\chi_e = 8.12$, 前者据实验值 9.4 较远, 但是相对(11)式子中, H—H 势的 $\omega_e - \omega_e\chi_e$ 值仍然大于 M—S 势 $\omega_e - \omega_e\chi_e$ 的值, 即后者 $\omega_e\chi_e$ 相对前者 ω_e 仍为小量即 $\omega_e\chi_e \ll \omega_e$ 对其整体 $E(\nu, J)$ 影响不大.

3.4 单点扫描拟合 B_2 基态分子的 H-H 势能函数与 M-S 势能函数

根据以上单点势能扫描结果拟合的势能参数可得到对应的势能函数计算结果如表 1, H-H 势能函数与 M-S 势能函数的单点能扫描结果由图 1 所示:

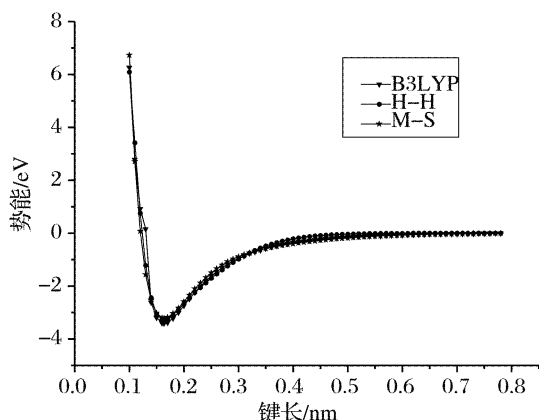


图 1 B_2 基态分子势能曲线

Fig. 1 The potential energy curve for B_2 ground state

图 1 为 B_2 分子基态的势能曲线,从图上可以看出:(1)势能 H-H 函数与 M-S 函数都具有对应分子平衡结构的极小值点,表明 B_2 分子基态可以稳定存在,(2)势能曲线在核间距增大的“势能平台”,都可以趋于零;(3)H-H 函数与 M-S 函数与从头算结果从总体上看比较吻合,都能反映 B_2 分子的势能关系。

4 总结

利用 Gaussian 03 程序的 DFT-B3LYP 方法对 B_2 基态分子进行优化计算,同时采用 Hulbert-Hirschfelder 函数、Lennard Jones 函数、Morse 函数、膺高斯势、Murrell-Sorbie 函数、Rydberg 函数拟合势能曲线,得到各个函数的相应参数,导出力常数进行对比后,发现 Hulbert-Hirschfelder 函数、Murrell-Sorbie 函数,在力常数方面接近实验值,对其进行研究计算,得出光谱数.进一步进行比较发现:

(1) Hulbert-Hirschfelder 函数、Murrell-Sorbie 函数都能与计算值符合的很好即都能反映 B_2 分子势能;

(2) 本文拟合的 Hulbert-Hirschfelder 势与 Murrell-Sorbie 势的解析表达式是合理的,能较好地反映 B_2 分子内部原子间的相互作用和能量特

点;

(3) Hulbert-Hirschfelder 函数在谐振动光谱常数、刚性转动因子,非刚性转动因子比 Murrell-Sorbie 更接近实验值,能更清晰反映 B_2 分子结构特征。

本文为开展 B_2 分子的进一步理论研究提供有效理论依据,同时也为相关的硼材料研究提供了重要的理论基础。

参考文献:

- [1] 何开华, 郑厂, 吕涛, 等. 高压对氮化硼纳米管的几何结构、电子结构和光学性质的影响[J]. 物理学报, 2006, 55(6): 1000.
- [2] 李强, 梁二军. 碳, 碳氮和硼碳氮纳米管场发射性能的比较研究[J]. 物理学报, 2005, 54(12): 1000.
- [3] Tang H, Ismail-Beigi S. Recent advances on boron fullerenes and related nanostructures[J]. Phys Rev Lett, 2007, 99: 115501.
- [4] 晁明举, 丁佩, 张红瑞, 等. 氢气与氮气对硼碳氮纳米管生长的影响[J]. 物理学报, 2004, 53(3): 0936.
- [5] Eremets M I, Struzhkin V V, Mao H K, et al. Large-scale boron nanowire nanojunctions and their highly-oriented arrays[J]. Superconductivity in Boron Science, 2001, 293: 272.
- [6] Buzea C, Yamashita T. Review of normal and superconducting state properties of MgB_2 [J]. Supercond Sci Technol, 2001, 14: R115.
- [7] Singh P P. Frequency up-and down-conversions by an artificial atom with cyclic population transfer in a two-mode cavity [J]. Phys Rev Lett, 2001, 87: 087004.
- [8] 李斌栋, 吕春绪, 叶志文. 硼酸酯表面活性剂的合成及工业应用[J]. 精细石油化工, 2005, 1: 09.
- [9] 黄迎彬, 任浙丹, 杨洁等. B_2 SINE RNA 和 HEXIMI 蛋白相互作用的研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2009, 48(5): 042.
- [10] Ralno M, Alkorta I, Elguero J, et al. External electric field effects on the electronic excited states of ethylene[J]. J Phys Chem, 1997, A1019791.
- [11] 闫安英, 宋晓书, 姜明. 电场中 B_2 分子特性研究[J]. 化学学报, 2009, 67(16): 1875.
- [12] 樊晓伟, 耿振铎, 张岩松. OH 分子基态 ($x^2 \Pi$) 的结构与势能函数[J]. 物理学报, 2005, 54(12): 5614.
- [13] Huher K P, Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure [M]. New York: Nestrand Reinhold, 1979.
- [14] Ffiseh M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gauss-

- ian03, Revision B04[CP]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 2003.
- [15] 闫安英,王芳宁,宋晓书,等. B_2 基态分子结构及势能函数研究[J]. 四川师范大学学报, 2010, 33(4): 1001.
- [16] 孙金锋,王杰敏,施德恒,等. BH_2 和 AlH_2 分子的结构及其解析势能函数[J]. 物理学报, 2006, 55(9): 4490.
- [17] 刘国跃,孙卫国,冯灏,等. 用 ECM 方法研究 N_2 分子部分激发态的势能函数[J]. 原子与分子物理学报, 2004, 21(2): 0255.
- [18] 湛晓洪,杨世华,王玲,等. GeH_n^{\pm} ($n=0,1,2$) 的势能函数和光谱常数研究[J]. 原子与分子物理学报, 2009, 05:7.
- [19] Nakajima T, Nakatsuji H. Energy gradient method for the ground, excited, ionized, and electron attached states calculated by the SAC (symmetry-adapted cluster)/SAC-CI (configuration interaction) method [J]. Chem Phys, 1999, 242: 177.
- [20] 黄晓菁,吴晨旭. CO 吸附在 Pt 表面振动光谱的理论计算[J]. 厦门大学学报, 2006, 45(6):0438.
- [21] 杨传路,黄钰王君,张福增,等. MRCI 计算研究 B^{2+} 分子的结构和解析势能函数[J]. 原子与分子物理学报, 2004, 21(2): 0315.
- [22] Nader Mansoori Oghaz, Dariush Shahidi, Ebrahim Ghiamati, Behzad Haghghi. Determination of a potential energy function for nitrogen trifluoride by inversion of the new reduced viscosity collision integrals at zero density[J]. Chem Phys, 2010, 369: 59.
- [23] 朱正和,俞华根. 分子结构与势能函数[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [24] Yang C L, Zhu Z H, Wang R, *et al.* Analytical potential energy functions of the neutral and cationic B_2 [J]. J Mol Struct, 2001, 548: 47.
- [25] Taylor & Francis. The direct determination of potential energy functions from second virial coefficients[J]. Mol Phys, 1972, 24(6): 1185.
- [26] 徐梅,汪荣凯,令孤荣锋,等. BeH, BeD, BeT 分子基态($X^2 \Sigma^+$)的结构与势能函数[J]. 物理学报, 2007, 56(2):0769.
- [27] 施德恒,孙金峰,朱遵略. ${}^7Li_2(X^1 \Sigma g^+)$ 分子的振动能级、转动惯量及离心畸变常数[J]. 物理学报, 2008, 57(1): 0165.
- [28] 陈恒杰,程新路,苏欣纺,等. 阳离子 SiX^+ ($X=F, Cl, S, P, Br$) 分子光谱常数和分子特性的理论研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2007, 44(2): 0356.
- [29] 袁丽,湛晓洪,杨勋. $VN^{n\pm}$ ($n=O,1,2$) 双原子分子离子光谱与分析势能函数研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2011, 48(5):026.
- [30] Wu L, Zheng L J, Yang X H, *et al.* Computer assisted assignments of rotationally resolved molecular spectra[J]. Chin J Chem Phys, 2006, 19(1): 1003.

[责任编辑: 陈向荣]