

LaH 分子的 $X^1\Sigma^+$ 态的势能函数

冉 鸣* 高 涛 朱正和 蒋 刚

(四川大学原子分子物理研究所 成都 610065)

蒋国强 罗德礼 武 胜

(四川材料与工艺研究所 绵阳 621907)

摘 要: 应用原子分子反应静力学原理导出 LaH 分子的电子状态和可能的离解极限, 考虑相对论紧致有效势 RCEP (Relativistic Compact Effective Potential) 近似下, 用 QCISD 方法计算了 LaH 分子基态 $X^1\Sigma^+$ 的平衡几何 R_e 和离解能 D_e 为 2.125 Å 和 2.623 eV, 并在计算出来的一系列单点势能基础上, 用正规方程组拟合 Murrell-Sorbie (M-S) 势能函数, 得到相应态的解析势能函数, 由此计算对应的光谱参数, 其 B_e , α_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 的理论值, 分别为: 3.7333, 0.0723, 1461.73 和 21.383 cm^{-1} .

关键词: LaH; 相对论紧致有效势 (RCEP); 势能函数

中图分类号: O561.1

文献标识码: A

1 引 言

由于过渡金属氢化物在天体物理学、分析化学和表面科学上的重要性, 近年来深受人们的关注, 这其中包括对 LaH 分子的研究. 1975 年 Basics 和 Bernard 用电子能谱^[1, 2]对 LaH 各电子态之间的跃迁谱进行研究, 认为 $^3\Delta$ 是基电子态, 以后对基态、激发态以及其键长和光谱常数^[3-5]进行了理论研究. 1996 年 Ram 和 Bernath 通过傅利叶变换发射光谱证实了 LaH 的基态是 $^1\Sigma^+$, 并确定了键长和部分光谱数据^[6].

用量子力学从头计算方法获得光谱数据是可行的, 但在推广到镧系及其它重元素时遇到了极大的困难, 这是因为这些元素及其化合物的核外电子数目多, 相对论效应十分明显, 因此计算难度相当大. 70 年代末提出并在其后完善的 RECP (Relativistic Effective Core Potential) 方法, 才使这种计算成为可能. Wittborm 等引入 La 的 RECP 和对应的基函数^[7], 用于 LaH 分子激发态间的跃迁计算. 结果与全电子计算比较, 符合较好, 表明有效势方法是可靠的.

在已知 H 原子的电子状态下, 本文用原子分子反应静力学^[8, 9]导出 LaH 分子的可能电子状态, 然后对 La 原子用 RECP 基础上发展起来的相对论紧致有效势 RCEP^[10]及对应的价电子基函数, 对 H 原子用全电子 6-311G* 基集合, 在 QCISD 水平上计算了 LaH 分子的 $X^1\Sigma^+$ 电子态的平衡几何.

* 通讯联系人.

2 LaH 分子的电子状态和离解极限

要获得合理的 LaH 势能函数就必须有 LaH 分子的电子状态和正确离解极限。La 的基态电子状态 3D_2 , 当生成 LaH($C_{\infty v}$) 分子时, 其对称性还会进一步降低, 即 3D_2 分解为 $C_{\infty v}$ 不可约表示的直和

$$^3D_2 = ^2\Sigma^+ \oplus ^2\Pi \oplus ^2\Delta$$

设 H 处于基态 1S_0 , 则 3S_2 向 $C_{\infty v}$ 分解为 $^3\Sigma^+$, 两者直积和约化为

$$^3\Sigma_2^+ \otimes ^3D_2 = ^1, ^3\Sigma^+ + ^1, ^3\Pi + ^1, ^3\Delta$$

因此, 由基态的 H 和基态的 La 生成 LaH 分子的电子状态有 $^1\Sigma^+$ 、 $^3\Sigma^+$ 、 $^1\Pi$ 、 $^3\Pi$ 、 $^1\Delta$ 、 $^3\Delta$, 以上所述可以表述为



这些电子状态均是可能的电子状态。

然而, 由电子组态法可确定 LaH 电子状态, 基于相对论紧致有效势方法(RCEP)在 QCISD 水平计算得到的电子组态为:

$$\begin{array}{cccccc} \alpha & \sigma^2 & \sigma^2 & \pi^4 & \sigma^2 & \sigma^2 \\ E/\text{a.u.} & -1.84559 & -1.07409 & -1.07057 & -0.36358 & -0.19210 \end{array} \quad (2)$$

这时, 计算给出的电子状态为 $^1\Sigma^+$ 。对比(1)和(2)式, LaH 的基电子状态为 $X^1\Sigma^+$ 。根据微观过程可逆性原理, LaH 分子的 $X^1\Sigma^+$ 的离解极限为 $\text{H}(^1S_0)$ 和 $\text{La}(^3D_2)$, 即



计算的势能曲线也表明了这一个相同的结论。

3 LaH 分子的 $X^1\Sigma^+$ 态势能函数和光谱参数的量子力学计算

3.1 相对论紧致有效势方法(RCEP)^[9]

相对论紧致有效势方法即基于全电子相对论原子 Hartree-Fock 数值波函数计算得到的单电子有效势来取代 Hamiltonian 算符中涉及原子实电子势能算符。这种方法有效地处理了 Darwin 效应和质量速度效应, 是一种准确程度很高的近似方法。本计算中, ^{89}La 原子的电子被分割为两部分^[9]: 原子实部分包含 46 个电子(即 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$), 其 RCEP 势的 Gaussian 函数展开式 $\sum d_i r^i e^{-\lambda_i r^2}$ 的系数已列在表 1 中; 而 11 个价电子为 $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$, 其在 RCEP 势下的收缩价电子基函数列于表 2。

3.2 LaH 分子 $X^1\Sigma^+$ 电子态的平衡几何与势能函数

对 La 原子应用 RCEP 势及其对应的基函数, 对 H 原子应用全电子的 6-311G*, 在 QCISD 水平上对 LaH 分子的 $X^1\Sigma^+$ 电子态进行了几何优化和力常数计算, 得到了平衡核间距为 2.125 Å, 由系列单点计算值和正规方程组拟合 Murrell-Sorbie 势能函数式

$$V(\rho) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_4\rho) \quad (4)$$

式中, D_e 为离解能, $\rho = R - R_e$, R_e 为平衡核间距。得到 LaH 的 $X^1\Sigma^+$ 电子态势能函数的参数如

表 1 La 的 RCEP Gaussian 函数形式 $\sum d_k r^{\zeta_k} e^{-\zeta_k r^{1/10}}$

Table 1 Representation of the relativistic La effective core potential in terms of Gaussian functions of the form $\sum d_k r^{\zeta_k} e^{-\zeta_k r^{1/10}}$

n_k	ζ_k	d_k	n_k	ζ_k	d_k
	V_k			V_{d-g}	
1	1.42345	-2.85665	0	1.52169	1.67298
	V_{l-s}		2	1.52182	18.46625
0	22.29739	8.85347		V_{f-g}	
2	1.85112	110.12463	1	2.67762	-4.64430
2	1.64320	-68.41778	1	10.06608	-14.43101
	V_{p-g}				
0	1.77635	2.98675			
2	2.47524	53.65423			

表 2 La 原子基函数^[10]

Table 2 Atomic Basis Set for the valence electron of La atom^[10]

α_{sp}	C_s	C_p	α_d	C_d
	1sp			1d
9.173	-0.054833	-0.009798	1.238	-0.053797
3.120	0.676604	0.231262	0.6061	0.380144
2.104	-1.034429	-0.601215	0.2518	0.720349
1.320	-0.518907	0.195189		
0.4960	1.631603	1.076137		
	2sp			2d
0.2004	1.0	1.0	0.09787	1.0
	3sp			3d
0.6182	-0.107095	-0.051869	0.03536	1.0
0.04546	1.033448	1.008108		
	4sp			
0.01775	1.0	1.0		

表 3. 图 1 中离散点为计算点, 实线为拟合曲线。

表 3 LaH 分子 $X^1\Sigma^+$ 电子态的 M-S 势能参数及各价力常数

Table 3 The M-S potential function and harmonic forces constants of the diatomic species LaH ($X^1\Sigma^+$)

	D_e/eV	$a_1/\text{\AA}^{-1}$	$a_2/\text{\AA}^{-2}$	$a_3/\text{\AA}^{-3}$	$f_1/aJ\text{\AA}^{-2}$	$f_2/aJ\text{\AA}^{-1}$	$f_3/aJ\text{\AA}^{-2}$
ab initio	2.623	2.109	0.726	-8.253×10^{-5}	1.260	-4.026	8.662

应用文献 [8] 的公式

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2) \tag{5}$$

$$f_3 = -6D_e(a_3 - a_1a_2 + a_1^3/3) \tag{6}$$

$$f_4 = 24D_e(a_1^2a_2 + 24a_1a_3) \tag{7}$$

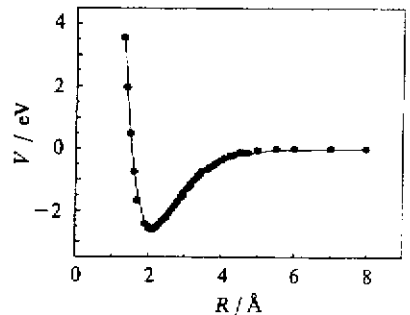


图 1 LaH 的 $X^1\Sigma^+$ 态势能曲线

Fig. 1 The potential curve for LaH ($X^1\Sigma^+$)

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

$$B_e = \frac{h}{8\pi c\mu R_e^2} \quad (9)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(\frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right) \quad (10)$$

$$\omega_e x_e = \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e x_e}{6B_e^2} \right)^2 \right] \quad (11)$$

可由 Murrell-Sorbie 解析势能函数求出对应电子态的光谱参数, 结果列在表 4 中。

表 4 LaH 分子 $X^1\Sigma^+$ 态的平衡几何及光谱常数

Table 4 The equilibrium geometry, dissociation energy and the spectroscopic parameters of LaH ($X^1\Sigma^+$)

D_e / eV	R_e / Å	B_e / cm^{-1}	α_e / cm^{-1}	ω_e / cm^{-1}	$\omega_e x_e$ / cm^{-1}
2.623	2.125	3.733	0.0723	1461.73	21.38307
2.60 ^[6]	2.08 ^[6]	3.816 ^[11]	0.0774 ^[6]	1433 ^[6]	

4 结 论

本文用原子分子反应静力学原理推导出了 LaH 分子基态电子状态 $X^1\Sigma^+$ 及其离解极限, 在考虑相对论紧致有效势 (RCEP) 近似下, 用 QCISD 方法计算了 LaH 基态 $X^1\Sigma^+$ 的 Murrell-Sorbie 解析势能函数及其对应的平衡几何与光谱参数。分析表 3、表 4, 可见计算的势能函数、光谱数据与文献和实验值比较一致, 对比图 1, 可见离解极限也与第 2 部分的推导 (3) 式相符, 但是计算的平衡核间距 R_e 比 Kalyan 的^[6] 略偏高, 这可能是由于各自采用的计算方法不同造成的。本文 RCEP 方法是基于 Walter 等提出的全相对论近似^[10], 而 Kalyan 等使用的是全活动空间 (MCSCF(CASSCF)) 及相对论 CI 方法^[6], 因此可以预计其计算结果不如全相对论 RCEP 方法。这表明应用 RCEP 方法从头计算 LaH 重金属分子是可行的。

参 考 文 献

- [1] Basics R, Bernard A. C. R. Acad. Sci. B., 1975, 280: 77
- [2] Bernard A, Basics R. Canada J. Phys., 1976, 54: 1509
- [3] Dolg M, Stoll H, et al. Theor. Chem. Acta., 1989, 75(5): 369
- [4] Kalyan K D, Balasubramanian K. Chem. Phys. Lett., 1990, 172(5): 372
- [5] Kuchle W, Dolg M, Stoll H. J. Phys. Chem. A., 1997, 101: 7128
- [6] Ram R S, Bernath P F. J. Chem. Phys., 1996, 104: 6444
- [7] Wittborn C, Wahlgren U. Chem. Phys., 1995, 201: 357
- [8] Zhu Zhenghe (朱正和). Atomic and Molecular Reaction Statics (原子分子反应静力学), Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1996

- [9] Zhu Zhenghe (朱正和), Yu Huagen (俞华根), *Molecular Structure and Potential Energy Function (分子结构与分子势能函数)*, Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1997
- [10] Walter J S, Morris K, *et al.* . *Canada J. Chem.* , 1992, **70**: 612
- [11] Huber K P, Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol.4, Constants of Diatomic Molecules—Tables*, 1979

Potential Energy Function for State $X^1\Sigma^+$ of LaH

Ran Ming* Gao Tao Zhu Zhenghe Jiang Gang

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065*)

Jiang Guoqiang Luo Deli Wu Sheng

(*Sichuan Institute of Material and Technology, Mianyang 621907*)

Abstract The present work has derived the potential energy function for the ground state $X^1\Sigma^+$ of LaH in Murrell–Sorbie function form. In the first place, the electronic state and its reasonable dissociation limits are correctly determined based on Atomic and Molecular Reaction Statics (AMRS), and then, using the relativistic compact effective potential (RCEP) for La, the equilibrium geometry and dissociation energy for LaH have been calculated by the QCISD method. The calculated results for R_e , D_e , B_e , α_e , ω_e and $\omega_e \chi_e$ are 2.125 Å, 2.623 eV, 3.7333 cm⁻¹, 0.0723 cm⁻¹, 1461.73 cm⁻¹ and 21.383 cm⁻¹ respectively, which are in good agreement with experimental or calculated values in references.

Key words LaH, Relativistic Compact Effective Potential (RCEP), Potential Energy Function

* To whom correspondence should be addressed.