

Ni₂ 分子的自旋极化效应

阎世英^{a, b*}, 朱正和^a

(a. 四川大学原子分子物理所, 成都 610065 ;

b. 青岛大学理工学院物理系, 青岛 266071)

摘要: 采用 Gaussian98 程序中 B3P86 密度泛函(DFT)方法, 对 Ni₂ 分子进行了优化, 得到该分子基态为 5 重态, 并且首次发现了过渡金属中 Ni₂ 分子存在自旋极化效应. 计算得到了该分子的力学常数、光谱数据及势能函数. 计算结果表明: 该分子基态离解能为 1.835 eV, 平衡键长为 0.2243 nm, 谐振频率为 262.35 cm⁻¹, 二阶、三阶、四阶力学常数分别为 1.1901 aJ/nm²、-5.8723 aJ/nm³ 及 21.2515 aJ/nm⁴, 得到了 Ni₂ 分子的 Murrell-Sorbie 势能函数.

关键词: Ni₂; 自旋极化; 密度泛函; 势能函数

中图分类号: O561.4 文献标识码: A

Spin Polarization Effect of Ni₂ Molecule

Yan Shiyong^{a, b*}, Zhu Zhenghe^a

(a. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065 ;

b. Physics of Department, College of Science and Engineering Qingdao University, Qingdao 266071)

Abstract The density functional (B3P86) method has been used to optimize the structure of Ni₂ molecule. Results show that the ground state for Ni₂ molecule is 5 multiple state, not 1 multiple state and 3 multiple state the literatures concluded. That shows the spin polarization effect of Ni₂ molecule of transition metal elements for the first time. They take 1 multiple state and 3 multiple state as the ground state of the Ni₂ molecule because the minimal energy value of 1 multiple state, 3 multiple state and 5 multiple state of Ni₂ molecule are very close to each other. Meanwhile, we have not found out any spin pollution and the ground state wave function doesn't mingle with wave function with higher energy state. The result shows that the ground state for Ni₂ molecule is 5 multiple state, which shows the spin polarization effect of Ni₂ molecule of transition metal elements. That is, there exist 4 parallel spin electrons, at this time; the number of the non-conjugated electron is the most. These electrons occupy different spacious tracks so that the energy of Ni₂ molecule reduces to the minimum. It shows that the effect of parallel spin of Ni₂ molecule is larger than the effect of the conjugated molecule. It is obviously related to the effect of electron d delocalization. The Murrell-Sorbie potential function with the parameters for ground state for Ni₂ molecule are also derived. Dissociation energy of the ground state Ni₂ molecule is 1.835 eV, the equilibrium bond length is 0.2243 nm, and the vibration frequency is 262.35 cm⁻¹. The force constants f_2 , f_3 and f_4 are 1.1901 aJ/nm², -5.8723 aJ/nm³, 21.2505 aJ/nm⁴ respectively.

Keywords Ni₂, Spin polarization, Density functional theory, Potential function

1 引 言

过渡元素特别是第四周期过渡元素的分子结构,是一个重要研究热点.例如,对于 Ni_2 分子来讲,最初确定其基态为 $^3\Gamma_u$ 或 $^3\Gamma_g^{[1]}$,但是没有给出重要的光谱数据 ω_e 及 $\omega_e\chi_e$.2000 年 Christopher 称他们用密度泛函(DFT)方法对 Ni_2 分子进行了计算, Ni_2 分子的基态为 $^1\Sigma_g^{+[2]}$,若以 $^1\Sigma_g^+$ 作为 Ni_2 分子的基态, ω_e 与共振拉曼光谱所得结果相差比较大^[2],尤其是离解能 D_e 与实验值^[6]相距之大,令人对其计算结果不能接受,实验给出 Ni_2 分子的离解能 D_e 为 2.058 eV,而他们的计算结果只有 0.07 eV.这足以说明其计算结果的不可靠性了.

Ni_2 分子基态的确定是一个难题,这或许与 Ni 的基电子组态 $3d^84s^2$ 中 d 电子的离域性有关.

本工作采用 Gaussian98 程序^[3],用 DFT 中的 B3P86 方法,优化并计算了 Ni_2 分子,得到该分子的结构与势能函数.计算结果表明, Ni_2 分子的 1、3、5 重态相对应的最小能量的确比较接近.但是却与前人所得到的结果均不一致.其基态既不是 1 重态,也不是 3 重态,而是 5 重态.其结果表明:过渡金属中相同原子构成的双原子分子,如 Ni_2 分子中,存在自旋极化效应.本人对也过渡金属中 Ti_2 分子进行过研究.判定 Ti_2 分子中存在自旋极化效应.其它过渡金属元素双原子分子及团簇的结构的研究正在进行中.用 DFT 方法,对许多重元素分子结构的研究已经有不少成功的例子^[4],证明该方法是可靠的.

2 理论方法和计算

Ni 原子的电子组态为 $3d^84s^2$, $4s^2$ 是一个满壳层结构,由 $3d^8$ 可得 Ni 原子的基电子状态为 $^3F_{4,3,2}$. $^3F + ^3F$ 构成的 Ni_2 分子可能为 1、3、5 重态.根据计算, Ni_2 分子的基态为:4 个电子平行自旋的 5 重态,表现为分子中的电子的自旋极化效应.

由原子分子反应静力学^[5]: Ni_2 分子属 $D_{\infty h}$ 群, Ni 原子的电子状态为 3F ,根据分子电子状态构造原理,当两个相同原子生成线型分子时,原子群可以分解为 $D_{\infty h}$ 分子群表示的直和,即:

$$^3F_g = ^3\Sigma_g^- + ^3\pi_g + ^3\Delta_g + ^3\Phi_g$$

与另一个球形对称的 Ni 原子的直积

$$^3F_g \times ^3F_g = (^3\Sigma_g^- + ^3\pi_g + ^3\Delta_g + ^3\Phi_g) \times (^3\Sigma_g^- + ^3\pi_g + ^3\Delta_g + ^3\Phi_g)$$

$$\begin{aligned} &= ^{1,3,5}\Sigma_g^+ + ^{1,3,5}\pi_g + ^{1,3,5}\Delta_g + ^{1,3,5}\Phi_g + \\ & \quad ^{1,3,5}\pi_g + ^{1,3,5}\Sigma_g^+ + ^{1,3,5}\Sigma_g^- + ^{1,3,5}\Delta_g + \\ & \quad ^{1,3,5}\pi_g + ^{1,3,5}\Phi_g + ^{1,3,5}\Delta_g + ^{1,3,5}\Gamma_g + \\ & \quad ^{1,3,5}\Delta_g + ^{1,3,5}\pi_g + ^{1,3,5}\Phi_g + ^{1,3,5}\Sigma_g^+ + \\ & \quad ^{1,3,5}\Sigma_g^- + ^{1,3,5}\Gamma_g + ^{1,3,5}\pi_g + ^{1,3,5}H_g + \\ & \quad ^{1,3,5}\Phi_g + ^{1,3,5}\Delta_g + ^{1,3,5}\Gamma_g + ^{1,3,5}\pi_g + \\ & \quad ^{1,3,5}H_g + ^{1,3,5}\Sigma_g^+ + ^{1,3,5}\Sigma_g^- + ^{1,3,5}I_g \\ &= ^{1,3,5}\Sigma_g^+(4) + ^{1,3,5}\Sigma_g^-(3) + \\ & \quad ^{1,3,5}\pi_g(6) + ^{1,3,5}\Delta_g(5) + ^{1,3,5}\Phi_g(4) + \\ & \quad ^{1,3,5}\Gamma_g(3) + ^{1,3,5}I_g + ^{1,3,5}H_g(2) \end{aligned}$$

这些均为 Ni_2 分子的可能电子状态,用 Gaussian98 程序中密度泛函(DFT)中的 B3P86 方法对这些可能的电子状态进行优化计算.对 Ni_2 分子的 1、3、5 重态优化所得的平衡核间距及相应的分子能量和总自旋 s 预期值及计算值见表 1.

自旋污染是在非限制从头计算中的误差,通常在总能量中轻微出现.这是由于基态波函数和更高能态波函数发生混合.高的自旋污染会影响结构和布局数分析,并且极大地影响自旋密度.它还会影响收敛,特别是 MPn 任务.可以通过比较总自旋 s 的预期值和计算值来验证自旋污染. s 应当等于 $s(s+1)$ (这里的 s 为 Ni_2 分子的总自旋).一般来讲,偏差不超过正确值 10% 的计算通常是可以接受的.

表 1 Ni_2 分子多重态优化结果
Table 1 Optimum results of Ni_2 molecule

Multiplicity	R_e/nm	$E/a. u.$	Expectance of spin s	Calculation of spin s
1	0.2575	-3017.4597	0	
3	0.2462	-3017.5795	2	2
5	0.2243	-3017.6067	6	6

从表 1 可以发现,对于 Ni_2 分子来讲,随着多重性的增加,分子能量在依次降低,分子中未成对的电子在增加.也就是,在 Ni_2 分子轨道中,未配对的电子越多,那么相应的该分子的能量就越低,即该分子越稳定.称此现象为自旋极化效应.电子配对可以降低系统的能量,但是,平行自旋电子的交换积分则是不为零的正值,从而也导致系统能量降低.这表明,在过渡元素分子中,平行自旋的效应大于电子配对的效应.这显然与 d 电子的离域效应有关.同时,我们发现, Ni_2 分子 1、3、5 重态的能量最小值的确比

较靠近,所以人们有时把 1 重态或 3 重态当作 Ni₂ 分子的基态. 根据我们的系统计算, Ni₂ 分子基态应为 5 重态,而非他们所得的 1 重态或 3 重态. 5 重态为基态说明过渡金属中的双原子分子 Ni₂ 分子存在自旋极化效应. Ni₂ 分子的基态(5 重态)离解能为 $D_e = 1.835$ eV,与实验结果^[6]基本吻合. 从表 1 还可以看出,对于总自旋 s 值,除 1 重态没有在优化结果中出现外,3 重态和 5 重态均与预期值完全吻合. 说明在 DFT 计算中没有任何的自旋污染,基态波函数和更高能态波函数没有发生任何混合.

3 势能函数和光谱数据

采用 Gaussian98 程序中 DFT 的 B3P86 方法对 Ni₂ 分子的 1、3、5 重态(基态)进行扫描计算,得到一系列单点势能值,采用最小二乘法拟合为 Murrell-Sorbie 势能函数形式^[7,8]:

$E(\rho) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho)$
 式中, $\rho = R - R_e$, R 为核间距; R_e 为平衡核间距; D_e 为离解能; a_1 、 a_2 、 a_3 为一、二、三次项系数,它们可以被拟合得到. 其结果见表 2.

根据上述拟合数据所得的 Murrell-Sorbie 势能函数,其相应势能曲线及相对应的该多重态的扫描结果如图 1. 从图 1 中可以看出,拟合结果与扫描结果吻合的很好. 图 1 中从上至下分别为 1、3、5 重态. 每个态包括两条线,一条是扫描结果,另一条是拟合结果,二者吻合的很好,说明拟合是成功的. 5 重态是 Ni₂ 分子的基态.

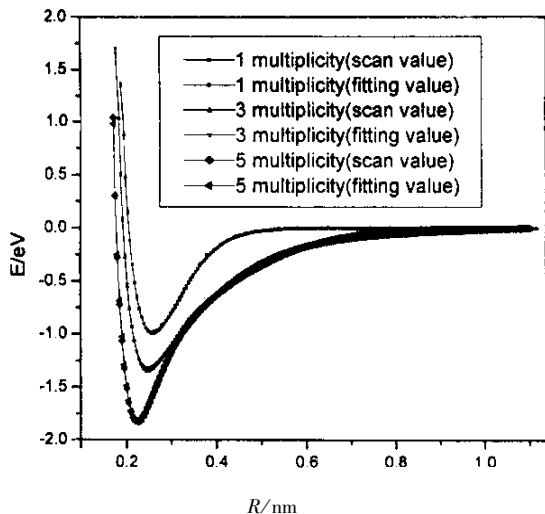


图 1 Ni₂ 分子势能曲线

Fig. 1 The potential curve for Ni₂ molecule

由 Murrell-Sorbie 势能函数中参数与力常数的关系,以及力常数 f_2 、 f_3 、 f_4 与光谱数据的关系,可得基态 Ni₂ 分子的光谱数据和力常数,见表 3.

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2)$$

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

$$f_4 = D_e a_1^4 - 6f_2 a_1^2 - 4f_3 a_1$$

$$f_2 = 4\pi^2 m \omega_e^2 c^2$$

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

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

表 2 Ni₂ 分子的 Murrell-Sorbie 势能函数参数

Table 2 Parameters for Murrell-Sorbie potential function about Ni₂ molecule

Multiplicity	D_e/eV	R_e/nm	$a_1/0.1\text{nm}^{-1}$	$a_2/0.1\text{nm}^{-2}$	$a_3/0.1\text{nm}^{-3}$
5	1.835	0.2243	1.604	-0.738	0.770
3	1.344	0.2462	1.564	-0.232	0.596
1	0.993	0.2575	3.002	2.643	1.056

表 3 Ni₂ 分子的光谱数据及力常数

Table 3 The mechanical parameters and spectral data for Ni₂ molecule

Multiplicity	$f_2/(\text{kJ}/\text{nm}^2)$	$f_3/(\text{kJ}/\text{nm}^3)$	$f_4/(\text{kJ}/\text{nm}^4)$	$\alpha_e/10^{-4}\text{cm}^{-1}$	$\omega_e X_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}
5	1.1901	-5.8723	21.2505	8.0145	1.6315	0.1141	262.35
3	0.6263	-2.8849	10.1446	7.8714	1.3764	0.0948	190.32
1	0.5924	-2.0402	5.3869	4.7611	0.7665	0.0867	185.09

现将本工作计算结果和可查阅到的实验结果列于表 4 进行比较. 从表 4 可见, 我们计算所得的平衡键长 R_e 和离解能 D_e 与实验值比较符合, 所得的谐振频率 ω_e 与实验值整数位完全一致. 由此看到, 我们对基态 Ni_2 分子的计算结果比较成功.

表 4 基态 Ni_2 分子的计算结果与实验结果的比较

Table 4 The comparison of our work and experimental results

	R_e/nm	D_e/eV	ω_e/cm^{-1}
This work	0. 2243	1. 835	262. 35
Experiment	0. 2154 ^[9]	2. 058 ^[6]	262. 20 ^[10]

4 结 论

我们用 B3P86 密度泛函 (DFT) 方法对 Ni_2 分子的 1、3、5 重态进行了系统计算, 结果表明, Ni_2 分子基态应为 5 重态, 而非文献^[1, 2]所得的 1 重态或 3 重态. Ni_2 分子的 1、3、5 重态的能量最小值的确比较接近, 这就是有些人把 1 重态或 3 重态当作是 Ni_2 分子基态的原因所在. 并且在 DFT 计算中没有发现任何的自旋污染, 基态波函数和更高能态波函数没有发生混合. 5 重态为基态说明过渡金属中的双原子分子 Ni_2 分子存在自旋极化效应, 即在 Ni_2 分子中有 4 个平行自旋的价电子, 此时 Ni_2 分子中的未配对电子最多, 这些电子占据不同的空间轨道, 使得 Ni_2 分子能量最低, 说明该分子中平行自旋的效应大于电子配对的效应, 这显然与 d 电子的离域效应有关. 5 重态(基态) Ni_2 分子的 $D_e = 1.835 \text{ eV}$, 平衡键长为 0. 2243 nm, 得到了 Ni_2 分子的 Murrell-Sorbie 势能函数, 导出了基态 Ni_2 分子的谐振频率为

262.35 cm^{-1} , 二阶、三阶、四阶力常数分别为 1.1901 aJ/nm^2 、 -5.8723 aJ/nm^3 和 21.2505 aJ/nm^4 , 我们所得的结果与实验结果吻合很好. 说明我们对基态 Ni_2 分子的计算结果比较成功. 这些结果有助于进一步了解过渡金属分子结构特性.

参 考 文 献

- [1] Morse M D. *Chem. Rev.*, 1986, **86**:1049
- [2] Barden C J, Rienstra-Kiracofe J C, Schaefer III H F. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**:690
- [3] GAUSSIAN 98, Revision A. 9: Frish M J, Trucks G W, et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [4] Wang Hongyan (王红艳), Zhu Zhenghe (朱正和), Fu Yibei (傅依备), Wang Xiaolin (王小琳), Sun Ying (孙颖). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**:265
- [5] Zhu Zhenghe (朱正和). *Atomic and Molecular Reaction Statics (原子与分子反应静力学)*, Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1996.
- [6] Morse M D, et al. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**:5400
- [7] Zhu Zhenghe (朱正和), Yu Huagen (俞华根). *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function (分子结构与分子势能函数)*, Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1997.
- [8] Murrell J N, Carter S, Farantos S C, Huxley P, Varandas A J C. *Molecular Potential Energy Function*, John Wiley, Sons Ltd. M, 1984.
- [9] Pinegar J C, Langenberg J D, Arrington C A, Spain E M, Morse M D. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**:666
- [10] Wang H, Haouari H, Craig R, Lombardi J R, Lindsay D M. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**:3420