

LiH<sup>+</sup>和LiH<sup>-</sup>势能函数与光谱参数的理论计算\*

江文世

(西昌学院 办公室,四川 西昌 615013)

**【摘要】**用密度泛函理论B3LYP方法和6-311++G\*\*基函数对LiH<sup>+</sup>和LiH<sup>-</sup>分子离子进行理论计算研究。结果表明,这两个分子离子的基态均为<sup>2</sup>Σ,其势能函数可以用Murrll-Sorbie来表达。通过势能函数参数得到分子离子的光谱数据。

**【关键词】**LiH分子离子;势能函数;密度泛函理论(DFT)

**【中图分类号】**O561 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2008)03-0059-02

分子势能函数是分子电子能量的完全描述,同时也是核运动的势能函数,是研究原子与分子碰撞和分子反应动力学的基础<sup>[1-4]</sup>。LiH被认为是一种有广泛应用前景的氢能载体材料,在微量H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>存在下,LiH的反应过程及机理十分复杂,进一步开展相关的理论研究意义重大<sup>[5]</sup>。其分子基态结构与势能函数和光谱参数已有报导<sup>[5-7]</sup>,但其离子的结构与势能函数和光谱数据未见报导,这些在锂电池的开发、充放电及提高电池的使用寿命等应用研究具有一定意义。本文在B3LYP/6-311++G\*\*理论水平对LiH<sup>+</sup>和LiH<sup>-</sup>分子离子的基态势能函数进行计算,进而获得光谱数据。

## 1 基本原理

一价双原子分子离子的势能函数可以用Murrll-Sorbie(M-S)函数来表达<sup>[8]</sup>:

$$V(R) = -D_e(1 + a_1 p + a_2 p^2 + a_3 p^3) \exp(-a_1 p) \quad (1)$$

其中, $p = R - R_e$ , $R$ 为核间距, $R_e$ 为平衡值,通过计算得到平衡核间距 $R_e$ 及不同 $R$ 下的能量值,然后用最小二乘法拟合出M-S势能函数,再计算出光谱数据。

(1)式中参数 $D_e$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 和光谱数据的关系为:

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

$$f_3 = -6D_e(a_3 - a_1 a_2 + a_1^3/3) \quad (3)$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2 a_2 + 24a_1 a_3) \quad (4)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2} \quad (5)$$

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

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

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

公式中 $f_2$ 、 $f_3$ 、 $f_4$ 分别为二阶,三阶,四阶力常数,单位分别为 $\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-2}$ 、 $\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 、 $\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-4}$ , $\mu$ 为折合质量, $c$ 为光速, $\omega_e$ 和 $\omega_{ex_e}$ 分别为谐振频率和非谐振频率, $B_e$ 和 $\alpha_e$ 分别为刚性转动常数和刚性转动常数, $D_e$ 为离解能, $\omega_e$ 、 $\omega_{ex_e}$ 、 $B_e$ 和 $\alpha_e$ 单位为 $\text{cm}^{-1}$ 。

## 2 计算结果与讨论

在B3LYP/6-311++G\*\*理论水平对LiH<sup>+</sup>分子离子二重态和四重态进行优化计算,得到其平衡核间距分别为2.1885和1.9776 Å,平衡能量分别为-7.7927和-5.5826 Hartree。由此看出,LiH<sup>+</sup>分子离子的基态为二重态,电子组态为: $\alpha$ 电子 $\sigma\sigma$ , $\beta$ 电子 $\sigma$ ,电子状态为<sup>2</sup>Σ。同理计算获得LiH<sup>-</sup>分子离子的基态为二重态,电子组态为: $\alpha$ 电子 $\sigma\sigma$ , $\beta$ 电子 $\sigma$ ,电子状态为<sup>2</sup>Σ。进一步对LiH<sup>+</sup>和LiH<sup>-</sup>分子离子的基态进行势能单点计算,得到势能曲线,并拟合M-S函数。结果见表1和图1。

表1 LiH<sup>+</sup>和LiH<sup>-</sup>基态势能函数的参数

分子离子	$R_e / \text{nm}$	$D_e / \text{ev}$	$a_1 / \text{nm}^{-1}$	$a_2 / \text{nm}^{-2}$	$a_3 / \text{nm}^{-3}$
(LiH <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> Σ	0.21885	0.1469	28.71	174.3	4542.8
(LiH <sup>-</sup> ) <sup>2</sup> Σ	0.16683	1.6654	21.69	98.31	445.7

图1和图2分别为LiH<sup>+</sup>和LiH<sup>-</sup>离子的势能曲线,其中实线为拟合M-S函数曲线,圆圈为单点计算的势能曲线。势能曲线图表明它们均具有对应离子的稳定平衡结构的极小点,说明LiH<sup>+</sup>和LiH<sup>-</sup>分子离子

基态能稳定存在。计算的势能曲线与拟合得到的M-S势能函数曲线吻合很好,表明LiH<sup>+</sup>和LiH<sup>-</sup>分子离子基态的解析势能函数可由Murrll-Sorbie函数来准确表达。

收稿日期:2008-07-12

\*基金项目:四川省教育厅自然科学青年基金(项目编号:07ZB080)

作者简介:江文世(1968-),男,副教授,硕士,主要从事化学教学和研究。

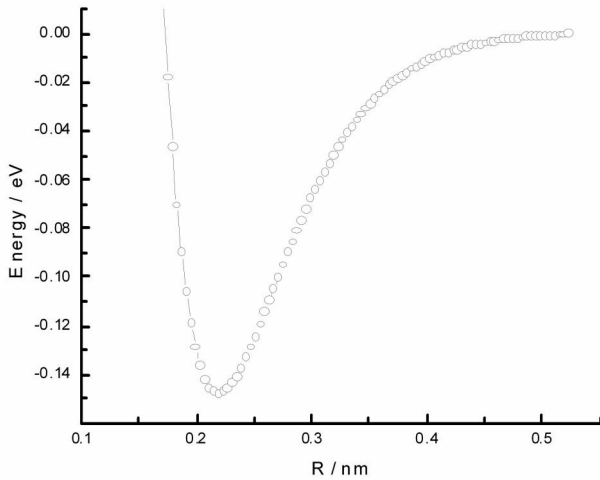


图1 LiH<sup>+</sup>分子离子的基态势能曲线

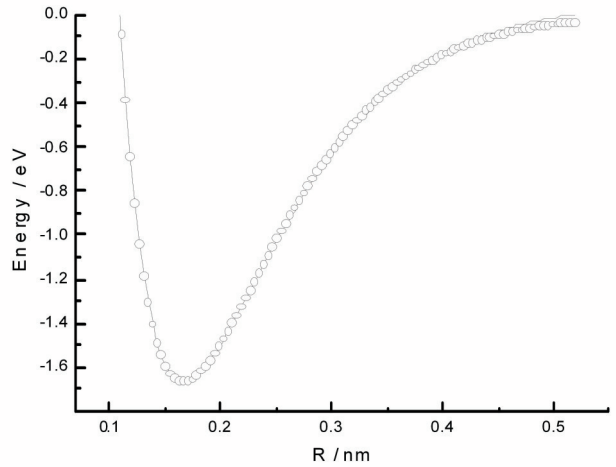


图2 LiH<sup>-</sup>分子离子的基态势能曲线

由表1给出的势能函数参数和公式(2)~(8)计算得到LiH<sup>+</sup>和LiH<sup>-</sup>分子离子基态的力常数和光谱数据,见表2。

表2 LiH<sup>+</sup>和LiH<sup>-</sup>分子离子基态势力常数和光谱数据

分子离子	$f_2 / \text{fJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3 / \text{fJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4 / \text{fJ}\cdot\text{nm}^{-4}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	$B_e / \text{cm}^{-1}$	$\alpha_e / \text{cm}^{-1}$
(LiH <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> Σ	1.1195	-1.04871	81.028	464.6385	176.8124	3.9987	1.2044
(LiH <sup>-</sup> ) <sup>2</sup> Σ	0.07317	0.98311	90.1179	1187.8197	26.5492	6.8812	0.2608

注释及参考文献:

- [1]李权,卢红. PuN分子的结构与垂直电离势的理论计算[J].四川师范大学学报(自然科学版),2003,26(3):282-285.
- [2]李权,朱正和. AuZn和AuAl分子基态和低激发态的势能函数与热力学性质[J].物理学报,2008:57(6):3419-3424.
- [3]卢红. UC分子结构与势能函数[J].四川师范大学学报(自然科学版),2003,26(5):523-526.
- [4]耿振铎,王玉平. GaN和GaN<sub>2</sub>分子基态结构与解析势能函数[J].原子与分子物理学报,2008,25(3):727-732.
- [5]罗德礼,蒙大桥,朱正和. LiH, LiO和LiOH的分析势能函数与分子反应动力学[J].物理学报,2003,52(10):2438-2442.
- [6]江文世,吴开映. LiH, BeH和BH基态分子结构与势能函数[J].四川师范大学学报(自然科学版),2005,28(4):469-471.
- [7]谢安东,施德恒,朱遵略,等. LiH分子基态和低激发态的势能函数[J].化学物理学报,2005,(5):387-392.
- [8]朱正和,俞华根. 分子结构与势能函数[M].北京:科学出版社,1997.

### Theoretical Calculation of Potential Energy Function and Spectra Data for LiH<sup>+</sup> and LiH<sup>-</sup>

JIANG Wen-shi

(Dean's Office, Xichang College, Xichang, Sichuan 615013)

**Abstract:** The LiH<sup>+</sup> and LiH<sup>-</sup> molecular ions have been studied using density functional theory B3LYP method and 6-311++G\*\* basis set. Their analytic potential energy functions are in good agreement with the Murrell-Sorbie function, and the ground state is X<sup>2</sup>Σ for LiH<sup>+</sup> and LiH<sup>-</sup> molecular ions. Their spectra data have been derived.

**Key words:** LiH molecular ions; Potential energy function; Density functional theory