

# AsS<sup>X</sup> 分子离子的基态结构与势能函数

蒋利娟<sup>1</sup>, 孔素真<sup>2</sup>, 蒋 聪<sup>3</sup>

(1. 新乡学院 物理与电子工程系, 河南 新乡 453003; 2. 河南牧业经济学院, 郑州 450008;

3. 河南财经政法大学 工商管理学院, 郑州 450000)

**摘 要:**应用 B3LYP、B3P86 方法对 AsS 分子、AsS<sup>+</sup>、AsS<sup>-</sup> 离子基态进行几何优化和单点能扫描计算, 与实验值比较, 得出最优平衡结构和最优基组. 用最小二乘法拟合得到 AsS<sup>X</sup> (X = -1, 0, +1) 分子(离子)基态的 Murrell-Sorbie 势能函数, 并计算 AsS<sup>X</sup> 分子(离子)的谐振频率和光谱常数, 这为 AsS<sup>X</sup> 分子(离子)的反应动力学提供了理论依据.

**关键词:** AsS; 基态结构; 势能函数

**中图分类号:** O561.1

**文献标志码:** A

分子势能函数和光谱常数是对分子内部的能量、力学量、几何结构和光谱性质系统的描述, 因此, 它是研究原子分子性质的重要途径之一. 另外, 分子势能函数对分子的内部结构是在 Born-Oppenheimer 近似下进行描述的, 根据光谱常数的性质可以对一些分子进行一些探究, 所以它也是研究原子分子物理学的基础. 双原子分子的结构相对比较简单, 其势能形式也相对简单, 但其物理和化学性质在天文、催化等领域有重要的应用. 双原子分子势能函数对多原子分子势能函数的构造及分子反应动力学的研究也起着关键作用<sup>[1-4]</sup>. 砷是地壳的组成成分之一, 砷在我国的产量接近全球产量的 50%, 砷大多以化合物形式而存在. 砷及其化合物在农药和多种合金中得到了广泛的运用<sup>[5]</sup>. 但砷对健康是有危害的, 由工农业生产以及生活燃煤砷污染所造成的砷中毒时有发生. 因此, 对砷及其化合物的研究有着重要的现实意义. 本文运用 Gaussian03 计算了分子离子基态的势能函数和光谱参数, 其势能函数在其它文献中还没有详细报道.

密度泛函理论(density functional theory, 简称 DFT), 是用泛函的形式来描述体系的能量, 杂化泛函 B3LYP 和 B3P86 能够在计算精度和计算代价达到较好的平衡, 因而在物理、化学和生物等学科领域得到了广泛应用. 根据量子力学原理, 运用 Gaussian03 程序包, 选用不同的方法和基组对 AsS<sup>X</sup> 分子离子基态的平衡结构进行计算, 与实验值进行比较, 用优选出的 B3P86/6-311G(df)方法对 AsS 分子、B3P86/6-311++G(d,p)方法对 AsS<sup>X</sup> 离子进行单点能扫描计算, 拟合合成 AsS<sup>X</sup> 分子离子基态的 Murrell-Sorbie 函数, 并得到了其光谱常数, 其中 AsS 分子、AsS<sup>+</sup> 离子的光谱常数与实验值符合, AsS<sup>-</sup> 离子的光谱常数为首次得到.

## 1 计算 AsS<sup>X</sup> 的势能函数

采用 B3LYP 和 B3P86, 选择 6-311g, 6-311++g(d,p), 6-311g(df), 6-311++g(3df,3pd) 和 aug-cc-pvtz 多个基组对 AsS<sup>X</sup> 分子离子的几何构型优化, 由计算得知, AsS, AsS<sup>+</sup>, AsS<sup>-</sup> 的基态电子态分别为研

收稿日期:2014-05-03; 修回日期:2014-09-26.

基金项目:国家自然科学基金(11447154); 河南省基础与前沿技术研究计划项目(132300410007); 河南省高校科技创新人才项目(14HASTIT044); 河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A140030; 15A140032); 新乡学院“理论物理”重点学科建设资助.

作者简介(通信作者): 蒋利娟(1972-), 女, 河南滑县人, 新乡学院副教授, 博士, 主要从事原子与分子的研究, E-mail: jianglijuan2003@163.com.

X<sup>2</sup>Π, X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>, X<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup>, 平衡结构优化结果如表 1 所示. 其中运用 B3P86/6-311g(df) 计算的 AsS 分子的结构为 R<sub>AsS</sub> = 0.201 82 nm, 与参考文献[6]中的实验值 R<sub>AsS</sub> = 0.201 74 nm 最为接近, 仅相差 0.000 08 nm; 另外, 对 AsS<sup>+</sup> 离子的计算值与实验值 R<sub>AsS<sup>+</sup></sub> = 0.194 47 nm 进行了比较, 得出 B3P86/6-311++g(d,p) 计算出来的平衡结构 R<sub>AsS<sup>+</sup></sub> = 0.194 58 nm 为最优结果, 仅相差 0.000 11 nm, 然后用优选出的 B3P86/6-311g(df) 对 AsS 分子、B3P86/6-311++G(d,p) 对 AsS<sup>x</sup> 离子进行单点能扫描. 单点势能值拟合为 Murrell-Sorbie 势能函数<sup>[7-11]</sup>.

$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho)$ , 其中,  $\rho = R - R_e$ ,  $R$  和  $R_e$  分别为核间距和平衡核间距;  $D_e$ 、 $a_1$ 、 $a_2$  及  $a_3$  为拟合系数; 结果列于表 2 中.

表 1 基态 AsS<sup>x</sup> 的平衡核间距 R<sub>0</sub>

分子	方法	6-311G	6-311++G(d,p)	6-311G(df)	6-311++G(3df,3pd)	aug-cc-pvtz
AsS	B3LYP	0.211 47	0.203 90	0.203 26	0.202 60	0.203 00
	B3P86	0.209 83	0.202 48	0.201 82	0.201 27	0.201 66
AsS <sup>+</sup>	B3LYP	0.20220	0.195 73	0.195 03	0.194 84	0.195 22
	B3P86	0.200 79	0.194 58	0.193 88	0.193 77	0.194 13
AsS <sup>-</sup>	B3LYP	0.224 46	0.214 52	0.214 93	0.212 75	0.213 12
	B3P86	0.222 35	0.212 74	0.212 93	0.210 99	0.211 42

表 2 基态 AsS<sup>x</sup> 分子离子的 Murrell-Sorbie 势能函数

分子	数值	R <sub>e</sub> /nm	D <sub>e</sub> /eV	a <sub>1</sub> /nm <sup>-1</sup>	a <sub>2</sub> /nm <sup>-2</sup>	a <sub>3</sub> /nm <sup>-3</sup>
AsS	计算值	0.201 82	4.171 8	36.563	310.256	983.818
	实验值 <sup>[6]</sup>	0.201 74	—	—	—	—
AsS <sup>+</sup>	计算值	0.194 58	8.937 0	25.330	101.388	475.066
	实验值 <sup>[6]</sup>	0.194 47	—	—	—	—
AsS <sup>-</sup>	计算值	0.212 74	5.173 4	25.192	152.960	685.257

图 1 为 AsS<sup>x</sup> 分子离子的势能曲线, 其中扫描的势能点为 100 个, 核间距间隔为 0.01nm. 离散圆圈为理论计算单点势能值, 实线为拟合 Murrell-Sorbie 势能函数曲线. AsS<sup>x</sup> 分子离子的势能曲线的最低端分别对应 AsS 分子稳定平衡结构 R<sub>AsS</sub> = 0.201 82 nm、AsS<sup>+</sup> 离子稳定平衡结构 R<sub>AsS<sup>+</sup></sub> = 0.194 58 nm、AsS<sup>-</sup> 离子稳定平衡结构 R<sub>AsS<sup>-</sup></sub> = 0.212 74 nm, 说明 AsS 分子、AsS<sup>+</sup> 离子、AsS<sup>-</sup> 离子能稳定存在. 为了比较 AsS 分子、AsS<sup>+</sup> 离子、AsS<sup>-</sup> 离子的稳定性, AsS<sup>x</sup> 分子离子的势能曲线如图 4 所示, 从图中可以看到: AsS<sup>+</sup> 分子的离解能最大, AsS<sup>-</sup> 离子的离解能次之, AsS 离子的离解能最小. 所以, AsS<sup>x</sup> 的稳定性关系为: AsS<sup>+</sup> > AsS<sup>-</sup> > AsS.

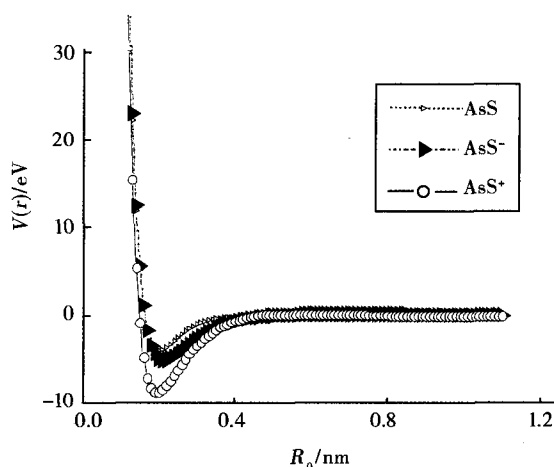


图 1 AsS<sup>x</sup> 的势能曲线

表 3 AsS<sup>x</sup> 分子离子的力常数与光谱数据

分子	数值	f <sub>2</sub> /(aJ·nm <sup>-2</sup> )	f <sub>3</sub> /(aJ·nm <sup>-3</sup> )	f <sub>4</sub> /(aJ·nm <sup>-4</sup> )	ω <sub>e</sub> /cm <sup>-1</sup>	α <sub>e</sub> /cm <sup>-1</sup>	ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub> /cm <sup>-1</sup>	B <sub>e</sub> /cm <sup>-1</sup>
AsS	计算值	478.802	-23 794	833 932	590.105 7	0.000 812	2.231 69	0.184 614
	实验值 <sup>[6]</sup>	—	—	—	567.94	0.000 82	1.97	0.184 76
AsS <sup>+</sup>	计算值	628.342	-28 558.7	1 064 110	672.502 8	0.000 686	1.644 94	0.198 683
	实验值 <sup>[6]</sup>	—	—	—	644.25	0.000 89	2.09	0.198 9
AsS <sup>-</sup>	计算值	272.466	-10 748.1	379 400	474.780 5	0.000 627	1.129 29	0.166 204

然后, 运用 Murrell-Sorbie 势能函数参数与力常数及光谱数据<sup>[7]</sup>间的关系, 计算 AsS 分子的力常数与光谱常数, 为研究砷硫化物提供理论参考数值. 势能函数参数与力常数及光谱数据<sup>[7]</sup>间的关系为:

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2), f_3 = -6D_e\left(a_3 - a_1a_2 + \frac{1}{3}a_1^3\right), f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3),$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi c\mu R_e^2}, \alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e}\left[1 + \frac{f_3R_e}{3f_2}\right], \omega_e\chi_e = \frac{B_e}{8}\left[-\frac{f_4R_e^3}{f_2} + 15\left(1 + \frac{\omega_e\alpha_e}{6B_e}\right)^2\right], \omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2\mu C^2}},$$

其中,  $\mu$  为分子约化质量,  $R_e$  为平衡核间距,  $\omega_e$  为谐振频率,  $\chi_e$  为非谐振动因子,  $C$  为光速,  $B_e$  和  $\alpha_e$  为刚性和非刚性转动因子. 运用以上式子, 计算 AsS<sup>X</sup> 分子离子的力常数 ( $f_2, f_3, f_4$ ) 和光谱数据 ( $\omega_e, B_e, \alpha_e, \omega_e\chi_e$ ), 列于表 3 中, 其中 AsS 分子, AsS<sup>+</sup> 离子的计算结果与实验值基本吻合, AsS<sup>-</sup> 离子的光谱常数在其它文献中还未见报道. 这些数值为砷硫化化合物的应用研究提供了理论依据, 为其反应动力学提供了数据参考.

## 2 结 语

选择多种方法对 AsS<sup>X</sup> 分子离子进行平衡结构优化, 平衡结构优化结果与实验值比较, 得出 B3P86/6-311g(df)、B3P86/6-311++G(d,p) 为最优方法. 然后运用 B3P86/6-311g(df) 对 AsS 分子、B3P86/6-311++G(d,p) 对 AsS<sup>X</sup> 离子进行单点能扫描, 拟合为 Murrell-Sorbie 势能函数, 利用该势能函数比较得到了 AsS<sup>X</sup> 分子离子的稳定性顺序. 同时由该函数与力常数和光谱数据的关系得到了 AsS<sup>X</sup> 分子离子的谐振频率和光谱常数, 与实验值吻合. 这些数值对研究砷硫化化合物的结构与性质具有重要意义.

## 参 考 文 献

- [1] 张跃杰, 戴 伟. CaS 基态 ( $X^1\Sigma^+$ ) 结构及势能函数研究[J]. 原子与分子物理学报, 2013, 30: 14-18.
- [2] Ram R S, Bernath P F. Fourier Transform Infrared Emission Spectroscopy of SeH[J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2000, 203: 9-15.
- [3] 蒋利娟, 王天兴, 梁彦天. AlI, AlI<sub>2</sub> 分子的结构与从头计算[J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2009, 37(6): 59-62.
- [4] Wang R, Sheng Y, Yang C L, et al. The molecular structure and the analytical potential energy function of C<sub>3</sub><sup>+</sup> ( $X^2B_2$ ) and C<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $X^2\Pi_g$ ) [J]. J Mol Stru(Theochem), 2002, 587: 25-31.
- [5] 朱遵略, 郎建华, 乔 浩. AsCl 自由基的基态及激发态的势能函数与光谱常数的研究[J]. 物理学报, 2013, 62, 113103-113109.
- [6] Huber K P, Herzberg G.. Molecular spectra and molecular structure, Vol. 4, Constants of diatomic molecules[M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979.
- [7] 朱正和, 俞华根. 分子结构与分子势能函数[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [8] 肖夏杰, 蒋利娟, 刘玉芳. NF<sup>X</sup> ( $X=-1, 0, +1$ ) 分子离子基态的结构与势能函数[J]. 计算物理, 2011, 28: 576-582.
- [9] 伍冬兰, 程新路, 杨向东, 等. SiO 分子的基态 ( $X^1A_1$ ) 结构与解析势能函数[J]. 物理学报, 2007, 56: 147-151.
- [10] 刘玉芳, 韩晓琴, 吕广申, 等. B<sub>2</sub>C ( $^1A_1$ ) 和 BC<sub>2</sub> ( $^2A'$ ) 的结构与解析势能函数[J]. 物理学报, 2007, 56: 4412-4419.
- [11] 蒋利娟, 付 喆, 范吉钰, 等. MgS ( $X^1\Sigma^+$ ) 和 MgS<sub>2</sub> ( $X^1A_1$ ) 基态的平衡结构与光谱常数[J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2013, 41(6): 65-67.

## Geometry Structure and Potential Energy Function of the AsS<sup>X</sup> Ground State

JIANG Lijuan<sup>1</sup>, KONG Suzhen<sup>2</sup>, JIANG Cong<sup>3</sup>

(1. Department of Physics and Electronic Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China;

2. Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450008, China;

3. College of business administration Henan University of Economics and Law, Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** The B3LYP and B3P86 method have been used to optimize the possible ground state structures of AsS molecule, AsS<sup>+</sup> and AsS<sup>-</sup> ion respectively. We obtained equilibrium structure and optimized based group by comparison with the experimental values. Single-point energy scan for AsS<sup>X</sup> ( $X=-1, 0+1$ ) has been calculated. The Murrell-Sorbie functions of AsS<sup>X</sup> molecule/ion ground state are obtained by least square fitting. The calculated resonant frequency and spectroscopic constants of AsS<sup>X</sup> molecule/ion are in good agreement with experimental data.

**Keywords:** AsS; molecule ion; structure; potential energy function