

Au⁷⁹Br 和 Au⁸¹Br 基态 X¹Σ⁺ 光谱数据的同位素效应在势能行为上的表现^①

刘国跃, 廖碧涛, 吴 英

绵阳师范学院 计算物理研究中心, 四川 绵阳 621000

摘要: 采用原子与分子反应静力学的群论原理、微观过程的可逆性原理和能量最低原理分析了同位素分子 Au⁷⁹Br 和 Au⁸¹Br 基态 X¹Σ⁺ 的对称性和离解极限; 采用 Herzberg 的同位素理论分析了 AuBr 分子基态 X¹Σ⁺ 主要光谱数据的同位素效应; 分析探讨了光谱数据同位素效应对分子势能函数的影响. 结果表明, 正确的离解极限是确定同位素参数的重要依据, AuBr 分子基态 X¹Σ⁺ 光谱数据的同位素效应是较弱的效应, 对势能函数 ECM 势的二阶展开系数有一定的表现, 三阶展开系数大大小于同位素理论的预计, 导致排斥势有较大偏差, 长程势尤其是渐近行为的效果与同位素理论的预计符合较好.

关 键 词: 基态 X¹Σ⁺; AuBr 分子; 离解极限; 光谱数据; 同位素效应; 分子势能函数

中图分类号: O561.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2014)7-0084-06

过渡金属卤化物 XY(X=Au, Ag, Cu, Hg; Y=F, Cl, Br, I)一直是光谱分析的重要研究对象, 早就受到人们的关注, 1928 年, FERGUSON W F C 就研究过 AuF 和 AuCl 的光谱数据^[1]. 随着光谱技术的发展, 尤其是以激光光谱技术、红外光谱技术和傅里叶变换光谱技术为代表的现代光谱技术的迅速发展, 人们又陆续测得了 AuY 不同电子态的光谱数据^[2-5]. 同时, 也有一些关于 AuY 分子不同电子态光谱性质的理论研究报道, 例如, 1999 年, LIU W 和 WILLEN C V, 2000 年, ANDREEV S 和 BELBRUNO J J 采用密度函数理论研究了 AuY 分子的光谱数据^[6-7]等. 但是, AuY 分子有较多的同位素, 例如, AuBr 有 Au⁷⁹Br 和 Au⁸¹Br 等同位素, 但它们的光谱数据同位素的研究未见报道. 光谱数据是分子结构的光谱表现, 光谱数据的同位素效应应当是同位素分子结构性质相关性的表现, 从而同位素分子的光谱数据和结构性质的相关问题非常值得研究. 本文采用原子分子反应静力学的基本原理^[8]分析了 AuBr 分子基态的电子结构, 分析了 AuBr 分子基态 X¹Σ⁺ 的正确离解极限, 采用了 Herzberg 分子光谱同位素理论分析了 Au⁷⁹Br 和 Au⁸¹Br 基态 X¹Σ⁺ 振转光谱数据的同位素效应, 并应用于它们结构性质——振动能级和分子势能函数的分析之中, 并与实验数据的相应结果作了比较, 最后进行了简单的讨论和总结.

1 AuBr 分子基态 X¹Σ⁺ 的电子结构和离解极限

组成分子的粒子间存在着许多复杂的相互作用, 这些相互作用的动态平衡形成了分子结构, 分子结构决定着分子光谱、振转能级、势能函数等重要性质, 而正确确定分子的离解通道又是研究分子结构的对称

① 收稿日期: 2013-11-13

基金项目: 四川省科技厅科研项目(2013JY0077); 绵阳师范学院科研项目(Mnu2012009).

作者简介: 刘国跃(1960-), 男, 理学博士, 教授, 主要从事分子结构与分子光谱研究.

性的前提. 例如, 能量本征态可以按照对称性群的不可约表示来分类, 标记不可约表示的指标可以作为描述体系的好量子数, 而研究对称性群的不可约表示的维数对于了解体系能级的简并度是很有用的^[9], 几乎所有的光谱规则都可由对称性导出.

一般情况下, 分子所属点群的对称性总是低于离解产物的原子或离子所属群的对称性, 仅用群论方法不能得出正确离解极限下产物的原子或离子的群表示, 原子与分子反应静力学的基本原理提供了解决这类问题的方法. 根据其电子状态构造的群论原理、微观过程的可逆性原理和能量最优原理, AuBr 分子的基态属于 $C_{\infty v}$ 群, 对称性较组成 AuBr 分子的 Au 原子 Br 原子所属的 $SU(n)$ 群的对称性低. 因此, 应首先将原子所属对称群分解为分子的 $C_{\infty v}$ 群的不可约表示的直和, 组成 AuBr 分子的原子的基电子态分别为 2D_g 和 2P_u ,

$$^2D_g = ^2\Sigma_g^+ \oplus ^2\Pi_g \oplus ^2\Delta_g \quad (1)$$

$$^2P_u = ^2\Sigma_g^+ \oplus ^2\Pi_g \quad (2)$$

进一步作直积并作约化分解

$$\begin{aligned} (^2\Sigma_g^+ \oplus ^2\Pi_g) \otimes (^2\Sigma_g^+ \oplus ^2\Pi_g \oplus ^2\Delta_g) = \\ ^{1,2}\Sigma^+ (2) \oplus ^{1,3}\Sigma^- \oplus ^{1,3}\Pi (3) \oplus ^{1,3}\Delta (2) \oplus ^{1,3}\Phi \end{aligned} \quad (3)$$

再根据能量最优原理, AuBr 分子能量最低的基态 $X^1\Sigma^+$ 的离解极限为

$$\text{AuBr} (X^1\Sigma^+) \longrightarrow \text{Au} (^2P_u) + \text{Br} (^2D_g) \quad (4)$$

正确离解极限的确立, 为计算同位素参数奠定了基础.

2 光谱数据的同位素效应

光谱数据反映了分子在不同电子状态下的结构信息. 同位素分子有相近的结构、类似的电子轨道排列情况, 由于中子数的变化而形成差异, 但 Herzberg 认为, 同位素分子的光谱数据间存在着内在联系, 可由同位素分子的折合质量之比确定的同位素参数将同位素分子的光谱数据联系起来^[10]. 例如, 设 M_{Au} 和 M_{Br} 分别为 Au 原子 Br 原子质量, 同位素分子 Au^{79}Br 和 Au^{81}Br 的折合质量分别为 $\mu(\text{Au}^{79}\text{Br})$ 和 $\mu(\text{Au}^{81}\text{Br})$, 并按

$$\mu(\text{Au}^{79}\text{Br}) = \frac{M_{\text{Au}}M_{\text{Br}}^{79}}{M_{\text{Au}} + M_{\text{Br}}^{79}} = 56.343\ 352\ 723\ 953 \times 10^{-27} \text{ kg/mol} \quad (5)$$

$$\mu(\text{Au}^{81}\text{Br}) = \frac{M_{\text{Au}}M_{\text{Br}}^{81}}{M_{\text{Au}} + M_{\text{Br}}^{81}} = 57.354\ 598\ 031\ 713 \times 10^{-27} \text{ kg/mol} \quad (6)$$

两式确定. 由这两个折合质量之比可定义一个同位素常数

$$\rho = \left[\frac{\mu(^{79}\text{BrF})}{\mu(^{81}\text{BrF})} \right] = 0.982\ 368\ 539\ 882\ 3$$

根据 Herzberg 理论, 振动光谱常数 ω_e 和 $\omega_e x_e$ 、转动光谱常数 B_e 及振—转耦合常数 α_e 应满足

$$\frac{\omega_e(^{79}\text{BrF})}{\omega_e(^{81}\text{BrF})} = \rho^{-1} = 1.017\ 947\ 907\ 940\ 7 \quad (7)$$

$$\frac{\omega_e x_e(^{79}\text{BrF})}{\omega_e x_e(^{81}\text{BrF})} = \rho^{-2} = 1.036\ 217\ 943\ 280\ 9 \quad (8)$$

$$\frac{B_e(^{79}\text{BrF})}{B_e(^{81}\text{BrF})} = \rho^{-2} = 1.036\ 217\ 943\ 280\ 9 \quad (9)$$

$$\frac{\alpha_e(^{79}\text{BrF})}{\alpha_e(^{81}\text{BrF})} = \rho^{-3/2} = 1.054\ 815\ 887\ 533\ 4 \quad (10)$$

为评价这些光谱数据同位素效应理论预期的准确性, 可将上述理论结果与实验结果进行比较, 并定义一个相对偏差来衡量

$$\delta = \frac{|x^{\text{exp}} - x^{\text{th}}|}{x^{\text{exp}}} \times 100\% \quad (11)$$

现将相关数据和结果列入表 1 中, 实验光谱数据来源于参考文献[3].

表 1 Au⁸¹Br 基态 X¹Σ⁺ 光谱数据的对比分析

光谱数据	Au ⁷⁹ Br	Au ⁸¹ Br	Au ⁸¹ Br 理论	$\frac{x(\text{Au}^{79}\text{Br})}{x(\text{Au}^{81}\text{Br})}$	相对偏差
/cm ⁻¹	实验光谱	实验光谱	预计光谱		/%
ω_e	264.38	262.16	259.719	1.008 468 111 077	−0.940 02
$\omega_e x_e$	0.730 6	0.718 3	0.705 1	1.017 123 764 444	−1.877 27
B_e	0.055 663	0.054 682	0.053 717 5	1.017 940 089 975	−0.008 03
α_e	0.000 184 444	0.000 179 587	0.000 174 859	1.027 045 387 472	−2.703 92

由表 1 可见, 实验光谱数据与 Herzberg 理论预计的结果有较好的符合程度, 谐振频率 ω_e 是结构和性质紧密相关的基本而重要的数据. 粗略分析分子振动视为简谐振动时需要这个数据, 分析分子势能行为的正确表现时, 谐振项是主体, 不少行为优良的势能函数如 Morse 势^[11]和 Rydberg 势^[12]等, 只需要谐振频率和离解能就可确定, 该数据的相对偏差很小, 仅有 0.94 %, 较好的同位素效应效果符合程度, 将导致结构和性质的不少表现也会很好符合 Herzberg 理论的同位素效应, 对相关问题的研究和推断具有重要意义. 例如, $\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_e$ 是双原子分子振动能级的主体, 振动光谱数据 ω_e 较好的同位素效应符合程度, 较大程度决定了同位素分子振动能级的同位素效应符合程度. $\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\hbar\omega_e\chi_e$ 是双原子分子内原子间相互作用偏离谐振产生的非线性修正的主体, $\omega_e\chi_e$ 的相对偏差为 1.877 %, 比 ω_e 的相对偏差大, 但因 $\omega_e\chi_e$ 的数量级较 ω_e 小很多, 从而同位素分子的振动能级应该表现出与 Herzberg 理论预计较好的符合程度, 同时, 对振动能级对应的最大和最小核间距的一致性也具有决定作用.

转动光谱数据 B_e 是 4 个光谱数据中与 Herzberg 理论预计符合得最好的, 相对误差仅为万分之 8.03, 这对分析该分子的基态的分子转动能谱具有意义, 同位素分子的两套转动能谱具有很好的 Herzberg 同位素效应. 对于振-转耦合光谱常数 α_e , 实验结果与 Herzberg 理论预计有较大偏差, 为 2.704 %, 这表明同位素分子中振-转耦合的情况差异较大, 中子数变化给振转耦合带来的变化情况较为复杂, 仅用 Herzberg 同位素理论分析该问题是不够的, 这将对三阶、四阶力常数的结果带来影响, 从而影响双原子分子的势能行为.

3 分子势能函数的同位素效应

分子势能函数是分子结构性质的重要基础, 分子的动力学行为、分子的理离解通道选择、分子光谱、振转能级结构等都与分子势能函数有直接关联. 分子势能函数的研究有经验分析方法(例如 RKR 数据^[12-14])、以量子力学从头计算(ab initio)为重要内容的理论分析数值法和解析分析方法等, 能量自洽法(Energy-consistent-method, ECM)及其确定的势能函数 ECM 势^[15-16]是一种意义直观、操作较为简化、物理行为表现良好的优秀解析分析方案, ECM 势为主体项加上变分修正项

$$V_{\text{ECM}}(R)=V_{\text{MHMS}}(R)+\Delta(R)$$

(12)

主体项为改进的 Huxley-Murrell-Sorbie 势(EHMS 势)^[17-18]

$$V_{\text{EHMS}}(R)=-D_e(1+a_1x+a_2x^2+a_3x^3)\text{e}^{-a_1x}$$

(13)

变分修正项为

$$\Delta(R)=\lambda\frac{x}{R}(1-\text{e}^{-\lambda^2x/R_e})(V_{\text{MHMS}}(R)-V_{\text{M}}(R))$$

(14)

其中: $V_{\text{M}}(R)$ 为 Morse 势函数^[10]. 令 $\beta=(f_2/2D_e)^{1/2}$ 为 Morse 势的势参数

$$V_{\text{M}}(R)=D_e(\text{e}^{-2\beta x}-\text{e}^{-\beta x})$$

(15)

(12)–(15)各式中的 $x=R-R_e$, 为确定 ECM 势, 需要确定 MHMS 势的展开系数 a_n 和变分系数. 确定展

开系数的一般过程为：由分子光谱和性质数据($\omega_e, \omega_e \chi_e, B_e, \alpha_e, D_e, R_e, \mu$)，按照孙卫国等人采用二阶微扰理论求得的力常数与光谱数据的关系^[17]而不是 Dunham 结果^[19]来求得力常数，根据 Huxley 给出的力常数与展开系数的关系^[17]求得展开系数，还需按照参考文献[15—16]给出的能量自洽法确定出变分参数 λ 。

因此，振转光谱数据、平衡核间距和离解能等分子结构性质常数的准确性决定了分子力常数的准确性，进而决定了势能函数展开系数的准确性，当然也就决定了分子势能函数的准确性，它们的同位素效应也必然在分子势能函数的行为中表现出来，即使不大的同位素效应偏差也会给分子势能行为带来影响。为反映光谱数据同位素效应对势能函数的影响，将实验光谱数据导致的结果与 Herzberg 理论导致的结果即两套力常数与两套展开系数均列入表 3 中，并估计了相对偏差。

表 2 Au⁸¹Br 基态实验光谱数据与 Herzberg 理论导致的{ f_n }和{ a_n }及其比较

$X^1\Sigma^+$	Au ⁸¹ Br (exp)	Au ⁸¹ Br (Herzberg)	$\delta/\%$
$f_2/E_h \cdot a_0^{-2}$	0.259 998	0.258 744	0.482 311
$f_3/E_h \cdot a_0^{-3}$	−0.770 311	−0.769 161	0.149 290
$f_4/E_h \cdot a_0^{-4}$	1.816 784	1.836 438	−1.081 803
a_1/a_0^{-1}	1.558 701	1.586 941	−1.811 765
a_2/a_0^{-2}	0.260 163	0.309 182	−1.884 165
a_3/a_0^{-3}	0.085 964	0.099 833	−16.499 405

从表 3 的数据可以看出，光谱数据的实验结果与 Herzberg 理论预计的结果虽仅为百分之一左右的偏差，MS 势对应的力常数和展开系数受到的影响却表现各不相同。力常数 f_2 和 f_3 是正偏差，理论值小于实验值，但总体偏差都很小，没有超过 0.5%，而 f_4 却是负偏差，为−1.081 803%，理论值却大于实验值较多；展开系数均表现为负偏差，理论值均大于实验值，且 a_1 和 a_2 已偏差较明显，均接近−2.0%，而 a_3 已高达−16.5%。这会给势能曲线带来多大影响呢？将两套势能函数的数据列入表 4 中并进行比较，其中的 R 是核间距，第 2,3 列的数据是原子单位的势能函数值。

表 3 两套势能函数的数据比较

$R(a_0)$	⁸¹ BrF (exp)	⁸¹ BrF (Herzberg)	$\delta/\%$	$R(a_0)$	⁸¹ BrF (exp)	⁸¹ BrF (Herzberg)	$\delta/\%$
2.72	0.926 47	0.946 92	2.207	5.82	0.051 901	0.052 802	1.736
2.82	0.707 748	0.722 948	2.148	6.02	0.059 087	0.060 084	1.687
3.02	0.462 750	0.472 347	2.074	6.22	0.064 942	0.066 005	1.637
3.22	0.277 795	0.283 381	2.011	6.42	0.071 320	0.072 437	1.567
3.42	0.157 643	0.160 740	1.965	6.62	0.076 411	0.077 555	1.497
3.62	0.082 218	0.083 808	1.934	6.82	0.080 878	0.082 030	1.424
3.82	0.037 723	0.038 447	1.918	7.02	0.084 780	0.085 921	1.346
4.02	0.012 968	0.013 215	1.905	7.22	0.087 854	0.088 964	1.264
4.22	0.002 715 8	0.002 767 3	1.897	7.42	0.091 114	0.092 194	1.185
4.42	$1.069\,2 \times 10^{-4}$	$1.089\,4 \times 10^{-4}$	1.889	7.62	0.093 656	0.094 691	1.105
4.62	0.003 439	0.003 503	1.861	7.82	0.095 850	0.096 831	1.023
4.82	0.009 916	0.010 104	1.896	8.02	0.097 736	0.098 660	0.945
5.02	0.018 032	0.018 367	1.858	8.22	0.099 359	0.100 222	0.869
5.22	0.025 915	0.026 392	1.841	8.42	0.100 751	0.101 551	0.749
5.42	0.035 596	0.036 241	1.812	8.62	0.101 944	0.102 682	0.724
5.62	0.044 035	0.044 818	1.778				

表 4 中的 a_0 是氢原子基态的波尔半径，AuBr 基态的平衡核间距 $R_0=4.381\,164\,a_0$ 。由表 4 中数据可见，核间距较小时，偏差较大，在给出的数据中 $R=2.72\,a_0$ 的偏差最大，为 2.207 %，随着核间距的减小，

这种偏差表现出进一步增大的趋势. 随着核间距的增大, 偏差逐渐减小, 在平衡核间距附近的 $R=4.42 a_0$, 偏差为 1.889 %, 这对于平衡核间距附近的近似谐振而言, 这种偏差不算很小, 表明谐振光谱常数 ω_e 的 0.94% 的偏差不算大, 但对势能行为的影响是较明显的. 随着核间距的进一步增大, Herzberg 同位素效应的理论预计于与实验数据的偏差进一步减小, 在 $R=8.62 a_0$ 处, 两者偏差仅有 0.742%, 并且表现出随着核间距减小增大偏差进一步减少的趋势, 表明理论预计的渐近行为与实际情况吻合.

4 简短的讨论

光谱数据的同位素效应是同位素分子物理化学性质的光谱表现. 同位素分子 Au^{79}Br 和 Au^{81}Br 的光谱性质同位素效应与 Herzberg 理论预计比较吻合, 低阶力常数、分子势能函数低阶展开系数符合理论的预期, 高阶力常数和分子势能函数高阶展开系数表现出较大的偏离. 在核间距较小的区域, 这种差异较大, 在平衡核间距附近区域, 虽不及小核间距区域的差异那么大, 但也不宜忽略. 渐近行与 Herzberg 理论预计一致. 显然, 这样的平衡核间距附近的势能数据对分析分子的稳定结构性性质带来偏差, 但在合理范围内. 渐近区的势能数据对研究分子碰撞和化学反应至关重要, Herzberg 同位素理论的预计是合理的.

参考文献:

- [1] FERGUSON W F C. The Spectrum of Gold Chloride [J]. Phys Rev, 1928, 31: 969—972.
- [2] EVANS C J, GERRY M C L. Confirmation of the Existence of Gold(I) Fluoride, AuF : Microwave Spectrum and Structure [J]. J Am Chem Soc, 2000, 122: 1560—1561.
- [3] EVANS C J, GERRY M C L. The Pure Rotational Spectra of AuCl and AuBr [J]. J Mol Spectrosc, 2000, 203: 105—117.
- [4] HAY P J, WADT W R, KAHN L R, et al. The Pure Rotational Spectrum of AuI [J]. J Mol Spectrosc, 2001, 205: 344—346.
- [5] TOSKIAKI OKABAYASHI, EMI YAMAZAKI, KAZUHIRO TSUKAMOTO, et al. Millimeter and Aubmillimeter Wave Spectra of AuCl and AuBr in the $X^1\Sigma^+$ Electronic Ground States [J]. J Mol Spectrosc, 2003, 220: 155—161.
- [6] LIU W, VAN C WÜLLEN. Spectroscopic Constants of Gold and Eka-Gold (Element 111) Diatomic Compounds, The Importance of Spin-Orbit Coupling [J]. J Chem Phys, 1999, 110: 3730—3735.
- [7] ANDREEV S, BELBRUNO J J. Detection of AuF by Emission Spectroscopy in a Hollow Cathode Discharge [J]. Chem Phys Lett, 2000, 329: 490—494.
- [8] 朱正和. 原子分子反应静力学 [M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [9] 曾谨言. 量子力学(卷 II) [M]. 北京: 科学出版社, 1995: 239.
- [10] HUBER K P, HERZBERG G. Molecular Spectra and Molecular Structure [M]. New York: Van Nostrand, 1979: 122—153.
- [11] MORSE P M. Diatomic Molecules According to the Wavemechanics. II. Vibational Levels [J]. Phys Rev, 1929, 34: 57—60.
- [12] REDBERG R. The Ro-Vibrational Energy Levels of Diatomic Olecules [J]. Z Phys, 1931, 73: 376—385.
- [13] KLEIN O, ZUR BERECHNUNG. von Potential Kurven Fürzweiatomige Moleklüe Mit Hilfe Von Spektraltermen [J]. Z Phys, 1932, 76: 226—334.
- [14] RESS A L G. The Calculation of Potential-Energy Curves from Band-Spectroscopic data [J]. Proc Phys Soc, 1947, 59: 998—1008.
- [15] SUN Wei-guo. The Energy Consistent Method for Potential Curves and the Vibration Eigenfunctions of Stable Diatomic States [J]. Mol Phys, 1997, 92: 105—110.
- [16] SUN W G, FENG H. An Energy Consistent Method Forthe Potential Curves of Diatomic Molecule [J]. J Phys B, 1999, 32: 5109—5113.
- [17] MURRELL J N, SORBIE K S. Newanalytic form for the Potential Energy Curves of Stable Diatomic States [J]. J Chem

Soc Faraday Trans II, 1974, 70: 1552–1557.

[18] HUXLEY P, MURRELL J N. Ground-State Diatomic Potentials [J]. J Chem Soc Faraday Trans II, 1983, 79: 323–328.

[19] DUNHAM. The Energy Levels of a Rotating Vibrator [J]. Phys Rev, 1932, 41: 721–726.

Expression of the Isotope Effects of Spectrum Data Between Au^{79}Br and Au^{81}Br in the Ground State $X^1\Sigma^+$ and Their Performance of Structure Properties

LIU Guo-yue, LIAO Bi-tao, WU Ying

Institute of Computational Physics, Mianyang Normal University, Mianyang Sichuan 621000, China

Abstract: The symmetry and dissociation limit of Au^{79}Br and Au^{81}Br in the ground state $X^1\Sigma^+$ are analyzed with the group theory principle, the principle of microreversibility and the minimum energy principle of atomic and molecular reaction statics. The isotope effects of the main spectrum data between Au^{79}Br and Au^{81}Br in the ground state $X^1\Sigma^+$ are analyzed using Herzberg's isotopic theory. Based on the above analyses, the impacts of the structure properties from isotope effects of the spectrum data on molecular potential energy function are discussed. The results show that the right dissociation limit is an important basis for the determination of isotope parameters, that the isotope effect of spectral data for the Au^{79}Br and Au^{81}Br in the ground state $X^1\Sigma^+$ is relatively weak, that to potential energy function (ECM potential), the second-order expansion coefficient shows some differences and the third-order expansion coefficient is significantly lower than the isotopic theory-based estimation, resulting in obvious differences between the experiment and Herzberg's reject potential energy data, and that their long-range potential, especially their asymptotic behavior, is in good agreement with the expectation of the isotopic theory.

Key words: ground state $X^1\Sigma^+$; AuBr molecule; dissociation limit; spectral data; isotope effect; molecular potential energy function

责任编辑 潘春燕

