

## Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub> 的几何结构和垂直激发态光谱的量子化学研究

张华北 田安民 鄢国森  
(四川大学化学系, 四川成都 610064)

**摘要** 在 *ab initio* DZP 水平下, 用能量梯度法对 Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub> 的几何构型进行了优化, 并用单、双激发组态相互作用 (CISD) 进行了垂直激发能和振子强度计算. 结果表明: Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(C<sub>2v</sub>) 中存在着三个强度较大的跃迁, 分别是基态跃迁到 3<sup>1</sup>B<sub>2</sub>、1<sup>1</sup>B<sub>1</sub>、4<sup>1</sup>A<sub>1</sub> 态. Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(D<sub>2h</sub>) 中存在着三个强度较大的跃迁, 分别是基态跃迁到 1<sup>1</sup>B<sub>2u</sub>、2<sup>1</sup>B<sub>1u</sub>、3<sup>1</sup>B<sub>2u</sub> 态. 这些强度较大的跃迁均为粒子穴跃迁. 在我们能查阅的文献范围内, 本工作是首次性的.

**关键词:** 异核簇合物, 垂直激发态, 振子强度

由于小簇合物的几何结构在实验上很难直接测得, 所以用量子化学方法计算它们的垂直跃迁能和振子强度, 并与实验中得到的电子吸收光谱进行比较来确定几何结构的方法就显得非常重要<sup>[1-3]</sup>. 目前, 用从头算对碱金属簇合物的垂直激发态计算, 已成功地预测了一些碱金属簇合物的基态几何结构<sup>[4]</sup>. 有时对于一定尺寸 (size) 的簇合物, 有二三个能量极为接近的同系物, 就可以通过计算它们的光谱并与实验结果比较, 从而确定它们的结构. 如 Li<sub>4</sub>、Na<sub>6</sub>、Li<sub>3</sub> 和 Na<sub>3</sub> 等<sup>[3]</sup>. 这些结果已清楚地表明, 光学吸收光谱强烈地依赖于它们的基态几何结构, 因此计算结果与实验结果进行比较就成为确定小簇合物几何结构的关键. 垂直激发态的理论计算与实验光谱已成为我们探索簇合物互相补充、相辅相成的重要手段. 目前, 对 Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub> 还没有实验光谱数据, 在此我们根据计算结果绘出了它们的电子吸收光谱图.

### 1 计算方法

在 *ab initio* SCF 水平下, 用双 ZETA 基组加 d 型极化函数 (DZP 基) 对几何结构进行了优化, 并在此结构下, 以 FORS 方法作了垂直激发态计算<sup>[5]</sup>. 计算时使用 GAMESS-90 程序<sup>[6]</sup>.

### 2 结果和讨论



我们采用了 SCF 方法得到了 Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub> 的两种平衡几何结构. 它们的结构和能量列于表 1. 其中一个为菱形的 D<sub>2h</sub> 构型, 另一个是变形的 C<sub>2v</sub> 构型. 在 3-21G 下的振动分析表明, 它们均无虚频存在, 是势能面上的稳定极小值. SCF 能量表明, C<sub>2v</sub> 构型的能量比 D<sub>2h</sub> 构型的能量低 0.378eV, 相应的 CI 能量为 0.213eV. 这两种构型的能量比较接近.

1994-01-27 收到初稿, 1994-07-18 收到修改稿. 联系人: 田安民. \* 国家教委博士点专项科研基金和国家自然科学基金资助项目

文献 [4] 指出  $\text{Li}_6$  和  $\text{Na}_6$  也具有能量极为接近的两种构型:  $C_{2v}$  构型和  $D_{3h}$  构型, 前者比后者能量略低.

表 1  $\text{Li}_2\text{B}_2$  的几何结构和能量

Table 1 Ground state energies and geometries of different  $\text{Li}_2\text{B}_2$  structures

Sym.	Structure(Å)	$E_{\text{SCF}}(\text{au})$	$E_{\text{CI}}(\text{au})$
$D_{2h}$		-64.05687	-64.12147
$C_{2v}$		-64.07081	-64.12929

我们对  $\text{Li}_2\text{B}_2$  的  $C_{2v}$  和  $D_{2h}$  构型分别计算了它们从基态到 3.50 和 3.70eV 范围内的垂直跃迁能和振子强度, 其结果列于表 2 和表 3.

从表 2 和表 3 中可看到它们的振子强度都较小, 本文就它们的相对强度进行了讨论. 在  $C_{2v}$  构型中, 从基态跃迁到 0.90eV 处的第一激发态  $1^1B_2$  的振子强度很小. 跃迁到 1.14 和 2.06eV 处的两个激发态  $2^1A_1$  和  $2^1B_2$  态的振子强度也都很小. 跃迁到 2.78 和 2.81eV 处的  $3^1B_2$  和  $1^1B_1$  态有相对较大的振子强度, 跃迁到第六个激发态的振子强度为 0.0. 跃迁到第七个激发态  $4^1A_1$  的振子强度也相对较大.

在  $D_{2h}$  构型中, 跃迁到第一个激发态  $1^1B_{1u}$  的强度值较小, 跃迁到 1.44eV 处的第二个激发态的  $1^1B_{2u}$  的强度在我们的计算范围内有最大值. 跃迁到第三个激发态  $2^1B_{1u}$  的强度也相对较大, 跃迁到第四和第五个激发态 ( $3^1B_{1u}$  和  $2B_{2u}^1$ ) 的强度都很小. 跃迁到 3.42eV 处的第六个激发态也有一定的强度.

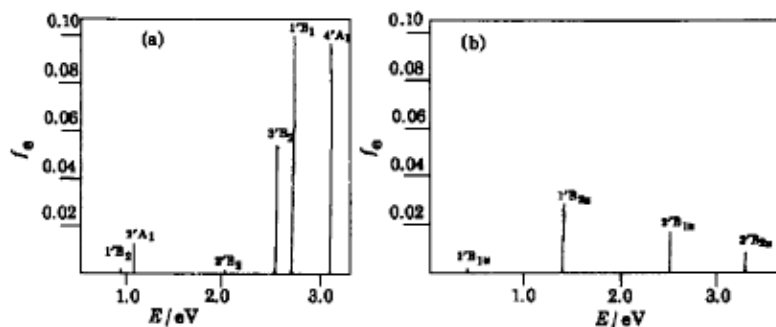


图 1  $\text{Li}_2\text{B}_2$  的电子吸收光谱图

Fig.1 CI optically allowed transitions and oscillator strengths  $f_e$  for  $\text{Li}_2\text{B}_2$

(a)  $\text{Li}_2\text{B}_2(C_{2v})$  (b)  $\text{Li}_2\text{B}_2(D_{2h})$

在我们的计算范围以上,  $\text{Li}_2\text{B}_2$  是否会有一些较强的跃迁, 有待于理论和实验上的进一步研究.

我们根据表 2 和表 3 绘出了  $\text{Li}_2\text{B}_2(C_{2v})$  和  $\text{Li}_2\text{B}_2(D_{2h})$  的电子吸收光谱图 (见图 1).

比较这两个图我们看到, 这两个图中峰的位置和强度也都有一定的差异, 但都有三个峰的强度较大.

表 2  $\text{Li}_2\text{B}_2(C_{2v})$  的跃迁能量和振子强度  
Table 2 Transition energies and oscillator strengths obtained from the *ab initio* CI method for  $\text{Li}_2\text{B}_2(C_{2v})$  structure

state	$E/\text{au}^{(a)}$	$T_e/\text{eV}$	$f_e^c$	$\varphi \approx^{(a)}$
$1^1A_1$	-64.12929			$+0.925(1a_1^2 1b_2^2 1b_1^2)$
$1^1B_2$	-64.09119	0.90	0.0087	$+0.936(1b_1^2 1a_1^2 1b_2 2a_1)$ $-0.274(1a_1 1b_2 1b_1^2 2a_1 1a_2)$ $-0.170(1a_1^2 1b_2^2 1b_1 2a_1 3a_1)$
$2^1A_1$	-64.08731	1.14	0.0148	$+0.899(1a_1 1b_2^2 1b_1^2 2a_1)$ $-0.194(1a_1 1b_2^2 1b_1^2 4a_1)$ $+0.208(1a_1 1b_2^2 1b_1^2 3a_1)$
$2^1B_2$	-64.04860	2.06	0.0020	$-0.152(1b_1^2 1a_1^2 1b_2 2a_1)$ $+0.906(1b_1^2 1b_2 1b_2 2a_1)$ $-0.236(1b_1^2 1a_1 1b_2 2a_1 3a_1)$
$3^1B_2$	-64.02204	2.78	0.0590	$+0.760(1b_1^2 1a_1 1b_2 2b_2)$ $+0.288(1b_1^2 1a_1^2 1b_2^2 2a_1 2b_2)$ $+0.232(1a_1 1b_2^2 2a_1^2 1b_2)$ $+0.340(1b_1^2 1a_1^2 1b_1 3a_1)$ $+0.150(1b_1^2 1a_1 1b_2 1a_1 3a_1)$
$1^1B_1$	-64.02747	2.81	0.1045	$+0.871(1a_1^2 1b_2^2 1b_1 2a_1)$ $-0.274(1a_1 1b_2 1b_1^2 2a_1 1a_2)$ $-0.170(1a_1^2 1b_2^2 1b_1 2a_1 3a_1)$
$3^1A_1$	-64.01963	2.98	0.0000	$-0.178(1a_1^2 1b_1^2 2a_1^2)$ $-0.339(1b_2^2 1b_1^2 2a_1 4a_1)$ $+0.345(1b_2^2 1b_1^2 2a_1 3a_1)$ $+0.770(1b_2^2 1b_1^2 2a_1 3a_1)$
$4^1A_1$	-64.00934	3.26	0.0960(0.0527)	$+0.246(1a_1 1b_2^2 1b_1^2 2a_1)$ $-0.237(1a_1^2 1b_2^2 1b_1^2 6a_1)$ $-0.242(1a_1^2 1b_2^2 1b_1 5a_1)$ $+0.590(1a_1 1b_2^2 1b_1^2 4a_1)$ $-0.521(1a_1 1b_2^2 1b_1 3a_1)$ $+0.153(1a_1 1b_2^2 1a_1 3a_1)$

(a) The configurations with the absolute value of coefficients larger than 0.15 are listed.

从  $\text{Li}_2\text{B}_2$  的电子组态中也可看到, 强度最大的跃迁是粒子穴跃迁, 如在  $C_{2v}$  构型中, 跃迁到  $1^1B_1$  态, 就是一个电子从基态的最高占据轨道  $b_1(\text{HOMO})$  跃迁到最低空轨道  $2a_1(\text{LUMO})$  上. 同时也有些单粒子穴的振子强度较小, 如从基态跃迁到  $1^1B_2$  态也是单粒子穴跃迁, 但其强度就很小.

以上我们对  $\text{Li}_2\text{B}_2$  计算了两种构型的垂直激发态光谱. 目前, 已采用 *ab initio* CI 方法计算了一些小碱金属簇合物的垂直激发态光谱和它们的跃迁强度并与实验测得的吸收光谱进行比较, 成功地预测了  $\text{Li}_4$ 、 $\text{Li}_6$ 、 $\text{Li}_8$ 、 $\text{Na}_4$ 、 $\text{Na}_6$ 、 $\text{Na}_8$ 、 $\text{Na}_{20}$ 、 $\text{Li}_2\text{Na}_2$  和  $\text{LiNa}_3$  等的几何结构<sup>[3-6,7-11]</sup>. 例如, 量子化学预测  $\text{Li}_2\text{Na}_2$  存在两种较稳定的结构, 一种是 Na 在短对角线上的菱形结构, 另一种是 Na 在长对角线上的菱形结构, 且前者比后者能量低 0.193eV(MRD-CI 水平), 与测得的  $\text{Li}_2\text{Na}_2$  的光谱比较, 前者与实验光谱完全吻合, 而后者则不相同, 因此实验中得到的  $\text{Li}_2\text{Na}_2$  可能具有前一种构型. 总之, 在这方面的计算相当成功, 我们希望本文也能对实验有所帮助.

表 3  $\text{Li}_2\text{B}_2(C_{2h})$  的跃迁能量和振子强度

Table 2 Transition energies and oscillator strengths obtained from the *ab initio* CI method for  $\text{Li}_2\text{B}_2(C_{2h})$  structure

state	$E/\text{au}^{(a)}$	$T_e/\text{eV}$	$f_c^e$	$\varphi \approx^{(a)}$
$1^1A_g$	-64.12147			+0.919( $1a_g^2 1b_{3u}^2 1b_{2u}^2 1b_{1u}^2$ ) +0.352( $1a_g^2 1b_{2u}^2 1b_{1u}^2 2a_g^2$ )
$1^1B_{1u}$	-64.10662	0.40	0.0082	+0.952( $1a_g^2 1b_{3u}^2 1b_{2u}^2 1b_{1u} 2a_g$ )
$1^1B_{2u}$	-64.06869	1.44	0.0316	+0.950( $1a_g^2 1b_{3u} 1b_{1u} 1b_{2u}^2 2a_g^2$ )
$2^1B_{1u}$	-64.02982	2.49	0.0245	+0.865( $1a_g^2 1b_{3u}^2 1b_{2u}^2 2a_g 1b_{1g}$ ) +0.312( $1a_g^2 1b_{2u}^2 1b_{1u}^2 2a_g^2 3a_g$ )
$2^1B_{2u}$	-64.00508	3.17	0.0000	+0.798( $1a_g^2 1b_{3u} 1b_{1u} 1b_{2u}^2 1b_{2u}$ ) -0.179( $1a_g^2 1b_{3u}^2 1b_{1u} 1b_{2u}^2 1b_{2g}$ ) -0.322( $1a_g^2 1b_{3u}^2 1b_{1u} 1b_{2u} 2a_g 1b_{1g}$ ) -0.275( $1a_g^2 1b_{3u} 1b_{1u} 1b_{2u}^2 2a_g 3a_g$ ) -0.290( $1a_g^2 1b_{3u} 1b_{1u} 1b_{2u}^2 2a_g 3a_g$ )
$3^1B_{1u}$	-64.98734	3.24	0.0002	+0.941( $1a_g^2 1b_{3u} 1b_{2u}^2 2a_g 1b_{1g}$ ) +0.210( $1a_g^2 1b_{3u} 1b_{2u}^2 2a_g^2 1b_{1g}^2$ )
$3^1B_{2u}$	-63.99566	3.42	0.0155	-0.154( $1a_g^2 1b_{3u}^2 1b_{2u}^2 2a_g 1b_{2u}$ ) +0.464( $1a_g^2 1b_{3u}^2 1b_{1u}^2 2a_g 1b_{2u}$ ) +0.751( $1a_g^2 1b_{3u} 1b_{1u}^2 1b_{2u} 3a_g^3$ ) +0.265( $1a_g^2 1b_{1u}^2 1b_{2u} 2a_g^2 3a_g$ )
$1^1B_{3u}$	-63.98785	3.64	0.0000(0.0006)	+0.976( $1a_g^2 1b_{1u} 1b_{2u}^2 1b_{3u}^2 2a_g$ )

(a) The configurations with the absolute value of coefficients larger than 0.15 are listed.

### 参 考 文 献

- 1 Heer W de, Selby K, Kresin V, et al. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, **59**:1805
- 2 Selby K, Vollmer M, Masui J, et al. *Phys. Rev.* **1989**, **B40**:5417
- 3 Bonacic-Koutecky V, Fantucci P, Koutecky J. *Chem. Rev.* **1991**, **91**:1035
- 4 Dugourd Ph, Blanc J, Bonacic-Koutecky V, et al. *J. Phys. Rev. Lett.*, **1991**, **67**:2638
- 5 Weinhold F. *J. Chem. Phys.* **1971**, **54**:1874
- 6 Schmidt M W, Baldrige K K, et al. *New Version of Gamess*, QCPE Bulletin 10, 52(1990)
- 7 Bonacic-Koutecky V, Gaus J, Guest M F, et al. *J. Chem. Phys.* **1992**, **96**:4936

- 8 Herrmann A, Leutwyler S, Schumacher E, Woste I. *Helv. Chem. Acta*, **1978**, **61**:453-487  
9 Gerber W, Schumacher E J. *Chem. Phys.*, **1979**, **69**:1692  
10 Bonacic-Koutecky V, Kappes M M, Gaus J, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, **170**:26  
11 Bonacic-Koutecky V, Fantucic P, Koutecky J. *Chem. Phys.*, **1990**, **93**:3802

### The Geometric Structures and the Vertical Excited States of $\text{Li}_2\text{B}_2$

Zhang Huabei Tian Anmin Yan Guosen

(Chemistry Department, Sichuan University, Chengdu 610064)

**Abstract** The equilibrium geometries of heteroatomic clusters  $\text{Li}_2\text{B}_2$  have been optimized with the energy gradient method using the double-zeta plus polarization (DZP) basis set. The vertical excited energies and the oscillator strengths have obtained from *ab initio* configuration interaction method. The results shows that transitions to  $3^1B_2$ 、 $1^1B_1$ 、 $4^1A_1$  of  $\text{Li}_2\text{B}_2(C_{2v})$  and  $1^1B_{2u}$ 、 $2^1B_{1u}$ 、 $3^1B_{2u}$  of  $\text{Li}_2\text{B}_2(D_{2h})$  have considerable values of oscillator. And it is that single excitations (particle-hole transitions) dominate in the states with large intensity, but it is not only criterion for an intense transition.

**Keywords:** Heteratomic clusters, Vertical excited states, Oscillator strengths