

H₂, HF 分子结构及势能函数对比研究

吴小超¹, 张跃杰¹, 李志浩¹, 戴伟^{1,2}

(1. 湖北第二师范学院 物理与电子信息学院, 武汉 430205;

2. 中国科学院 武汉物理与数学研究所, 武汉 430205)

摘要:通过二次组态相互作用方法 QCISD, 选用 CC - PVTZ 基组对 H₂, HF 分子进行结构优化, 分别选用 Morse 函数、Rydberg 函数、膺高斯函数、Murrell - Sorbie 函数、Hulbert - Hirschfelder 函数对 H₂, HF 基态分子进行研究, 利用最小二乘法拟合, 得到势能函数解析表达式, 导出力常数(f_2, f_3, f_4)和光谱常数($\omega_e, B_e, \alpha_e, \omega_e, \chi_e$), 结果表明: 用 Murrell - Sorbie 函数计算出的 f_2, f_3, f_4 与 ($\omega_e, B_e, \alpha_e, \omega_e, \chi_e$) 与实验数据非常吻合, H₂, HF 基态分子结构及势能函数可用 Murrell - Sorbie 函数正确表达。

关键词:最小二乘法; 双原子分子

中图分类号: O561

文献标识码: A

文章编号: 1674-344X(2012)08-0001-03

基金项目:湖北省十二五规划课题(2011B238); 湖北第二师范学院重点课题(B2011A008)

作者简介:吴小超(1954-), 男, 湖北武汉人, 副教授, 研究方向为原子分子物理。

分子势能函数是研究原子分子碰撞和分子反应动力学的基础, 也是研究分子稳定性的依据^[1-2], 研究 HF(氟化氢)分子与 H₂(氢气)分子基态的结构与势能函数, 对于 HF 分子与 H₂ 分子的研究, 也具有十分重要的意义。

氢可用作火箭或导弹的高能燃料, 参与人造石油和不饱和烃的加成反应。氟化氢气体的水溶液可除去硅表面的氧化物, 在炼油时用作异丁烷和丁烷的烷基化反应的催化剂。实验上已经测得 H₂, HF 分子基态的间距、振动频率、以及电子态的振动和转动光谱常数^[3-5]等, 对于理论计算方面的研究甚少, 双原子分子的势能函数是分子本身集合及电子结构的完全描述, 这种势能函数又是研究反应动力学的关键, 从理论计算的角度可以导出较精确的双原子分子的势能函数。

本文利用 Gaussian03 程序, 通过量子化学从头计算方法运用 QCISD^[6-7]。选用 CC - PVDZ 对 H₂, HF 基态分子进行了单点扫描, 分别选用 Morse 函数、Rydberg 函数、膺高斯函数、Murrell - Sorbie 函数、Hulbert - Hirschfelder 函数进行非线性最小二乘法拟合, 得到了 H₂, HF 分子不同势能函数参数, 由此导出力常数(f_2, f_3, f_4)和光谱常数($\omega_e, B_e, \alpha_e, \omega_e, \chi_e$), 并将此一系列结果与实验值进行对比^[8-9]。

1 理论计算

自 1920 年 A. Krater 提出了 A. Krater 势以来, 双原子分子的势能函数就开始成为了人们研究的重点, 接着 Morse 函数、Rydberg 函数、膺高斯函数、Murrell - Sorbie 函数、Hulbert - Hirschfelder 函数, 相继诞生, 但

是这些函数, 在反映双原子分子的性质时, 褒贬不一, 本文就先分别对力常数, 光谱常数进行理论计算, 其过程如下: ①先对各个函数进行一阶、二阶、三阶、四阶求导, 得到导函数; ②求出分子键长为 R_e 时的力常数表达式, 例如: Hulbert - Hirschfelder 势: $V(R) = D_e \{ (1 + gp^3 + hp^4) \exp(-2\alpha\rho) - 2\exp(-\alpha\rho) \}$ (1) g, h, α 为参数, $\rho = R - R_e, R_e$ 是平衡核间距, 由此可得力常数: $f_2 = 2D_e \alpha^2, f_3 = 6D_e (g - \alpha^3), f_4 = D_e (24h - 48\alpha g + 14\alpha^4)$; Murrell - Sorbie 势: $V(R) = -D_e (1 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 x^3) \exp(-\gamma x)$ (2) α, α_2 和 α_3 称为展开系数, γ 是指

数衰减系数(选择了 $\gamma = \alpha_1$), $x = R - R_e$, 即可以得到 $f_2 = -D_e (\alpha_1^2 - 2\alpha_2), f_3 = 6D_e (\alpha_1 \alpha_2 - \alpha_3 - \frac{\alpha_1^3}{3}), f_4 = D_e (3\alpha_1^4 - 12\alpha_1^2 \alpha_2 + 24\alpha_1 \alpha_3)$; 以此类推可分别得到 Rydberg 势 $V(R) = -D_e (1 + \alpha\rho) \exp(-\alpha\rho)$ (3); Morse 势: $V(R) = D_e \{ \exp(-2\alpha x) - 2\exp(-\alpha x) \}$ (4); 膺高斯函数: $V(R) = -D_e \{ 1 + \beta [1 - (\frac{R}{R_e})^2] - \beta (\frac{R}{R_e})^2 \}$ (5) 的力常数表达式, 式子中的 D_e 均都代表离解能。据此可求出 B2 基态分子的光谱常数 $\omega_e =$

$$\sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 c^2 \mu}} \quad (6); B_e = h/8\pi^2 c \mu R_e^2 \quad (7) \alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} (1 + \frac{f_3 R_e}{3f_2}) \quad (8); \omega_e \chi_e = \frac{B_e}{8} [-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15(1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e})^2] \quad (9)$$

收稿日期: 2011-05-16

中 μ 为单个分子的约化质量, ω_e 为谐振频率, $\omega_e x_e$ 为非谐振频率, B_e 为刚性转动因子, α_e 为非刚性振动因子。

2 计算结果及讨论

2.1 H_2 , HF 基态分子的结构优化

利用 Gaussian 03 程序,用二次组态相互作用 QCISD 法,选用基组函数 CC - PVTZ 对 H_2 , HF 基态分子进行了优化计算,得到平衡核间距及势能函数。见表 1。

表 1 H_2 , HF 平衡核间距及离解能

	R_e/nm	D_0/ev
H_2	0.07609	4.704853
HF	0.09189	6.019260

2.2 单点扫描拟合 H_2 , HF 分子的六种势能函数

对 H_2 , HF 分子基态分别在核间距 0.03 - 0.4nm 和 0.05 - 0.35nm 之间扫描单点势能值,利用扫描结果分别通过五个势能函数式进行最小二乘法拟合得到各个势能参数,运用理论计算,分别得到力常数,并与实验值进行比较,寻找最接近实验力常数的势能函数,发现 Murrell - Sorbie 函数的二阶力常数、三阶力常数、四阶力常数,均与实验值最接近。见表 2、表 3。

表 2 不同函数相对 H_2 的力常数

	H - H	Morse	M - S	Rydberg	膺高斯	实验值[8]
$f_2(\text{f}/\text{nm}^2)$	0.508272	0.713666	0.55764	0.731611	0.301888	0.575118
$f_3(\text{f}/\text{nm}^3)$	-34.1706	-35.3375	-36.8731	-34.4536	-12.2827	-37.3857
$f_4(\text{f}/\text{nm}^4)$	2641.013	1724.024	2550.165	1541.561	775.6356	2381.654

表 3 不同函数相对 HF 的力常数

	H - H	Morse	M - S	Rydberg	膺高斯	实验值[8]
$f_2(\text{f}/\text{nm}^3)$	0.91114	1.271064	0.96258	1.325234	1.150157	0.9657
$f_3(\text{f}/\text{nm}^3)$	-67.0197	-75.2227	-70.9971	-75.0542	-61.3102	-71.2054
$f_4(\text{f}/\text{nm}^4)$	4837.952	3608.332	4769.363	3322.307	3164.594	4808.322

2.3 H_2 , HF 分子的光谱常数

从表 2 中可以看到 Murrell - Sorbie 函数的二阶力常数、三阶力常数、四阶力常数最接近实验值,由此选用函数 Murrell - Sorbie 利用表 2 中的力常数和式子(6)(7)(8)(9)理论计算得到光谱常数见表 4、表 5。

2.4 单点扫描拟合 H_2 , HF 基态分子的 M - S 势能函数

利用 Gaussian 03 程序,用二次组态相互作用方法 QCISD 法,选用基组函数 CC - PVTZ 进行单点势能扫描进行从头算,从头算数据与 Murrell - Sorbie 势能函数进行拟合^[12-14],如图 1,图 2 所示:

表 4 H_2 分子的光谱数据的理论值与实验值

	$\omega_e/(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e/(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e/(\text{cm}^{-1})$	$B_e/(\text{cm}^{-1})$
理论值	4310.4751	3.126	102.9333	60.7344
实验值 ^[8]	4401.230	3.0620	121.3360	60.8530

表 5 HF 分子的光谱数据的理论值与实验值

	$\omega_e/(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e/(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e/(\text{cm}^{-1})$	$B_e/(\text{cm}^{-1})$
理论值	4320.5073	0.6464	74.8171	21.0828
实验值 ^[8]	4238.3200	0.7680	89.8800	20.9557

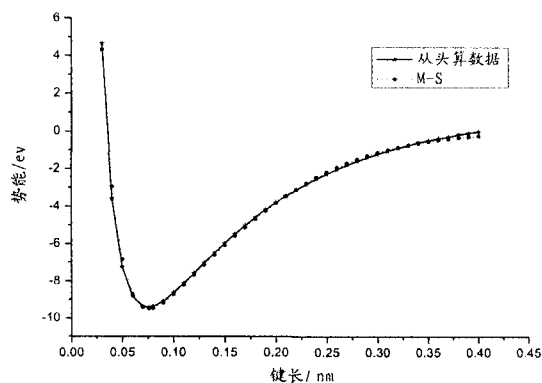


图 1 H_2 基态分子势能曲线

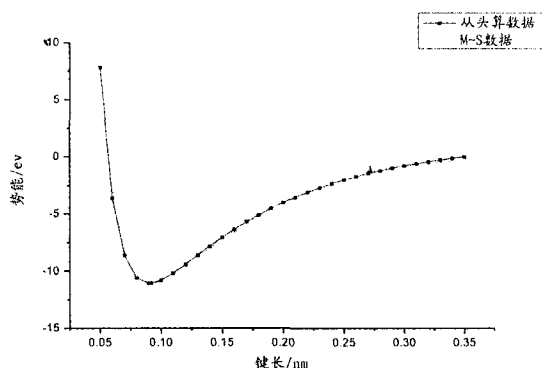


图 2 HF 基态分子势能曲线

图 1 为 H_2 分子基态的势能曲线,图 2 HF 基态分子势能曲线,从图上可以看出:(1) M - S 函数都具有对应分子平衡结构的极小值点,表明 H_2 及 HF 分子基态可以稳定存在,(2) M - S 函数与从头算结果从总体上看比较吻合,能反映分子的势能关系。

3 总结

利用 Gaussian 03 程序的 QCISD,选用 CC - PVDZ 基组对 H_2 , HF 分子进行结构优化,同时采用 Hulbert - Hirschfelder 函数 Morse 函数、膺高斯势、Murrell - Sorbie 函数、Rydberg 函数拟合势能曲线,得到各个函数的相应参数,导出力常数,进行对比后, Murrell - Sorbie 函数,在各个力常数方面接近实验值,对其进行

研究计算,得出光谱数^[11]。进一步进行比较发现:

(1) Murrell - Sorbie 函数都能与计算值符合的很好能反映 H₂, HF 分子中原子间相互作用;

(2) 本文拟合的 Murrell - Sorbie 势的解析表达式是合理的,能较好地反映 H₂, HF 分子内部原子间的相互作用和能量特点;

(3) 计算的光谱常数和力常数也准确地反映了 H₂, HF 分子的结构特征和能量变化。

本文为开展 H₂, HF 分子动力学的研究提供有效依据,同时也为 HF 分子与 H₂ 分子的研究及进一步地计算和导出更复杂体系的势能函数提供了理论支撑。

参考文献:

- [1] 李权,朱正和. CH 和 OH 自由基基态与低激发态分子结构与势能函数[J]. 物理学报,2006,55(1):102-105.
[2] 何曼丽,王晓,高思峰. 电子与氢及其同位素分子碰撞的非解离性电离截面研究[J]. 物理学报,2012,61(4).
[3] 杜泉,王玲,湛晓洪,等. VOn ± (n=0,1,2) 的势能函数与光谱常数研究[J]. 物理学报,2006,(12).
[4] 吴继清,屈少华,章天金. Ho₃ + ;BaO. 8SrO. 2TiO₃ 纳米粉体

的光谱性质研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版),2011,04:479-482.

[5] 赫兹堡 G. 分子光谱和分子结构[M]. 北京:科学出版社,1983:101-113.

[6] Pople J A, Krishnan R, Schlegel H B, et al. Electron Correlation Theories and Their Application to the Study of Simple Reaction Potential Surfaces [J]. Int J Quant Chem,1978,14:545.

[7] Bartlett R J, Purvis G D. Many - Body Perturbation Theory, Coupled - Pair Many - Electron Theory, and the Importance of Quadruple Excitations for the Correlation Problem[J]. Int J Quant Chem,1978,14:561.

[8] 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.

[9] Huger K P, Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure[M]. New York: Nestrland Reinhold,1979.

[10] 张跃杰,戴伟,董润雄,等. B₂ 分子势能函数对比研究[J]. 四川大学学报(自然科学版),2012,49(3):644-648.

[11] 余春日,凤尔银,程新路,等. Murrell - Sorbie 势能参数与双原子分子光谱数据的关系研究[J]. 光谱实验室,2006,23(2).

Contrastive Studies of Potential Energy Functions for H₂ and HF

WU Xiao-chao¹, ZHANG Yue-jie¹, LI Zhi-hao¹, DAI Wei^{1,2}

(1. School of Physics and Electronic Information, Hubei University of Education, Wuhan 430205, China;

2. Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430205, China)

Abstract: The structural optimization for ground state of H₂, HF molecule were calculated by the functional theory QCISD method with the basis set CC-PVDZ. Then using the potential energy functions of Rydberg, Morse, Pseudogaussian potential, Murrell-Sorbie, and Hulbret-Hirschfelder to get f_2, f_3, f_4 and $\omega_e, B_e, \alpha_e, \omega_e, \chi_e$, from those data, you will find the potential energy function of Murrell-Sorbie is good in agreement with the experimental results. So the potential energy function of H₂, HF can be expressed by the Murrell-Sorbie.

Key words: diatomic molecules; method of least square

H₂, HF分子结构及势能函数对比研究

作者: 吴小超, 张跃杰, 李志浩, 戴伟
作者单位: 吴小超, 张跃杰, 李志浩(湖北第二师范学院物理与电子信息学院, 武汉, 430205), 戴伟(湖北第二师范学院物理与电子信息学院, 武汉430205 中国科学院武汉物理与数学研究所, 武汉430205)
刊名: 湖北第二师范学院学报
英文刊名: Journal of Hubei University of Education
年, 卷(期): 2012(8)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_pxxyj-hbjyxyxb201208001.aspx