

# 高激发振动态氰化氢分子的解离研究\*

郑敦胜† 郭锡坤

(汕头大学理学院, 汕头 515063)

(2003 年 9 月 26 日收到, 2003 年 12 月 20 日收到修改稿)

运用李代数陪集空间方法, 结合莫尔斯(Morse)振子的解离特点研究了具有多重共振的高激发振动态氰化氢(HCN)分子的解离. 结果表明, 分子振动模之间的共振(主要是体系的高次共振)作用, 有助于化学键的解离, 共振的作用导致 H—C 键解离能量的降低.

关键词: 高激发振动态, 共振, 解离

PACC: 3580, 3120, 3430

## 1. 引言

对于分子高激发振动态来说, 如果能量足够多, 分子中的化学键会发生解离, 这是化学物理领域的实验和理论学者共同关心的问题, 也是分子动力学研究的核心课题之一<sup>[1-9]</sup>. 在以前的工作中, 我们运用李代数陪集空间方法<sup>[10, 11]</sup>成功地研究了高激发振动态的动力学特性, 包括分子内振动能量的弛豫<sup>[12]</sup>, 由于振动模之间的非线性共振作用导致的混沌运动等<sup>[13, 14]</sup>. 这些研究结果表明, 高激发振动态具有复杂的非线性性质, 包含着丰富的动力学信息. 本文在前面工作的基础上, 结合莫尔斯(Morse)振子的解离特点, 研究高激发振动态分子的解离.

在分子光谱学的研究中, 分子的振动可以用简谐振子的概念来描述. 当分子处在高激发(高能量)的状态时, 由于化学键的解离, 简谐振子的模型就不再合适了, 而莫尔斯振子为我们提供了一个研究化学键解离的简单模型.

莫尔斯势能为

$$E = D\{1 - \exp[-\alpha(r - r_0)]\}^2, \quad (1)$$

式中的  $\alpha$  和  $D$  为常数,  $r_0$  为莫尔斯振子平衡时的位置.  $r - r_0$  ( $\equiv \Delta r$ ) 为振子的位移量,  $\alpha^{-1}$  为其特征长度. 图 1 是莫尔斯势能曲线, 图中的虚线表示作用量为  $n$  的能级,  $\Delta r_0^+$  和  $\Delta r_0^-$  分别表示作用量为  $n$  时莫尔斯振子的位移极值.

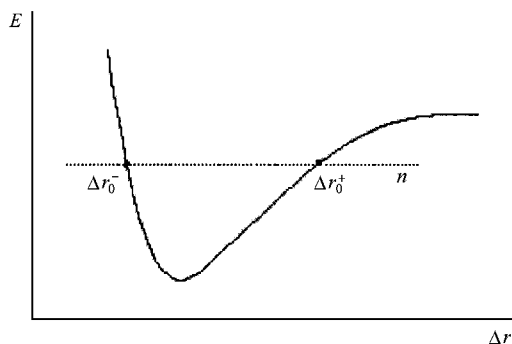


图 1 莫尔斯势能曲线

广义坐标  $(q, p)$  与莫尔斯振子作用量  $n$  的关系可以写为<sup>[15, 16]</sup>

$$n = (1/2)(q^2 + p^2), \quad (2)$$

式中  $q$  为与莫尔斯振子的位移  $\Delta r$  有关的量, 而  $p$  为与振子的动量(速度)有关的量. 为了得出莫尔斯振子的势能参数  $D, k$  与分子光谱学参数的关系, 我们从  $p = 0$  时, 振子的位移极值  $\Delta r$  (记为  $\Delta r_0$ , 有  $\Delta r_0^+$  和  $\Delta r_0^-$  之分) 与  $q$  的关系入手, 来逐渐了解莫尔斯振子的特性.

$\Delta r_0$  与  $q$  的关系为<sup>[17]</sup>

$$\Delta r_0 = \alpha^{-1} \ln\{1 - (1 - \lambda^2)^2 \cos^2 \varphi\} / \lambda^2, \quad (3)$$

式中  $\lambda = 1 - (2n + 1)k$  ( $k$  为参数),  $\varphi = \tan^{-1}(-p/q)$ . 当  $\Delta r_0$  取最大值时,  $\cos \varphi = \pm 1$ , 由此可推导出莫尔斯势能为

$$E = D\{1 - \exp[-\alpha(r - r_0)]\}^2 = D(1 - \lambda^2)$$

\* 中国博士后科学基金, 广东省自然科学基金博士科研启动基金和汕头大学科学研究基金资助的课题.

† E-mail: zdszheng@stu.edu.cn

$$=(4D/k)(n+1/2)-(4D/k^2)(n+1/2)^2, \quad (4)$$

式中  $D(1-\lambda^2)$  为莫尔斯振子位移达到极值时的势能. 由于振子的动能为零,  $D(1-\lambda^2)$  即为量子化振子的本征能量,  $n$  为量子数.

(4) 式也可以表示为

$$E=(4D/k)(n+1/2)-(4D/k^2)(n+1/2)^2 \\ =\omega(n+1/2)+X(n+1/2)^2, \quad (5)$$

显然, 这是一个二次非简谐振动. 其中  $\omega(=4D/k)$  为简谐项的系数, 与简谐振动的频率有关.  $X(=-4D/k^2)$  为二次非线性系数. 因此, 莫尔斯振子可以看作是二次非简谐运动的体系. 这样, 莫尔斯势能的参数  $k(=\omega(-X))$ ,  $D(=(\omega/2)^2(-X))$  就与分子光谱学上的参数  $\omega$  和  $X$  联系起来.

随着量子数  $n$  的增大, 莫尔斯振子的能级间距逐渐减小. 当  $n$  很大时, 莫尔斯振子会发生解离, 这时的能级间距变为零. 解离量子数  $n_0$  可以由等式  $E_{n_0+1}-E_{n_0}=0$  求得

$$n_0=(1/2)(\omega(-X))-1=(k/2)-1\approx k/2, \quad (6)$$

知道常数  $a(a=\omega(\mu/2D)^{1/2}=(-2X\mu)^{1/2})$ ,  $\mu$  为振子的约化质量) 的值, 可以求得  $\Delta r_0$  的大小, 而解离能量为

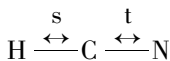
$$E_0=(\omega^2-X^2)(-4X)\approx D. \quad (7)$$

以上即是单个莫尔斯振子的解离特征. 下面我们选择氰化氢(HCN)分子作为模型, 运用陪集空间方法分别研究没有共振和具有共振的分子解离特点. 同时, 探讨不同的共振作用与分子解离的关系.

## 2. 没有共振的两个莫尔斯振子体系的解离

首先以氰化氢分子两个伸缩键的振动为例, 研究没有共振耦合的莫尔斯振子的解离特点.

氰化氢是一个线性分子, 其结构式可以表示为



氰化氢具有两个化学键 H—C 和 C—N. 从文献 [18, 19] 上测得的振动谱学数据表明, 体系中有一系列振动的激发态只和这两个键的伸缩振动激发有关, 而和氰化氢分子的弯曲振动无关, 因此可以将 H—C 和 C—N 伸缩的运动和其弯曲运动分开来处理. 目前, 实验测定的氰化氢分子振动能级数目有 29 个 [19], 能量达到  $23\,000\text{ cm}^{-1}$ , 这为从理论上研究

氰化氢分子的解离提供了实验基础.

没有共振耦合的氰化氢分子的代数哈密顿量为

$$H_0=\omega_s(n_s+1/2)+\omega_t(n_t+1/2)+X_{ss}(n_s+1/2)^2 \\ +X_{tt}(n_t+1/2)^2+X_{st}(n_s+1/2)(n_t+1/2) \quad (8)$$

其中  $s$  和  $t$  分别表示 H—C 和 C—N 键的伸缩振动.  $\omega$  和  $X$  分别是振动模的频率和非谐项系数,  $n$  为振动的量子数. 上式中的各参数, 可以根据计算的哈密顿量的能级数据与实验所得的数据相拟合确定下来, 其结果如表 1 所示.

表 1 氰化氢分子代数哈密顿量表达式中的参数 ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\omega_s$	$\omega_t$	$X_{ss}$	$X_{tt}$	$X_{st}$	$K_{st}$	$K_F$	$K$
3420.4	2119.2	-50.1	-7.8	-18.1	0.56	-1.22	11.4

莫尔斯振子的作用量  $n_\alpha$  ( $\alpha=s, t$ ) 为  $n_\alpha=(q_\alpha^2+p_\alpha^2)/2$ , 因此体系的哈密顿量  $H_0$  可以表示成陪集空间坐标  $(q_s, p_s, q_t, p_t)$  的函数形式. 而振子的位移  $\Delta r_\alpha$  为

$$\Delta r_\alpha=a_\alpha^{-1}\ln\{1-(1-\lambda_\alpha^2)^{1/2}\cos\varphi_\alpha\}\lambda_\alpha^2, \quad (9)$$

其中

$$\lambda_\alpha=1-(2n_\alpha+1)k_\alpha,$$

$$\varphi_\alpha=\tan^{-1}(-p_\alpha/q_\alpha),$$

$$k_\alpha=\omega_\alpha(-X_{\alpha\alpha}),$$

$$a_\alpha=(-2X_{\alpha\alpha}\mu_\alpha)^{1/2} \quad (\mu_\alpha \text{ 为约化质量}). \quad (10)$$

对于没有共振的氰化氢分子来说, 其伸缩振动的量子数  $n_s, n_t$  是守恒的, 因此总量子数  $P=n_s+n_t$  也守恒. 给定  $P$  后, 可以构造基函数, 并可由基函数来构造相应的哈密顿矩阵. 将哈密顿矩阵对角化, 即可求得能级的能量  $E$ . 给定能量  $E$ , 从等式  $E=H_0(q_s, p_s, q_t, p_t)$  求取相空间坐标  $(q_s, p_s, q_t, p_t)$  的解, 振子的位移 (即 H—C 和 C—N 两个键的位移量)  $\Delta r_s$  和  $\Delta r_t$  也就可以求得了.

对于氰化氢分子的一个稳态,  $\Delta r_s$  和  $\Delta r_t$  都是连接的, 具有封闭的边沿曲线. 取总量子数  $P=50$ , 则共求得 1326 个能级. 图 2(a) 为氰化氢分子 (没有共振) 第 458 能级 (能量  $E=57\,635.8\text{ cm}^{-1}$ , 以  $n_s=n_t=0$  时的第一能级为 0, 下同) 的  $\Delta r_s$  和  $\Delta r_t$  曲线, 从图中可见, 该曲线是封闭的. 此能级的  $n_s=25, n_t=3$ ,  $\Delta r_s$  和  $\Delta r_t$  的最大值分别为  $0.234, -0.039\text{ nm}$ ;  $0.052, -0.026\text{ nm}$ . 图 2(b) 显示第 459 能级 (能量  $E=57\,689.0\text{ cm}^{-1}$ ) 的  $\Delta r_s$  和  $\Delta r_t$  曲线, 这时的曲线已经不封闭. 很明显,  $\Delta r_s$  趋于无穷大, 解离发生在

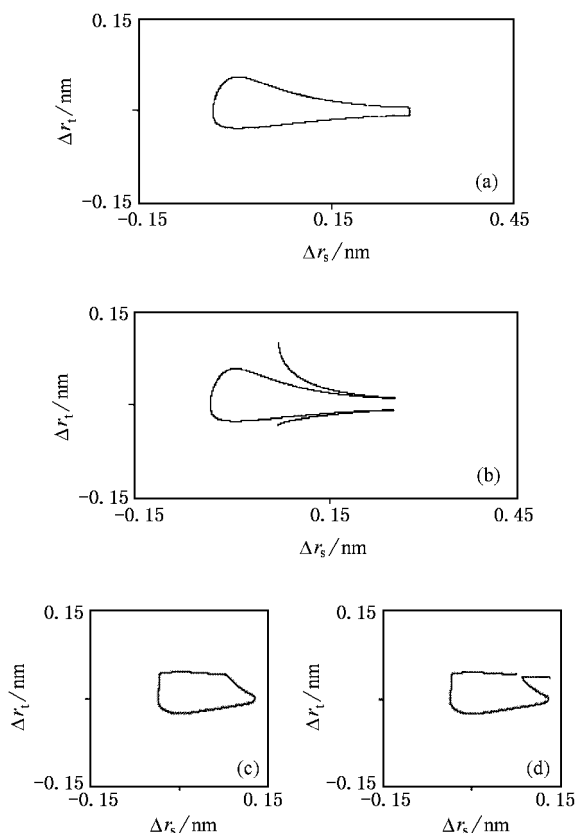


图2 氟化氢分子(没有共振)解离能级(a)和解离后能级(b)以及氟化氢分子(有共振)解离能级(c)和解离后能级(d)的  $\Delta r_s$  和  $\Delta r_t$  曲线

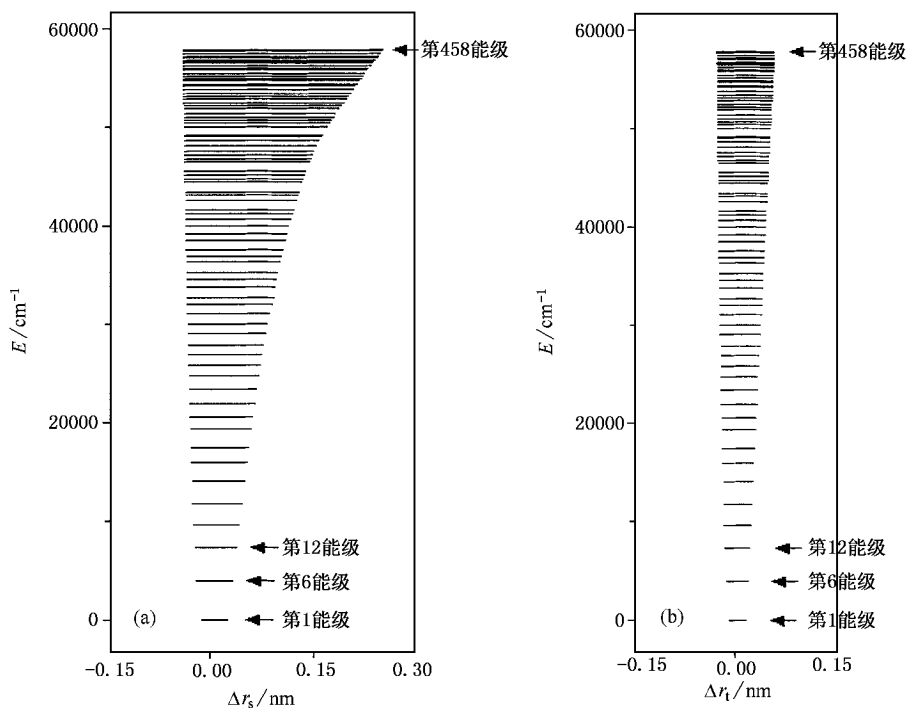


图3 氟化氢分子(没有共振)解离能级以下的莫尔斯振子  $\Delta r_s$ (a)和  $\Delta r_t$ (b)势能曲线(横线“—”表示本征能级)

H—C 键,第 458 能级的能量即为 H—C 键的解离能.由计算可知,莫尔斯振子的解离能( $D = (\omega_s/2)^2 / (-X_{ss})$ )为  $58\,438.3\text{ cm}^{-1}$ ,与 H—C 键的解离能相差  $802.5\text{ cm}^{-1}$ ,二者的相对误差为 1.4%.另外,莫尔斯振子的解离量子数( $\omega_s(-2X_{ss}) - 1$ )为 32,这一数值和第 458 能级的量子数  $n_s = 25$  的值也接近.图 3 为第 458 能级以下之能级所构建的莫尔斯势能曲线.

### 3. 共振对解离的作用

有共振耦合的氟化氢分子的代数哈密顿量为

$$H = H_0 + H_{st} + H_F + H_K, \quad (11)$$

其中

$$\begin{aligned} H_0 &= \omega_s(n_s + 1/2) + \omega_t(n_t + 1/2) + X_{ss}(n_s + 1/2)^2 \\ &\quad + X_{tt}(n_t + 1/2)^2 + X_{st}(n_s + 1/2)(n_t + 1/2), \\ H_{st} &= K_{st}(a_s^+ a_t + \text{h.c.}), \\ H_F &= K_F(a_s^+ a_t a_t + \text{h.c.}), \\ H_K &= K(a_s^+ a_s^+ a_t a_t + \text{h.c.}), \end{aligned} \quad (12)$$

式中  $H_{st}$ ,  $H_F$  和  $H_K$  分别是 s 和 t 两个伸缩键之间的 1:1, 1:2 和 2:3 共振,  $K_{st}$ ,  $K_F$  和  $K$  是它们各自的共振项系数.  $a$  和  $a^+$  是二次量子化的湮灭和产生算符. h.c. 是厄米共轭项. 上述哈密顿量表达式中各参

数的值见表 1.

氰化氢分子(有共振)总的哈密顿量  $H$ ,除了能量之外,不存在其他的守恒量(见文献 20 对氰化氘(DCN)分子动力学的描述).此时,体系可以用  $h_4$  代数  $h_4 = \{a^+, a, a^+ a, I\}$ ,  $I$  为么元素)来描述<sup>[10, 11]</sup>, 陪集空间为  $H(4)U(1) \times U(1)$ . 根据氰化氢分子总的量子数  $P(n_s + n_t \leq P)$  的大小来构造基函数,并由此构造相应的哈密顿矩阵.将哈密顿矩阵对角化,即可求得有共振的氰化氢分子各能级的能量  $E$ .

引进陪集空间坐标  $(q_s, p_s, q_t, p_t)$ , 则  $n_s, n_t, H_{st}, H_F$  和  $H_K$  可以分别表示为

$$\begin{aligned} n_s &= (q_s^2 + p_s^2)/2, \\ n_t &= (q_t^2 + p_t^2)/2, \\ H_{st} &= K_{st}(q_s q_t + p_s p_t), \\ H_F &= K_F(2^{-1/2} q_s(q_t^2 - p_t^2) + 2^{1/2} p_s q_t p_t), \\ H_K &= K[(q_s^2 - p_s^2)(2^{1/2} q_t^3 - (3n_t/2^{1/2})q_t) \\ &\quad - 2q_s p_s(2^{1/2} p_t^3 - (3n_t/2^{1/2})p_t)], \end{aligned} \quad (13)$$

这样,哈密顿量  $H$  就转化成陪集空间坐标  $(q_s, p_s,$

$q_t, p_t)$  的函数的形式.

由体系的能级和陪集表示的  $H(q_s, p_s, q_t, p_t)$  的值,可以求得类似于图 2(a)(b)的结果.图 2(c), (d)为氰化氢分子(有共振)总量子数  $P = 30$ (共求得 496 个能级)时,求得的第 219 能级和第 220 能级的  $\Delta r_s$  和  $\Delta r_t$  曲线.图 2(c)为第 219 能级的结果(能量  $E = 43\,655.7 \text{ cm}^{-1}$ ).从图中可以看到,  $\Delta r_s$  和  $\Delta r_t$  曲线也是闭合的.这时的  $\Delta r_s$  和  $\Delta r_t$  的最大值分别为:  $0.102, -0.037 \text{ nm}$ ;  $0.042, -0.024 \text{ nm}$ . 超过第 219 能级后,势能曲线就不再闭合了.如图 2(d)即为第 220 能级( $E = 43\,802.3 \text{ cm}^{-1}$ )的情形.此时的  $\Delta r_s$  和  $\Delta r_t$  曲线不闭合,即 H—C 键已经解离了,而解离的能量 ( $E = 43\,655.7 \text{ cm}^{-1}$ )是在实验值  $43\,710 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$  所允许的误差范围内<sup>[5]</sup>.与没有共振的 H—C 键的解离能  $E = 57\,635.8 \text{ cm}^{-1}$  比较,共振的作用使得解离能降低了.可见共振作用有助于 H—C 键的解离,这是氰化氢分子的情形.这是否是一般的规律,是否有反例是个值得注意的课题.图 4 为由第 219 能级以下的能态所构建的势能图.

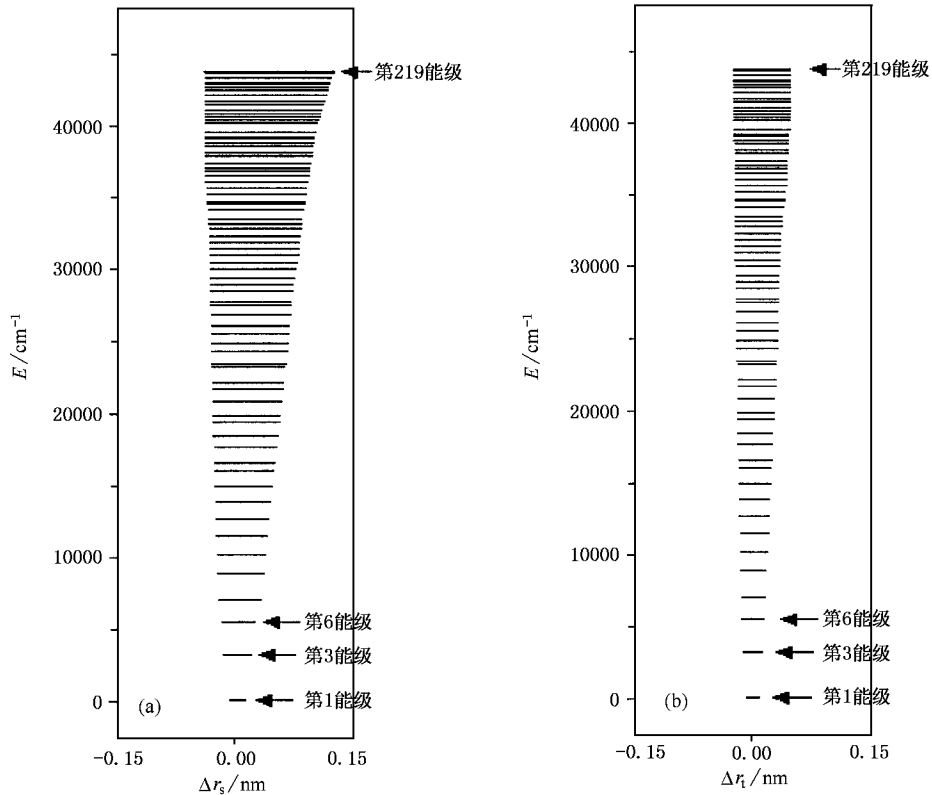


图 4 氰化氢分子(有共振)解离能级以下的莫尔斯振子  $\Delta r_s$ (a) 和  $\Delta r_t$ (b) 势能曲线(横线“—”表示本征能级)

对于氰化氢分子的三种不同共振,改变共振项

系数( $K_{st}, K_F$  或  $K$ )的大小(关闭其中两种共振),计

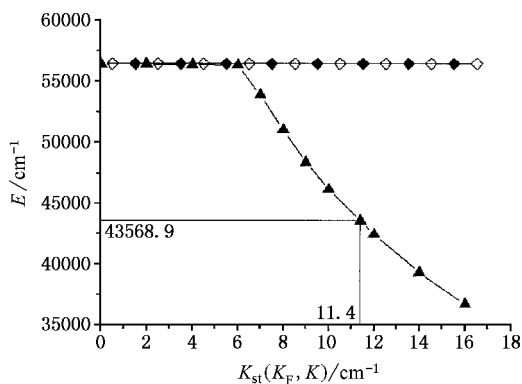


图5 氟化氢分子(有共振)的解离能  $E$  与共振项系数  $K_{st}$ (◇),  $K_t$ (◆)和  $K$ (▲)的关系(关闭其中两种共振)

算的 H—C 键的解离能如图 5 所示.从图中可见,改变 2:3 共振项系数  $K$  的大小,计算的解离能比较符合实验的数据( $K = 11.4 \text{ cm}^{-1}$  时,解离能  $E =$

$43\,568.9 \text{ cm}^{-1}$ ,与实验值  $43\,710 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$  之差约为  $141 \text{ cm}^{-1}$ ).而改变  $K_{st}$  或  $K_t$  的大小,计算的解离能与实验值相差较远(约  $15\,500 \text{ cm}^{-1}$ ).可见,对于氟化氢分子中 H—C 键的解离,高激发态 2:3 共振比 1:1 和 1:2 的共振起更为突显的作用,这时 1:1 和 1:2 共振是可以忽略了.

## 4. 结 论

本文运用李代数陪集空间方法,结合莫尔斯振子的解离特点研究了高激发振动态分子中化学键的解离.通过对具有多重共振的氟化氢分子解离的研究结果表明,分子振动模之间的非线性耦合(共振),特别是体系的高次共振作用,有助于分子的解离.共振的作用导致 H—C 键解离能量的降低.这些结论为高激发振动态分子解离的实验工作提供了理论参考.

[1] Tobiasson J D et al 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 1448  
 [2] Wang J H et al 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 7869  
 [3] Stöck C et al 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 5333  
 [4] Keller H M et al 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 5359  
 [5] Cook P A et al 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 994  
 [6] Troelsch A and Temps F 2001 *Z. Phys. Chem.* **215** 207  
 [7] Sun G H and Yang X D 2002 *Chin. Phys.* **11** 910  
 [8] Xu D G et al 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 10626  
 [9] Zhu Z H and Wang R 2003 *Chin. Phys.* **12** 1218  
 [10] Gilmore R 1974 *Lie groups, Lie algebras and some of their applications* (New York: Wiley)

[11] Zhang W M et al 1990 *Rev. Mod. Phys.* **62** 867  
 [12] Zheng D S et al 2002 *Chem. Phys. Lett.* **352** 79  
 [13] Zheng D S and Wu G Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2229 (in Chinese)[郑敦胜、吴国祯 2002 物理学报 **51** 2229]  
 [14] Zheng D S and Wu G Z 2002 *Chem. Phys. Lett.* **352** 85  
 [15] Wu G Z 1993 *Chem. Phys. Lett.* **209** 178  
 [16] Wu G Z and Ding X D 1996 *Chem. Phys. Lett.* **262** 421  
 [17] Rankin C C and Miller W H 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 3150  
 [18] Baggott J E et al 1988 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **84**  
 [19] Bowman J M et al 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 308  
 [20] Wu G Z 1998 *Chem. Phys. Lett.* **292** 369

# Dissociation of the HCN molecule in the highly excited vibrational states<sup>\*</sup>

Zheng Dun-Sheng Guo Xi-Kun

( *College of Science , Shantou University , Shantou 515063 , China* )

( Received 26 September 2003 ; revised manuscript received 20 December 2003 )

## Abstract

The bond breaking at high excitation of the HCN molecule with various couplings is studied along with Morse oscillator by the coset ( phase ) space method of Lie algebra. It is demonstrated that the couplings of higher orders , are prone to bond dissociation. We also note that couplings reduce the dissociation energy.

**Keywords** : highly excited vibrational states , resonance , dissociation

**PACC** : 3580 , 3120 , 3430

---

<sup>\*</sup>Project Supported by the China Postdoctoral Science Foundation ,the Doctoral Scientific Research Foundation of the Natural Science Foundation of Guangdong Province ,China ,and Science Foundation of Shantou University , China.