

# CH, NH 和 OH 自由基基态与低激发态 分子结构与势能函数

李 权<sup>1)†</sup> 朱正和<sup>2)</sup>

1) 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066)

2) 四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

(2004 年 10 月 22 日收到, 2005 年 5 月 16 日收到修改稿)

用电子相关耦合簇方法 CCSD(T) 和 aug-cc-pVTZ 基函数计算研究了 CH, NH 和 OH 自由基分子基态与低激发态的结构与势能函数, 导出了分子的光谱数据. 结果表明, CH, NH 和 OH 自由基分子基态分别为  $X^2\Pi$ ,  $X^3\Sigma$  和  $X^2\Pi$  基态与低激发态的势能函数均可用 Murrell-Sorbie function 来表达. CH 自由基分子低激发态  $a^4\Sigma^-$  和  $6^6\Sigma^-$  的绝热激发能分别为 0.705 和 7.669 eV, NH 自由基分子低激发态  $a^1\Delta$  和  $5^3\Sigma^-$  的绝热激发能分别为 1.895 和 3.492 eV, OH 自由基分子低激发态  $a^4\Sigma^-$  和  $6^6\Sigma^-$  的绝热激发能分别为 4.535 和 14.041 eV.

关键词: 电子相关耦合方法, 势能函数, 结构, 自由基

PACC: 3110, 3120, 3130

## 1. 引 言

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. 激发态分子的势能函数研究十分重要, 它在辐射化学、激光化学等方面有广泛应用<sup>[1-3]</sup>. 碳氢自由基 CH, 氮氢自由基 NH 和羟基自由基 OH 是重要的自由基分子, 在许多化学过程, 如燃烧过程中起着重要作用<sup>[4-6]</sup>. 近年来, 因 CH 存在于金属催化的表面反应中而增加了对其基态与激发态的研究兴趣<sup>[7,8]</sup>. 在连续加氢合成  $NH_3$  分子的反应中, NH 是重要的中间物, 在燃烧化学、星际化学等研究中, CH 和 NH 占有重要地位. 因此, 通过光谱学方法, CH 和 NH 被广泛研究<sup>[9-14]</sup>. 羟基自由基 OH 是一种非选择性氧化剂, 氧化能力强, 反应速度快, 氧化效率高, 很容易氧化各种有机物和无机物, 还能参与生命活动中氧化代谢过程, 也是很好的有机链反应引发剂, 在环境化学、燃烧化学和大气化学等中有重要的用途, 涉及 OH 自由基分子的化学反应以及实验研究较多<sup>[15-18]</sup>. 尽管 CH, NH 和 OH 自由基分子基态已经很好的表征, 但对低激发态, 仍然缺乏精确的结构与光谱等数据,

尤其是 NH 和 OH 分子.

本文使用电子相关耦合簇方法 CCSD(T) 和 aug-cc-pVTZ 基函数计算研究 CH, NH 和 OH 自由基分子基态与低激发态的结构与势能函数, 导出分子的光谱数据.

## 2. 电子状态与离解极限

分子势能函数对应一定的电子状态, 为了准确表达体系的势能函数, 必须确定正确的离解极限和可能的电子状态. 根据原子分子反应静力学中的分离原子法<sup>[19,20]</sup>确定可能的电子状态. C, N, O 和 H 原子的基电子状态分别是  $3P_g$ ,  $4S_u$ ,  $3P_g$  和  $2S_g$ <sup>[21-23]</sup>, 属于  $SU(n)$  群, CH, NH 和 OH 属于  $C_{\infty v}$  群. 当  $(C^3P_g)$ ,  $(N^4S_u)$ ,  $(O^3P_g)$  分别和  $(H^2S_g)$  形成 CH, NH 和 OH 分子时对称性降低,  $SU(n)$  群的不可约表示可分解为  $C_{\infty v}$  群的不可约表示的直和, 通过直积和约化可得  $C_{\infty v}$  群的不可约表示, 即所形成分子的可能电子状态.  $(C^3P_g)$  和  $(H^2S_g)$  分别分解为  $C_{\infty v}$  群的不可约表示的直和为

$$^3P_g = ^3\Sigma^- \oplus ^3\Pi, \quad ^2S_g = ^2\Sigma^+,$$

两者直积并约化为

${}^3P_g \otimes {}^2S_g = ({}^3\Sigma^- \oplus {}^3\Pi) \otimes {}^2\Sigma^+ = {}^2^4\Sigma^- \oplus {}^2^4\Pi \oplus \dots$  类似地, NH 的可能电子状态为  ${}^3^5\Sigma^- \oplus \dots$ , OH 的可能电子状态为  ${}^2^4\Sigma^- \oplus {}^2^4\Pi \oplus \dots$ .

用 CCSD(T) 方法和 aug-cc-pVTZ 基函数优化计算得到 CH, NH 和 OH 自由基分子基态与低激发态的电子状态, 平衡能量, 偶极矩  $\mu$  和激发态的绝热激发能  $E_a$  见表 1, 扫描计算得到的势能曲线分别见图 1 至图 3.

表 1 CH, NH 和 OH 自由基分子基态与低激发态的平衡能量  $E$ , 偶极矩  $\mu$  和激发态的绝热激发能  $E_a$

电子态	$E/\text{Hartree}$	$\mu/\text{Debye}$	$E_a/\text{eV}$
$X^2\Pi(\text{CH})$	-38.4128166	1.5798	
$a^4\Sigma^-(\text{CH})$	-38.3868903	0.5637	0.705
${}^6\Sigma^-(\text{CH})$	-38.1309893	0.0002	7.669
$X^3\Sigma^-(\text{NH})$	-55.1451246	1.6337	
$a^1\Delta(\text{NH})$	-55.0754970	1.6339	1.895
${}^5\Sigma^-(\text{NH})$	-55.0168060	0.0020	3.492
$X^2\Pi(\text{OH})$	-75.6455862	1.7638	
$a^4\Sigma^-(\text{OH})$	-75.4789097	0.0309	4.535
${}^6\Sigma^-(\text{OH})$	-75.1295802	0.7758	14.041

由表 1 明显看出, CH, NH 和 OH 自由基分子的基态分别是  $X^2\Pi$ ,  $X^3\Sigma^-$  和  $X^2\Pi$ , 与文献 [6, 24] 报道的 NH 和 CH 基态电子状态一致. 对 CH, NH 和 OH 自由基分子, 与基态具有不同多重性的最低激发态, 绝热激发能依次增大, 说明电子激发 CH, NH 和 OH 自由基分子的难度依次增大.

由图 1 知, CH 分子基态  $X^2\Pi$  和低激发态  $a^4\Sigma^-$  具有相同的离解极限, 计算得到 C, H 原子基电子状态  ${}^3P_g$ ,  ${}^2S_g$  的能量分别为 -37.7818255, -0.4998212, 两者之和是 -38.2816467 与势能曲线渐近线能量值

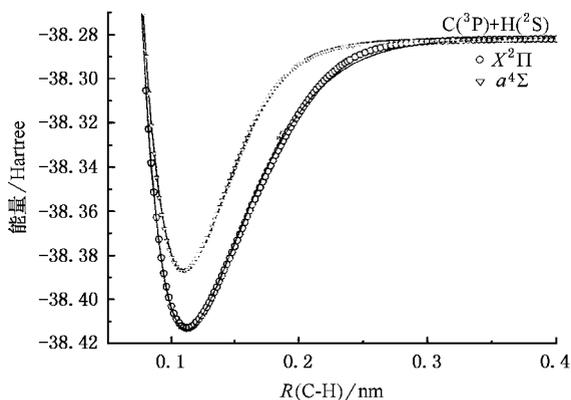
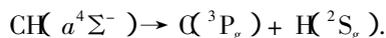
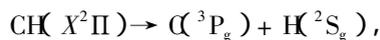
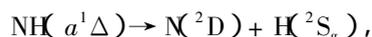


图 1 CH 分子基态  $X^2\Pi$  和低激发态  $a^4\Sigma^-$  的势能曲线

-38.2816 一致, 故 CH 分子基态  $X^2\Pi$  和低激发态  $a^4\Sigma^-$  的离解极限为



同理, 见图 2, NH 分子基态  $X^3\Sigma^-$  与低激发态  $a^1\Delta$  具有不同的离解极限, 和激发态  ${}^5\Sigma^-$  的离解极限相同, 分别是



见图 3, OH 分子基态  $X^2\Pi$  和低激发态  $a^4\Sigma^-$  具有相同的离解极限, 分别是

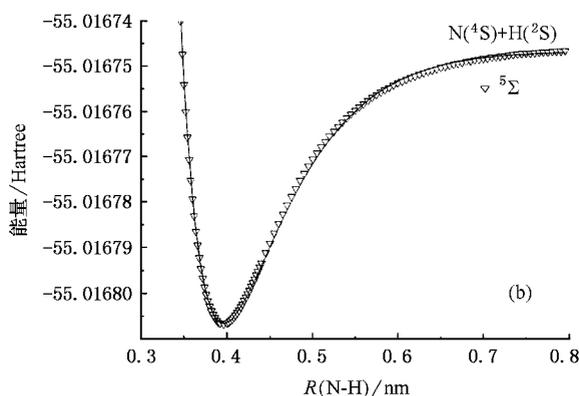
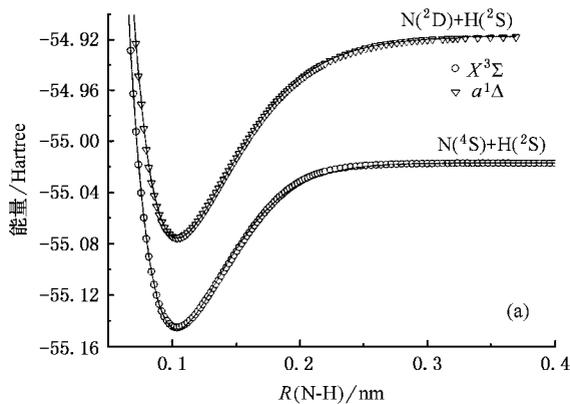
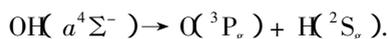
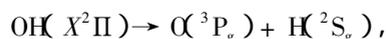
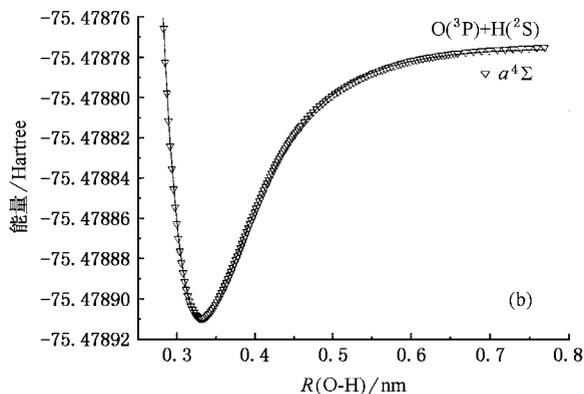
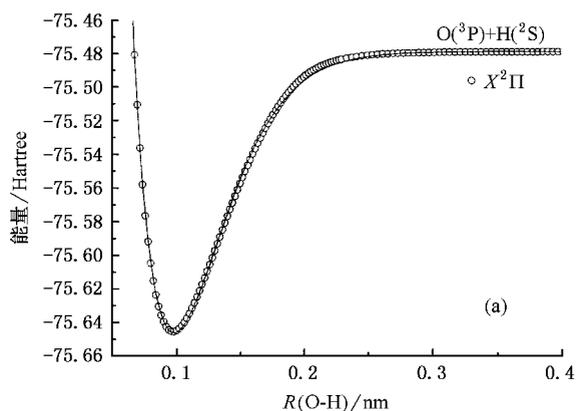


图 2 NH 分子基态  $X^3\Sigma^-$  和低激发态  $a^1\Delta$  和  ${}^5\Sigma^-$  的势能曲线

### 3. 势能函数与光谱性质

图 1 至图 3 分别为 CH, NH 和 OH 自由基分子的势能曲线, 其中实线为拟合函数曲线, 拟合函数为 Murrell-Sorbie (M-S) 势能函数<sup>[20]</sup>

图3 OH分子基态  $X^2\Pi$  和低激发态  $a^4\Sigma^-$  的势能曲线

$$V = -De(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (1)$$

式中  $\rho = R - R_e$ ,  $R$  为核间距,  $R_e$  为平衡值.

图1至图3中的势能曲线均具有对应分子稳定平衡结构的极小点,说明CH, NH和OH自由基分子基态与低激发态能稳定存在.优化计算得到的各电子状态的几何性质与用正规方程组合M-S势能函数得到的各参数值见表2,由表2数据根据文献[20]中的公式计算的力学性质与光谱数据见表3.

表2 CH, NH和OH自由基分子的M-S势能函数参数

电子态	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$
$X^2\Pi(\text{CH})$	0.1122	3.569	42.572	510.346	3374.302
$a^4\Sigma^-(\text{CH})$	0.1091	2.876	57.333	1050.487	7847.104
$X^3\Sigma^-(\text{NH})$	0.1039	3.525	50.791	733.948	4949.525
$a^1\Delta(\text{NH})$	0.1037	4.301	41.627	428.898	3001.360
$^5\Sigma^-(\text{NH})$	0.3959	0.00163	22.240	47.807	360.115
$X^2\Pi(\text{OH})$	0.0973	4.556	52.515	852.733	6946.523
$a^4\Sigma^-(\text{OH})$	0.3319	0.00369	18.653	45.039	241.721

表3 CH, NH和OH自由基分子的光谱数据与力学常数

电子态	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e X_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$f_2/\text{IJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{IJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{IJ}\cdot\text{nm}^{-4}$
$X^2\Pi(\text{CH})$	2882.5	54.7	14.4	0.470	0.455	-25.416	1266.469
$X^2\Pi(\text{CH})^b$	2860.7	64.4	14.7	0.536			
$a^4\Sigma^-(\text{CH})$	3158.5	71.4	15.2	0.406	0.546	-28.863	818.408
$a^4\Sigma^-(\text{CH})^{241}$	3090.9	102.17	15.2	0.723			
$X^3\Sigma^-(\text{NH})$	3366.7	73.9	16.6	0.550	0.628	-38.452	1851.182
$a^1\Delta(\text{NH})$	3299.2	69.3	16.7	0.596	0.603	-38.006	2128.131
$^5\Sigma^-(\text{NH})$	43.4	38.1	1.1	0.882	0.000105	-0.00466	0.168
$X^2\Pi(\text{OH})$	3708.2	60.5	18.8	0.531	0.768	-45.730	2446.731
$a^4\Sigma^-(\text{OH})$	52.3	24.7	1.6	0.905	0.000153	-0.00556	0.0168

a) 实验值<sup>[24]</sup>.

## 4. 讨论与结论

CH自由基分子基态  $X^2\Pi$ , 我们计算得到的平

衡间距和离解能分别为 0.1122nm 和 3.569eV, 与实验值<sup>[24]</sup> 0.1119786 和 3.640 很接近. 激发态  $a^4\Sigma^-$ , 计算得到的平衡间距 0.1091, 离解能 2.876 也与文献值<sup>[24]</sup> 0.10892 和 2.863 接近. 由表3看出, 光谱数

据也与实验值符合较好. 计算得到 NH 和 OH 自由基分子基态离解能分别为 3.525 和 4.556eV, 与文献实验值<sup>[25]</sup> 3.424 和 4.395eV 很接近. 说明该方法与基函数研究这些自由基分子是合适的, 所报道的力常数是可信的.

尽管 CH, NH 和 OH 自由基分子基态与低激发态的势能曲线均具有对应分子稳定平衡结构的极小点, 但因离解能的不同, 其稳定性不同. 对于自由基基态分子, 离解能较大, 稳定性高. 激发态分子, 与 CH 基态  $X^2\Pi$  具有相同离解极限的低激发态  $a^4\Sigma^-$

离解能较大, 稳定性较高, 与 NH 分子基态  $X^3\Sigma^-$  具有不同离解极限的低激发态  $a^1\Delta$  离解能高, 较稳定和基态具有相同离解极限的 NH 分子激发态  $5\Sigma^-$  和 OH 分子低激发态  $a^4\Sigma^-$  因离解能极低, 稳定性极差.

由图 1 至图 3 明显看出, 计算值与拟合函数符合甚好, 所以, CH, NH 和 OH 自由基分子的基态与低激发态势能函数均可用 Murrell-Sorbie 势函数来描述.

- [ 1 ] Luo D L, Sun Y, Liu X Y, Jiang G, Meng D Q, Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1896 (in Chinese) [ 罗德礼、孙 颖、刘晓亚、蒋 刚、蒙大桥、朱正和 2001 物理学报 **50** 1896 ]
- [ 2 ] Luo D L, Meng D Q, Zhu Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2438 (in Chinese) [ 罗德礼、蒙大桥、朱正和 2003 物理学报 **52** 2438 ]
- [ 3 ] Mao H P, Wang H Y, Tang Y J, Zhu Z H, Zheng S T 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 37 (in Chinese) [ 毛华平、王红艳、唐永键、朱正和、郑少涛 2004 物理学报 **53** 37 ]
- [ 4 ] Williams S, Green D S, Sethuramen S, Zare R N 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 9122
- [ 5 ] Hou Z, Bayes K D 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 5685
- [ 6 ] Flores-Mijangos J, Brown J M, Matsushima F, Odashima H, Takagi K, Zink L R, Evenson K M 2004 *J. Mol. Spectrosc.* **225** 189
- [ 7 ] Wu M C, Goodman D W 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 1364
- [ 8 ] Takaoka T, Sekitani T, Arruga T, Nishijima M 1994 *Surf. Sci.* **306** 179
- [ 9 ] Brown J M, Evenson K M 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **136** 68
- [ 10 ] Danielsson M, Erman P, Hishikawa A, Larson M, Rachlew-Källne E, Sundström G 1993 *J. Phys. Chem.* **98** 9405
- [ 11 ] Morino I, Matsumura K, Kawaguchi K 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **174** 123
- [ 12 ] Bernath P F, Amano T 1982 *J. Mol. Spectrosc.* **95** 359
- [ 13 ] Brazier C R, Ram R S, Bernath P F 1986 *J. Mol. Spectrosc.* **120** 381
- [ 14 ] Ram R S, Bernath P F, Hinkle K H 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 5557
- [ 15 ] Vakhnin A B, Lee S, Heard D E, Smith I W M, Leone S R 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 7889
- [ 16 ] Su M C, Kumaran S S, Lim K P, Michael J V, Wagner A F, Harding L B, Fang D C 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 8261
- [ 17 ] Vakhnin A B, Murphy J E, Leone S R 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 10055
- [ 18 ] Krasnoperov L N, Michael J V 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 5643
- [ 19 ] Zhu Z H 1996 *Atomic and molecular Reaction Statics* ( Beijing : Science Press ) (in Chinese) [ 朱正和 1996 原子与分子反应静力学 ( 北京 : 科学出版社 ) ]
- [ 20 ] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* ( Beijing : Science Press ) (in Chinese) [ 朱正和、俞华根 1997 分子结构与势能函数 ( 北京 : 科学出版社 ) ]
- [ 21 ] Li Q, Liu X Y, Zhu Z H, Gao T, Fu Y B, Wang X L 2000 *Acta Phys.-Chem. Sin.* **16** 987 (in Chinese) [ 李 权、刘晓亚、朱正和、高 涛、傅依备、汪小琳 2000 物理化学学报 **16** 987 ]
- [ 22 ] Koga T, Watanabe S 1995 *Int. J. Quant. Chem.* **54** 261
- [ 23 ] Martin W C, Hagan L, Reader J 1974 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **3** 771
- [ 24 ] Kalemos A, Mavridis A, Metropoulos A 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 9536
- [ 25 ] Martin J M L 1997 *Chem. Phys. Lett.* **273** 98

# Structure and potential energy function of CH , NH and OH free radical ground and low-lying states

Li Quan<sup>1)</sup> Zhu Zheng-He<sup>2)</sup>

1) *College of Chemistry and Material Science , Sichuan Normal University , Chengdu 610066 ,China )*

2) *Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 ,China )*

( Received 22 October 2004 ; revised manuscript received 16 May 2004 )

## Abstract

Structure and properties of the ground states and low-lying excited electronic states of CH , NH and OH radicals are reported in this paper using CCSD(T) method and aug-cc-pVTZ basis set. Their analytic potential energy functions are in good agreement with the Murrell-Sorbie function , and the ground states are  $X^2\Pi$  for CH ,  $X^3\Sigma^-$  for NH and  $X^2\Pi$  for OH radicals , and the adiabatic excitation energies of  $a^4\Sigma^-$  and  $6\Sigma^-$  for CH ,  $a^1\Delta$  and  $5\Sigma^-$  for NH ,  $a^4\Sigma^-$  and  $6\Sigma^-$  for OH are 0.705 , 7.669 , 1.895 , 3.492 , 4.535 and 14.041eV , respectively .

**Keywords :** CCSD(T) , potential energy function , electronic state structure , free radicals

**PACC :** 3110 , 3120 , 3130