

AIOH(C_s, X^1A')分子的结构与势能函数*

杨则金¹⁾ 高清河²⁾ 郭云东³⁾ 程新路^{1)†} 朱正和¹⁾ 杨向东¹⁾

1) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) 辽宁中医药大学信息工程学院物理教研室, 沈阳 110032)

3) 内江师范学院物理系, 内江 641112)

(2007 年 5 月 23 日收到, 2007 年 7 月 9 日收到修改稿)

使用 MP4 方法, 在 6-311G(3df, 3pd) 基组水平上对 AIOH(C_s, X^1A') 基态分子进行了几何优化, 得到了它的平衡几何构型和力常数. 根据原子分子反应静力学原理得到 AIOH 分子的电子状态和可能的离解极限. 应用多体展式理论方法推导出了 AIOH 基态分子的解析势能函数.

关键词: AIOH, 分子结构, 解析势能函数, 多体展式理论

PACC: 3130, 3520D, 3520G, 3520

1. 引 言

在天文物理学中, AIOH 分子由于铝元素在宇宙中含量较高而引起人们的密切关注^[1], 自从 Tsuji^[1] 预测到在含氧气丰富的天体中含有铝元素之后, 对 AIOH 分子的实验研究陆续展开^[2-5], 并日益受到人们的重视; 另一方面, 固体铝化物在燃料及炸药方面的广泛应用也引起各国军工专家的大量实验研究, 这是因为在化学反应过程中动力学^[6-8] 及热力学^[9, 10] 方面的元素数据不易掌握, 并且铝元素在高温火焰^[11] 及燃烧化学^[12, 13] 方面起到中心作用, 所以对反应中间过程的 AIOH 分子结构的研究尤为重要. 对 AIOH 分子的理论研究则集中在振动、转动电子态等方面^[14, 15]. Zyubina 等^[16] 使用 *ab initio* 研究了 AIOH-HAIO 体系的基电子态; Vacek 等^[14] 计算出 $\angle\text{HOAl} = 162.6^\circ$; Talaty 等^[17] 研究了 AIOH 分子的几何构型, 发现其基态键角为 148.6° ; Hirota 等^[18] 计算了 AIOH 分子最稳定构型的键角为 163° ; Li 等^[19] 使用耦合团簇等理论得到 AIOH 分子的键角为 157° 并预言 AIOH 分子为近似的直线型结构; Vacek 等^[14] 使用 CCSD(T) 方法得出 AIOH 分子的键角为 162.5° . 对 AIOH-HAIO 分子体系电子结构的研究比较多^[14-16, 20, 21], 这与 AIOH-HAIO 分子的结构相似及

HAIO 分子为直线型的有关^[15]; Zyubina^[22, 23] 研究发现 AIOH 分子为直线型, 与 Walsh 规则预测的相同^[24], 并与实验报道一致^[13]. 由以上可以看出, 对 AIOH 分子的报道较多, 但是得到的结果不尽相同, 对 AIOH 分子势能面的研究也未见报道. 基于此, 本文将使用 Gaussian03 程序, 研究 AIOH 分子: 使用原子分子反应静力学原理^[25], 推导出 AIOH 分子的离解极限, 在此基础上, 再根据简化的多体展式理论^[26] 计算出 AIOH 分子的势能函数, 一并作出了基态 AIOH 分子的等值势能图.

2. 理论计算

2.1. AIOH 分子的几何构型

本文使用 Gaussian03 程序, 采用一些较大的基组和方法对 AIOH 分子进行几何优化, 得到了它的平衡几何构型, 结果列于表 1. 从表 1 中可以看出, MP4(full)/6-311g(3df, 3pd) 方法得到的基态能量为 -317.9523a.u. , 低于文献值^[14, 17-19], 也是目前所见报道 AIOH 分子能量中的最低值; 得到的 $\angle\text{HOAl} = 179.87^\circ$, 与实验值^[13, 27] 和文献值^[22-24] 相同. 因此, 作者预测线型 AIOH 分子是最稳定的. 基于此, 本文计算均是使用 MP4 方法完成的. 对 AIOH 分子优化的

* 国家自然科学基金(批准号: 10676025, 10574096) 和四川省青年基金(批准号: 2006B076) 资助的课题.

† Corresponding author. E-mail: chengxl@scu.edu.cn

结果表明基态为 X^1A' , 几何构型为 C_s , 与文献 [15] 数列于表 2.

报道的一致, 计算得到的平衡核间距和离解能等参

表 1 AlOH 分子的结构

方法	能量 - 317/a. u.	键角($^\circ$)	文献
MP4 full γ 6-311g(3df, 3pd)	-0.9523	179.87	本工作
MP4 full γ 6-311g(2df, 2pd)	-0.9167	160.71	本工作
CCSD(T)/TZ(2df, 2pd)	-0.8968	162.6	[14]
MPX full γ 6-311g(2df, 2pd)	-0.8921	179.98	本工作
MPX full γ 6-311g(2d, 2p)	-0.8631	148.69	本工作
MPX full γ 6-311g(2d, 2p)	-0.86307	148.6	[17]
CC3/aug-cc-pvqz	-0.8082	156.78	[19]
CCSD(T)/aug-cc-pvqz	-0.8071	156.96	本工作
QCISD(T)/aug-cc-pvtz	-0.7816	14.74	本工作
CCSD(T)/aug-cc-pvtz	-0.7811	14.09	本工作
MP3/W-T(3d2f, 3p2d)	-0.7782	163.0	[18]
CCSD(T)/D9X(2df, 2pd)	-0.7266	152.81	本工作
$r(\text{Al-O}) = 0.1682\text{nm}$	$r(\text{O-H}) = 0.0878\text{nm}$	≈ 180.0	[27]

表 2 AlOH 分子的结构参数和二阶力常数

力常数/a. u.	$f_{R_1 R_1} = 0.27864$	$f_{R_1 R_2} = -0.00554$	$f_{R_2 R_2} = 0.58708$	
平衡结构	$R_{\text{OH}} = 0.09489\text{nm}$	$R_{\text{AlO}} = 0.1681\text{nm}$	$\angle\text{HOAl} = 179.87^\circ$	$D_e = 18.3\text{eV}$
谐振频率/ cm^{-1}	$\omega_1(a') = 192.74$	$\omega_2(a') = 838.90$	$\omega_3(a') = 4051$	

2.2. AlH, AlO 和 OH 分子的解析势能函数

使用 MP4/6-311G(3df, 3pd) 方法对 AlH($X^1\Sigma^+$), AlO($X^2\Sigma^+$) 和 OH($X^2\Pi^+$) 分子的基态进行了理论计算. 为了准确表达体系的势能函数, 须确定正确的离解极限. 根据原子分子反应静力学原理^[25], 得出 AlH, AlO 和 OH 分子的离解极限分别为

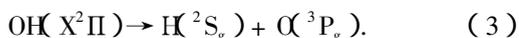
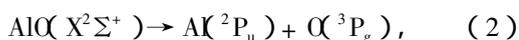
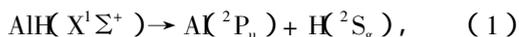


表 3 基态 AlH, AlO 和 OH 分子的 Murrell-Sorbie 势能函数参数

	R_e/nm	D_e/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}
OH	0.09696	4.621	45.07	488.4	3795
AlO	0.16179	5.330	24.09	-41.8	1106
AlH	0.16478	3.163	23.16	108.4	576

表 4 基态 AlH, AlO 和 OH 分子的光谱常数和力常数

	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	$f_2/\text{kJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{kJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{kJ}\cdot\text{nm}^{-4}$
OH	3738.5218	86.1732	18.9107	0.7433	780.73	-55438.1	3533947
AlO	978.9192	6.9683	0.6413	0.0058	566.97	-34703.5	1657447
AlH	1682.0756	29.0723	6.3904	0.1858	161.95	-6708.7	246069

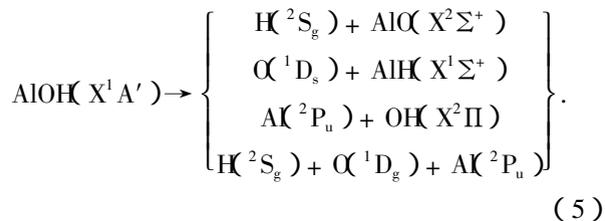
采用最小二乘法, 将计算得到的不同核间距的势能值拟合为 Murrell-Sorbie 势能函数形式^[26]

$$V(\rho) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (4)$$

式中 $\rho = r - R_e$, r 和 R_e 分别为核间距和平衡核间距, D_e , a_1 , a_2 及 a_3 是拟合参数, 结果列于表 3. 由 Murrell-Sorbie 势能函数参数与力常数的关系及力常数与光谱数据的关系, 求得 AlH, AlO 和 OH 分子的光谱数据和力常数, 结果列于表 4.

2.3. AIOH 分子多体项展式解析势能函数

根据原子分子反应静力学原理^[25], 得出 AIOH 分子可能的离解极限



选取基态原子为能量参考点, 该体系的多体展式理论方法的势能函数应写为^[26]

$$V = V_{\text{OH}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{AlO}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{AlH}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{AIOH}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (6)$$

其中 $R_1 = R_{\text{OH}}$, $R_2 = R_{\text{AlO}}$, $R_3 = R_{\text{AlH}}$. 双体项 AlH, AlO 和 OH 的势能函数采用 Murrell-Sorbie 势能函数形式, 势能函数参数见表 3; 三体项 $V^{(3)} = P \cdot T$ 其中

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2 + C_4 S_1^2 + C_5 S_2^2, \quad (7)$$

$$T = [1 - \tanh(\gamma_1 S_1)] [1 - \tanh(\gamma_2 S_2)]. \quad (8)$$

内坐标 ρ_i 经下列变换为对称内坐标 S_i :

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

式中 $\rho_i = R_i - R_i^e$ ($i = 1, 2, 3$), R_i^e 为平衡核间距, 参数见表 2. 欲求得 $V^{(3)}$ 需确定 5 个线性系数 C_i ($i = 1, 2, \dots, 5$) 和 2 个非线性系数 γ_1, γ_2 ; 参数 C_i 可根据表 2 中的数据计算得出, 结果为 $C_1 = -6.98$, $C_2 = 31.16$, $C_3 = 0.71$, $C_4 = -31.49$, $C_5 = -7.06$, γ_1, γ_2 是根据势能面上的 *ab initio* 计算值调整的, 结果为 $\gamma_1 = 1.0$, $\gamma_2 = 1.0$.

3. 结果与讨论

根据分析势能函数绘制的 AIOH 的等值势能图如图 1、2. 两图清晰地展现了 AIOH 分子的平衡结构特征, 准确地反映了 AIOH 分子的离解极限特征. 图 1 是固定 $\angle\text{HOAl} = 179.87^\circ$ 时, 表现的 Al—O 键和 H—O 键伸缩振动等值势能图. 在平衡点 ($R_{\text{OH}} = 0.09489 \text{ nm}$, $R_{\text{AlO}} = 0.1681 \text{ nm}$), 准确地再现了 AIOH 的离解能为 18.3 eV 及 C_s 结构特征, 与对 AIOH 的优化结果一致. 从图中发现, 当生成 AIOH 时存在很深的势阱, 容易生成 Al—O—H 络合物分子, 因此

AIOH 是一个稳定的分子, 并且反应过程中不存在明显的势垒, 所以这是一个较为容易的反应. 图中无鞍点存在, 说明 $\text{Al} + \text{OH} \rightarrow \text{AIOH}$ 和 $\text{AlO} + \text{H} \rightarrow \text{AIOH}$ 两个通道均是容易进行的无阈能反应. 对于反应 $\text{Al} + \text{OH} \rightarrow \text{AIOH}$, 反应热 $\Delta H = -18.3 \text{ eV} + 4.621 \text{ eV} = -13.679 \text{ eV}$. 对于反应 $\text{AlO} + \text{H} \rightarrow \text{AIOH}$, 反应热 $\Delta H = -18.3 \text{ eV} + 5.33 \text{ eV} = -12.97 \text{ eV}$, 两个反应通道均是放热反应.

图 2 为固定 O—Al 键在 X 轴上, 让 H 绕 O—Al 键旋转的等值势能图, 在 $X = -0.09489 \text{ nm}$, $Y \approx 0.0 \text{ nm}$ 处有一个极小值, 这说明 H 原子从 O—Al 键方向进攻不存在势垒, 只要 H 原子具有一定的初始平动能, 就有可能生成稳定的 AIOH 分子, 与对 AIOH 分子优化得出准直线型的结论一致. 分析表明, 得到的基态 AIOH 分子的势能函数解析式, 正确地反映了 AIOH 分子的平衡结构特征.

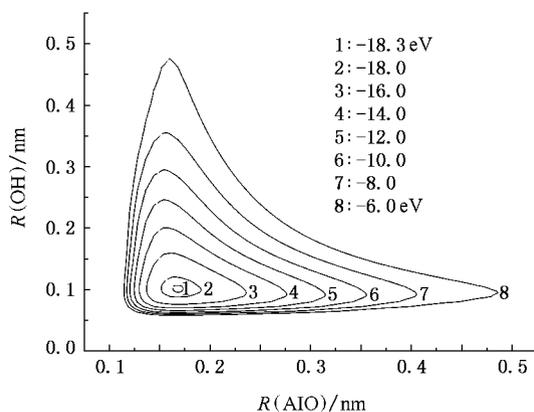


图 1 AIOH 伸缩振动势能图

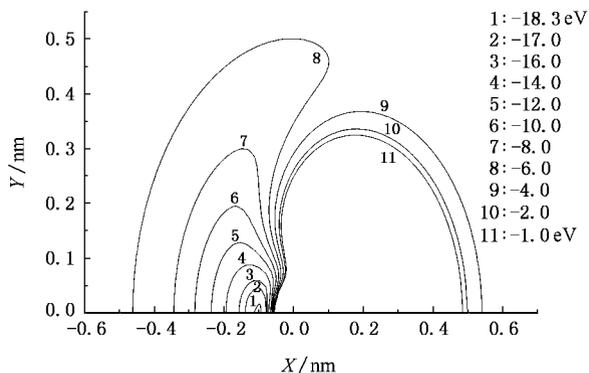


图 2 AIOH 旋转势能图

本文采用 Gaussian03 程序, 在 MP4/6-311G(3df, 3pd) 基组水平上对 AlH, AlO, OH 和 AIOH 分子的平衡几何、离解能等进行了计算, 使用最小二乘法拟合

出基态 AlH , AlO 和 OH 分子的 Murrell-Sorbie 势能函数,在此基础上推导出其光谱常数和力常数,并用多体展式理论推导出 AlOH 基态分子的势能函数,绘

出的等值势能图清晰地再现了 AlOH 基态分子的平衡结构与特征,这为进一步研究 $\text{Al} + \text{OH}$ 等体系的分子反应动力学提供了依据.

- [1] Tsuji T, Astron 1973 *Astrophys. J.* **23** 411
- [2] Hauge R H, Kauffman J W, Margrave J L 1980 *J. Am. Chem. Soc.* **102** 6005
- [3] Douglas M A, Hauge R H, Margrave J L 1983 *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1* **79** 1533
- [4] Pilgrim J S, Robbins D L, Duncan M A 1993 *Chem. Phys. Lett.* **202** 203
- [5] Apponi A J, Barclay W L, Ziurys L M 1993 *Astrophys. J.* **414** L129
- [6] Garland N L 1992 in: A. Fontijn (Ed), *Gas-Phase Metal Reactions*, Elsevier Science, Amsterdam. p73
- [7] McClean R E, Nelson H H, Campbell M L 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 9673
- [8] Belyung D P, Fontijn A 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 12225
- [9] Srivastava R D, Farber M 1978 *Chem. Rev.* **78** 627
- [10] Chase Jr M W, NIST-JANAF Thermochemical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1998) Fourth ed., Monograph No. 9.
- [11] Bucher P, Yetter R A, Dryer F L, Parr T P, Hansonparr D M, Vicenzi E P, 26th Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, Pittsburg, PA, 1996 p1899
- [12] Friedman R, Macek A, Ninth Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1963 p703
- [13] Macek A, Ninth Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1963 p203
- [14] Vacek G, Deleuw B J, Schaefer H F 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 8704
- [15] Nicholas C H, Stuart C, Yukio Y, Se. L, Justin M T, Henry F S 2006 *Chem. Phys. Lett.* **427** 14
- [16] Zyubina T S, Zyubin A S, Gorbik A A, Charkin O P 1985 *Zh. Neorg. Khim.* **30** 2739
- [17] Talaty E R, Huang Y, Zandler M E 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 779
- [18] Hirota F, Tanimoto M, Tokiwa H 1993 *Chem. Phys. Lett.* **208** 115
- [19] Li S, Sattelmeyer K W, Yanmaguchi Y, Schaefer H F 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 12830
- [20] Swihart M T, Catoire L 2000 *Combust. Flame* **121** 210
- [21] Cobos C J 2002 *J. Mol. Struct.* **581** 17
- [22] Zyubina T S, Charkin O P, Gurvich L V 1979 *Zh. Strukt. Khim.* **20** 12
- [23] Zyubina T S, Zyubina A S, Gorbik A A, Charkin O P 1985 *Zh. Neorg. Khim.* **30** 2739
- [24] Walsh A D 1953 *J. Chem. Soc.* 2288
- [25] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Beijing: Science Press) [in Chinese] 朱正和 1996 原子分子反应静力学 (北京: 科学出版社)
- [26] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential 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)
- [27] Apponi A J, Barclay W L, Ziurys L M 1993 *Astrophys. J.* **414** 129

The structure and potential energy function of $\text{AlOH}(C_S, X^1A')$ *

Yang Ze-Jin¹⁾ Gao Qing-He²⁾ Guo Yun-Dong³⁾ Cheng Xin-Lu^{1)†} Zhu Zheng-He¹⁾ Yang Xiang-Dong¹⁾

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

2) *Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, School of Information Technology, Teaching and Research Section of Physics, Shenyang 110032, China*

3) *Department of Physics, Neijiang Teacher's College, Neijiang 641112, China*

(Received 23 May 2007; revised manuscript received 9 July 2007)

Abstract

By using MP4/6-311G(3df,3pd) method, the equilibrium geometry of AlOH molecule has been calculated. The possible electronic state and the reasonable dissociation limit for the ground state of $\text{AlOH}(C_S, X^1A')$ molecule is determined based on atomic and molecular reaction statics. The analytic potential energy function of AlOH molecule was derived by many-body expansion theory.

Keywords: AlOH, molecular structure, analytic potential energy function, many-body expansion theory

PACC: 3130, 3520D, 3520G, 3520

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10676025, 10574096) and Sichuan Province Science Foundation for Youths (Grant No. 2006B076).

† Corresponding author. E-mail: chengxl@scu.edu.cn