

BeH, H₂ 和 BeH₂ 的分子结构和势能函数^{*}

杜 泉¹⁾ 王 玲¹⁾ 谌晓洪^{1)†} 王红艳²⁾ 高 涛³⁾ 朱正和³⁾

1) 西华大学理学院, 成都 610039)

2) 西南交通大学理学院, 成都 610031)

3) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2008 年 3 月 7 日收到, 2008 年 6 月 17 日收到修改稿)

用二次组态相关(QCISD)和密度泛函(B3LYP)方法, 选用 6-311++g(d,p), 6-311++g(3df,3pd) 基组对 H₂, BeH 和 BeH₂ 分子的结构进行优化. 得到它们的基态电子态分别为 H₂(¹Σ_g), BeH(²Σ) 和 BeH₂(¹Σ_g), BeH₂ 分子的稳定构型为 D_{∞h} 构型. 采用最小二乘法拟合出 BeH 和 H₂ 分子的 8 参数 Murrell-Sorbie 函数, 在此基础上推导出光谱数据和力常数; 由多体项展式理论导出 BeH₂ 分子的分析势能函数. H + BeH 生成 BeH₂(D_{∞h}) 分子存在较深的势阱, 容易生成 H-Be-H 络合物分子. 反应 Be + H₂ → HBeH, ΔH = -1.4654 eV, 是放热反应.

关键词: BeH, BeH₂, H₂, 二次组态相关(QCISD), 势能函数

PACC: 3110, 3120D, 3130, 3520D

1. 引 言

BeH₂ 材料具有氢浓度高(相对固态氢化物), 发热量大, 对热中子的吸收截面小等独特的核物理性质, 它是重要的火箭固体燃料^[1]. 随着惯性约束核聚变(ICF)和火箭固体燃料研究的深入, 美国和俄罗斯相继开展了对 BeH₂ 材料的广泛研究. 在理论上, Petsalakis 等人^[2]用 MRDCI 程序, 计算了 BeH 分子基态和五个最低激发态的结构和它们之间的跃迁; Hantsch 等人^[3]用 castep 方法研究了 BeH₂ 固体从多晶到 SiO₂ 结构变化的相变; Trachtman 等人^[4]用 MP2, CCSD(T) 等方法, 研究了包括 BeH₂, BeH₂⁻ 及 BeH⁻ 等的结构和它们与 Cr 等金属离子的结合等; McDowell 等人^[5]用 MP2, CCSD(T) 等方法研究了 BeH₂ 与 HCN 的结合. 在实验上, 文献 [6, 7] 给出了气态 BeH 和 BeH₂ 分子的结构和热力学函数等实验数据, Bernath 等^[8]用在高温炉中放电的方法成功制备了气态的 BeH₂ 并测量得到它的一个谐振频率为 2179 cm⁻¹, 平衡核间距为 0.1334 nm. 而对 BeH₂ 分子的分析势能函数和势能面的研究, 目前未见报

道. 该分析势能函数和势能面对研究 BeH₂ 的燃烧反应机理等有实际意义. 本文在 Gaussian03 程序下, 采用 QCISD 方法, 对 BeH, H₂, BeH₂ 的分子结构和分析势能函数进行了理论计算, 这对了解 Be + H₂, BeH + H, Be + H + H 的反应机理具有重要的理论参考价值.

2. 理论计算

2.1. BeH, H₂ 和 BeH₂ 的结构

本文在 Gaussian03 程序包下, 用 QCISD 方法, 基组用 6-311++g(d,p), 对双原子分子 Be-H 和 H-H 以及三原子分子 Be-H-H 和 H-Be-H 的直线型, 非直线型以及后者两个键长相等和不相等, 对 BeH₂ 和 H₂ 多重性选 1, 3, 5, 7, 9, 对 BeH 多重性选 2, 4, 6, 8 的多种情况进行几何结构优化和频率计算, 得到了 BeH, H₂ 和 BeH₂ 分子的平衡几何构型. 计算结果表明: BeH 分子最低能量为 -15.1904241 a.u., 其平衡核间距为 R_e⁰ = 0.1347 nm, 谐振频率 2057 cm⁻¹, 基态电子态为 ²Σ, 与实验值^[6]平衡核间距 0.1343 nm 和谐振频率 2061 cm⁻¹ 符合得很好. H₂

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10376022), 西华大学人才培养基金(批准号:R0723314) 和四川省重点科技项目(批准号:07JY029-139) 资助的课题.

[†] E-mail: shengxiaohongb@163.com

分子最低能量为 -1.1324614 a.u. , H—H 键长为 0.074347 nm , 谐振频率 4420 cm^{-1} , 基态电子态为 $^1\Sigma_g$, 与实验值^[6]平衡核间距 0.07414 nm 和谐振频率 4401 cm^{-1} 符合得很好. BeH₂ 分子具有 $D_{\infty h}$ 对称性, 基态电子态为 $^1\Sigma_g$ 的 H-Be-H 分子具有最低能量. H-Be-H 分子的平衡核间距 $R_e^0 = 0.1330 \text{ nm}$, 能量 $E = -15.8394276 \text{ a.u.}$; 线性 Be-H-H 分子的平衡核间距 $R_{\text{BeH}}^0 = 0.4366 \text{ nm}$, $R_{\text{HH}}^0 = 0.0744 \text{ nm}$, 能量 $E = -15.7856857 \text{ a.u.}$; 而角型的 C_{2v} 和 C_s 构型经优化后变为线性构型. BeH₂ 分子的最稳定结构为直线型的 H-Be-H ($D_{\infty h}$), 与 Penotti^[9]用 *ab initio* 方法得到 BeH₂ 的平衡核间距 0.1329 nm 符合, Jacox 等^[10]从实验测得该分子为直线分子, 其平衡核间距为 0.1340 nm , 谐振频率为 2159 cm^{-1} , 698 cm^{-1} , 698 cm^{-1} , 与本文优化得到的平衡核间距 0.1330 nm 和谐振频率 2261 cm^{-1} , 2047 cm^{-1} , 681 cm^{-1} , 681 cm^{-1} (其中 2047 cm^{-1} 的红外谱强度为 0 km/mol) 都符合. 这说明用 QCISD/6-311 + + g(d,p) 方法得到的 BeH₂ 分子的最稳定结构为直线型的 H-Be-H ($D_{\infty h}$) 是正确的.

2.2. BeH₂ 分子的轨道和电荷分布分析

图 1 给出了 BeH₂ 分子的部分前线分子轨道图, 其中图 1(c) 和 1(d) 分别是该分子的最高占据轨道和最低空轨道的分子轨道图.

图 1(c) 表示, 该分子的最高占据轨道是本征能量为 -0.31876 a.u. 的 σ_u 分子轨道, 由 Be 原子的 p_z 轨道与氢原子的 s 轨道耦合而成, 呈以 Be 为中心的纺锤形的反成键轨道, 该分子轨道的电子主要出现在两个氢原子核附近, 容纳了两个自旋相反的电子, 相当于 Be 原子失去一个 2s 电子. 比该分子轨

道低的轨道是本征能量为 -0.35313 a.u. 的 σ_g 分子轨道, 如图 1(b), 它由 Be 原子的 s 轨道与氢原子的 s 轨道耦合而成, 是以两个 H 原子核为中心的球形轨道, 该分子轨道的电子主要出现在两个氢原子核附近, 容纳了两个自旋相反的电子, 相当于 Be 原子失去一个 2s 电子, 它是一个成键轨道, 因此其能量比最高占据轨道的能量低. 比前者更低的分子轨道是本征能量为 -4.03260 a.u. 的 σ_g 分子轨道, 如图 1(a), 它由 Be 原子的 s 轨道与少量氢原子的 s 轨道耦合而成, 是以 Be 为球心的球形区域, 该分子轨道的电子主要在 Be 附近, 相当于 Be 原子的两个 1s 电子没有参与成键. 这三个轨道都是占据轨道, 它们是简并的, 每个轨道由两个自旋相反的电子所占据, 即 Be 的两个 1s 电子不参与成键, 而是 Be 原子的两个 2s 电子, 激发到与 z 轴垂直的 p_x 轨道的两边, 分别与两边氢原子的 1s 轨道成键.

轨道 p_z 的电荷密度最大的两个方向都在分子轴方向, 而氢原子的 s 轨道是球对称的, 所以 Be 与两个氢原子形成的稳定结构是直线型的. 该分子的最低空轨道有本征能量相同的两个轨道, 它们是由 Be 和 H 的 p_x 或 p_y 轨道耦合形成的本征能量为 -0.03988 a.u. 的 π_u 分子轨道, 本征能量为 0.00857 a.u. 的 σ_g 分子轨道, 本征能量为 0.02129 a.u. 的 σ_u 分子轨道, 本征能量为 0.04513 a.u. 的 π_u 分子轨道 2 个, 这些分子轨道都是简并的, 每个分子轨道可以容纳两个自旋相反的电子. 这 8 个分子轨道都是前线分子轨道.

计算得到该分子的 Be 原子的密立根电荷数为 0.296781 , 两个 H 原子的密立根电荷数分别为 -0.148390 . 可以认为 Be 原子部分失去电荷, H 原子部分得到电荷.

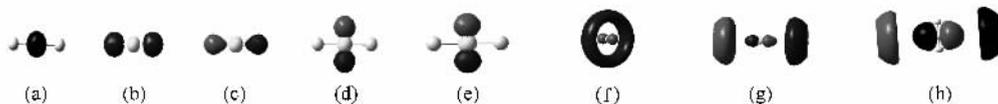


图 1 BeH₂ 分子的部分前线分子轨道图

2.3. BeH, H₂ 和 BeH₂ 离解极限

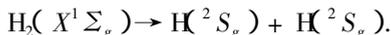
QCISD/6-311 + + g(d,p) 计算得到 BeH 的基态电子态为 $X^2\Sigma$, 根据原子分子反应静力学原理^[11,12], 由于 Be 原子的基态为 1S_g , H 的基态为 2S_g ,

这两个原子群, 都可分解成 $C_{\infty v}$ 群的表示 Σ^+ , 再直积得到可能的电子态为 $^2\Sigma^+$, 与量子力学得到的 BeH 分子基态的电子态一致, 虽然其他离解路径也可能得到该电子态, 但它得到的离解产物不符合离解结果的能量最低原则. 因此 BeH($X^2\Sigma$) 分子的离

解极限为



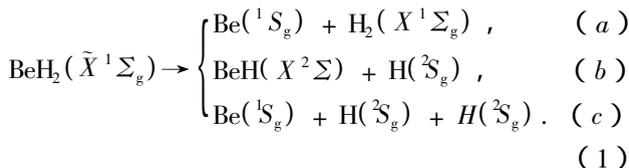
对于 H_2 分子, QCISD/6-311++g(d,p) 计算得到它的基态电子态为 $^1\Sigma_g^-$. H 的基态为 2S_g , 可分解成 $C_{\infty v}$ 群的表示 Σ^+ , 直积得到可能的电子态为 $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, 含有计算得到的 H_2 分子基态的电子态, 其中 3 重态为反成键态. 虽然其他离解路径也可能得到该电子态, 但它得到的离解产物不符合离解结果的能量最低原则. 因此 $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^-)$ 分子的离解极限为



计算得到 BeH_2 的基态电子态为 $X^1\Sigma_g^-$. 对 BeH_2 的各种可能构型的 1, 3, 5, 7, 9 重态优化发现, BeH_2 的 1 重态稳定结构的能量最低, 且稳定结构能量随着多重性增加而增加. 本文认为 $\text{BeH}_2(^1\Sigma_g^-)$ 为该分子的基态. Be 原子的基态为 1S_g , 1S_g 可分解成 $C_{\infty v}$ 群的表示 $^1\Sigma^+$, H_2 分子的基态电子态为 $X^1\Sigma_g^-$, 二者直积得 $^1\Sigma_g^-$, 所以 $\text{Be}(^1S_g) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^-)$ 是 $\text{BeH}_2(X^2\Sigma)$ 的可能离解通道; $\text{BeH}(X^2\Sigma)$ 的电子态与将 H 的基态 2S_g 分解为 $C_{\infty v}$ 群的表示 Σ^+ , 直积得 $^1\Sigma_g^-$ 和 $^3\Sigma_g^-$, 包括了 $^1\Sigma_g^-$, 所以 $\text{BeH}(X^2\Sigma) + \text{H}(^2S_g)$ 也是 $\text{BeH}_2(X^2\Sigma)$ 的可能离解通道; H 的基态为 2S_g , 两个氢原子基态的电子态, 都分解成 $C_{\infty v}$ 群的表示 Σ^+ , 它们直积可得到 $^1\Sigma_g^+$ 和 $^3\Sigma_g^+$, 而 Be 原子的基

态为 1S_g 可分解为 $C_{\infty v}$ 群的表示 $^1\Sigma_g^+$, 它再与 $^1\Sigma_g^+$ 和 $^3\Sigma_g^+$ 直积, 得到的也是 $^1\Sigma_g^+$ 和 $^3\Sigma_g^+$, 它们包括了 $^1\Sigma_g^+$, 也符合能量最低原理, 所以也是 $\text{BeH}_2(X^2\Sigma)$ 可能的离解通道.

综上所述 $\text{BeH}_2(^1\Sigma_g^-)$ 至少有以下三个离解通道:



2.4. BeH 和 H_2 分子基态的分析势能函数

用 QCISD/6-311++g(d,p), 对 BeH 和 H_2 分子的几何结构优化并对基态进行单点能计算, 对得到的一系列单点势能值, 采用最小二乘法拟合为 8 参数 Murrell-Sorbie 势能函数形式^[13]

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + a_4\rho^4 + a_5\rho^5 + a_6\rho^6 + a_7\rho^7)\exp(-a_1\rho), \quad (2)$$

式中 $\rho = R - R_e(0.1 \text{ nm})$, $R(0.1 \text{ nm})$ 和 $R_e(0.1 \text{ nm})$ 分别为核间距和平衡核间距, $D_e(\text{eV})$, $a_1(10 \text{ eV/nm})$, $a_2(10^2 \text{ eV/nm}^2)$, $a_3(10^3 \text{ eV/nm}^3)$, $a_4(10^4 \text{ eV/nm}^4)$, $a_5(10^5 \text{ eV/nm}^5)$, $a_6(10^6 \text{ eV/nm}^6)$, $a_7(10^7 \text{ eV/nm}^7)$ 为拟合参数. 拟合结果列于表 1.

表 1 BeH 和 H_2 分子 8 参数 Murrell-Sorbie 势能函数参数

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	D_e
$\text{BeH}(^2\Sigma)$	4.56×10^1	6.93×10^2	5.06×10^3	-0.78×10^4	-5.31×10^5	-2.27×10^6	1.66×10^7	1.996
$\text{H}_2(^1\Sigma_g^-)$	4.75×10^1	7.34×10^2	7.64×10^3	4.13×10^4	1.94×10^5	-2.30×10^6	7.30×10^7	4.590

图 2, 图 3 是基态 BeH 和基态 H_2 分子的势能曲线, 图中离散点“o”为计算值, 实线为拟合得到的曲线, 从图中可以看出: 在计算范围内扫描得到的能量点与拟合曲线重合, 拟合得到的离解能和平衡核间距与实验值符合得很好. 这说明拟合出的 8 参数 Murrell-Sorbie 势能函数能够正确描述 BeH 和 H_2 分子的基态势能函数.

基于 8 参数 Murrell-Sorbie 势能函数, 根据参数 a_i 和 D_e 与力常数和光谱数据的关系, 计算出 BeH 和 H_2 分子的力常数与光谱数据, 以及相关实验数据列于表 2. 通过表 2 中的比较可得: 用本文的 QCISD/6-311++g(d,p) 方法得到的数据与实验值符合得很好.

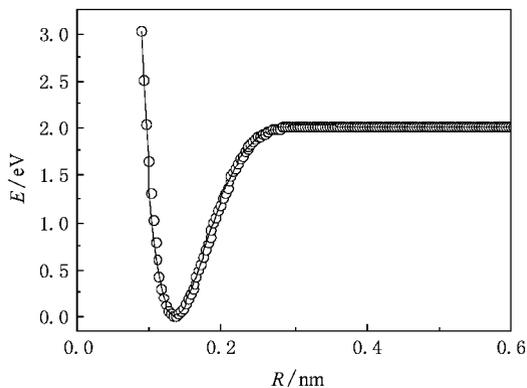
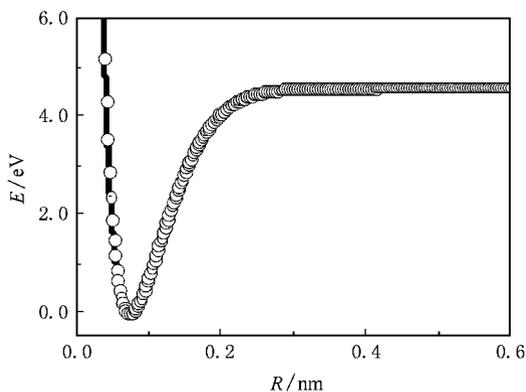


图 2 BeH 分子基态的势能曲线

图3 H₂ 分子基态的势能曲线表2 BeH 和 H₂ 分子光谱数据和力常数

	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	$f_2/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-4}$
BeH	0.1347	2032.03	26.94	10.26	0.295	2.21	-9.59	43.92
BeH ^{a)}	0.1343	2058.6	35.5	10.308	0.300			
H ₂	0.074347	4444.12	128.17	61.00	3.05	5.82	-37.75	231.32
H ₂ ^{a)}	0.07416	4395.2	117.99	60.809	2.993			

a) 为来源于文献 [6] 的实验值.

$$\begin{bmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix},$$

(3) 式中 $V_{\text{BeH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 为三体项, 采用的形式为

$$V_{\text{BeH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (4)$$

式中 P 为对称内坐标 s_i 的多项式, T 为量程函数, 它们的形式为

$$P = C_1 + C_2 s_1 + C_3 s_2^2 + C_4 s_3 + C_5 s_1 s_3, \quad (5)$$

$$T = \left[1 - \tanh\left(\frac{\gamma_1 s_1}{2}\right) \right] \left[1 - \tanh\left(\frac{\gamma_3 s_3}{2}\right) \right], \quad (6)$$

其中 s_2 对 R_1, R_2 是交换反对称的, 但 R_1, R_2 交换后的分子结构是等同的. 为了满足这一物理意义, s_2 只能含偶次项. 在(4)式中, 有五个线性系数 (C_1, C_2, C_3, C_4, C_5) 和两个非线性系数 (γ_1, γ_3). 优化两个非线性系数, 五个线性系数由已知条件(平衡时的能量和键长的关系及四个独立的力常数)确定, 然后用得到的分析势能函数画出不同平面对等势能曲面的截面, 看能否正确反映平衡点

2.5. BeH₂ 分子多体项展式的分析势能函数

基于(1)式的离解极限, BeH₂ 体系的多体项展式的分析势能函数应为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{BeH}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{BeH}}^{(2)}(R_2) + R_{\text{HH}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{BeH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \quad (3)$$

设基态原子的能量为零, 式中的双体项采用 8 参数 Murrell-Sorbie 式. 在推导多体项展式的势能函数时, 选择适当的参考坐标和恰当的参考结构. H

$\leftarrow R_1 \text{ Be } \xrightarrow{R_2} \text{H} \left(R_1^0 = 0.133008 \text{ nm}, R_2^0 = 0.133008 \text{ nm}, R_3^0 = 0.266016 \text{ nm} \right)$. 则内坐标 $\rho = R_i - R_i^0$ ($i = 1, 2, 3$), 相应的对称内坐标为^[14-16]

附近的势能, 如果能正确反映平衡点附近的势能, 说明得到的分析势能函数是合理的.

表 3 给出了在 B3LYP 和 QCISD 方法, 基组为 6-311 + + g(d,p), 6-311 + + g(3df,3pd), D95(3df,3pd) 对计算得到的 BeH₂($\tilde{X}^1\Sigma_g$) 分子的结构和能量参数, 它们均得到该分子为直线分子, 对称性为 $D_{\infty h}$. 与实验值比较, QCISD/6-311 + + g(d,p) 得到的结果最好, 所以力常数采用 QCISD/6-311 + + g(d,p) 得到的数据, 列于表 4.

当 $\gamma_1 = 15.0 \text{ nm}^{-1}$, $\gamma_3 = 6.5 \text{ nm}^{-1}$, $C_1 - C_5$ 的值列于表 5 时. 若固定 $\angle\text{H}(1)\text{Be}(2)\text{H}(3) = 180^\circ$, 改变两个 Be—H 键键长, 得到 BeH₂ 分子的伸缩图如图 4; 若固定 $R_{\text{HH}} = 0.266016 \text{ nm}$, 让 Be 原子沿 H—H 键为轴旋转, 得到 BeH₂ 分子的旋转图如图 5; 若固定一个 Be—H 键为 $R_{\text{BeH}} = 0.133008 \text{ nm}$, 改变另一个氢原子的位置得到 BeH₂ 分子的伸缩旋转图如图 6. 从图 4—6 可得: 该系列参数所表示的分析势能函数正确反映了该分子基态平衡位置附近的势能. 所以本文得到的该分子的分析势能函数是合理的.



表 3 基态 BeH_2 的结构和能量

	B3LYP			QCISD			实验值
	6-311++(g,d,p)	6-311++(g,3df,3pd)	D95(3df,3pd)	6-311++(g,d,p)	6-311++(g,3df,3pd)	D95(3df,3pd)	
R_{HBe}/nm	0.1330	0.1330	0.1326	0.1327	0.1325	0.1320	0.1340
能量/a. u.	-15.8394	-15.8479	-15.844	-15.9228	-15.9236	-15.920	

表 4 BeH_2 分子的力常数

$F_{\text{R1R1}} = F_{\text{R2R2}}(\text{BeH}, \text{BeH}) = 15.51 \times 10^2 \text{ eV/nm}^2$	$F_{\text{R1R2}} = 0.02 \times 10^2 \text{ eV/nm}^2$	$F_{\text{aa}} = 1.24 \text{ eV/rad}^2$
---	--	---

表 5 分析势能函数的参数

$C_1 : 8.9243 \text{ eV}$	$C_2 : 84.6664 \text{ eV/nm}$	$C_3 : 76.592 \text{ eV/nm}^2$	$C_4 : -68.9865 \text{ eV/nm}$
$C_5 : -268.433 \text{ eV/nm}^2$	$\gamma_1 : 15.0 \text{ nm}^{-1}$	$\gamma_3 : 6.5 \text{ nm}^{-1}$	

得到一个较好的分析势能函数,对研究原子和分子的碰撞和化学反应是有意义的.

从图 4 中发现:由 $\text{H} + \text{BeH}$ 生成 $\text{BeH}_2(D_{\infty h})$ 分子存在较深的势阱,容易生成 H-Be-H 络合物分子,反应过程不存在明显的势垒,是一个很容易进行的无阈能反应,因此 $\text{BeH}_2(D_{\infty h})$ 分子是一个很稳定的分子.

图 5 中清晰地显示 $\text{H}_2 + \text{Be}$ 生成 $\text{BeH}_2(D_{\infty h})$ 分子存在较深的势阱,Be 原子垂直于 H-H 键进攻时,不存在势垒,只要 Be 原子具有一定的初始动能,可以打断 H-H 键而生成 H-Be-H 络合物分子. 因为 BeH 的离解能为 1.996 eV , H_2 的离解能为 4.590 eV ,即 Be-H 键能小于 H-H 键能. Be 原子不能从 H_2 分子中吸引 H 原子,对于反应 $\text{Be} + \text{H}_2 \rightarrow \text{BeH} + \text{H}$, 反应热 $\Delta H = -1.996 + 4.590 = 2.594 \text{ eV}$, 即 250.28 kJ/mol , 为吸热较多的反应,反应所需要的活化能不可能由激光溅射的 Be 原子的动能提供. 对于反应 $\text{Be} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBeH}$, $\Delta H = -6.0554 + 4.590 = -1.4654 \text{ eV}$, 是放热反应,由于生成 BeH_2 所需要的活化能较小,激光溅射的 Be 原子的动能足以提供此活化能. 因此形成 BeH_2 的机理可以认为是 Be 原子直接插入 H_2 分子中形成的.

图 6 可以看出,当 H 原子进攻 BeH 分子时,氢原子应该从与 BeH 分子的 Be-H 键成一定角度进入,且反应路径上没有势垒,它是无阈能反应. 它类似 $\text{BeH}_2(X^1\Sigma_g)$ 分子的离解通道(b)的相反过程.

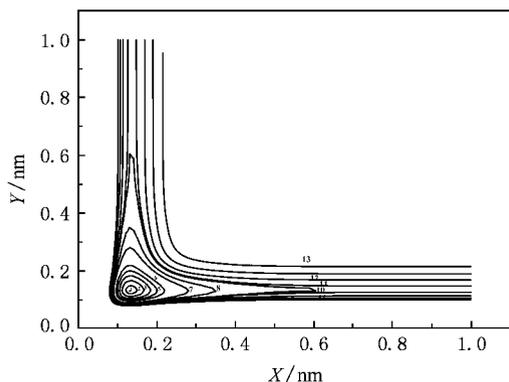


图 4 BeH_2 分子的伸缩图(1:-6.05 eV, 2:-5.8 eV, 3:-5.5 eV, 4:-5.0 eV, 5:-4.5 eV, 6:-4 eV, 7:-3 eV, 8:-2.5 eV, 9:-2.0 eV, 10:-1.8 eV, 11:-1.5 eV, 12:-1.0 eV, 13:-0.5 eV)

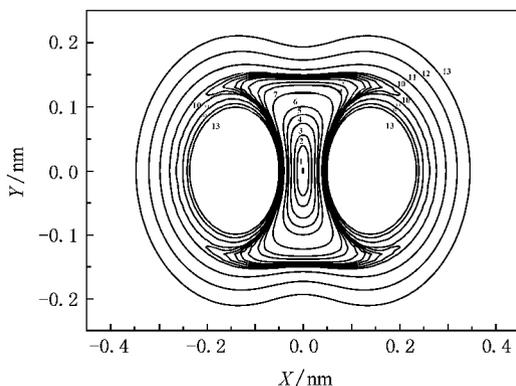


图 5 BeH_2 分子的旋转图(1:-6.05 eV, 2:-5.9 eV, 3:-5.5 eV, 4:-5.0 eV, 5:-4.5 eV, 6:-4 eV, 7:-3 eV, 8:-2.5 eV, 9:-2.0 eV, 10:-1.9 eV, 11:-1.5 eV, 12:-1.0 eV, 13:-0.5 eV)

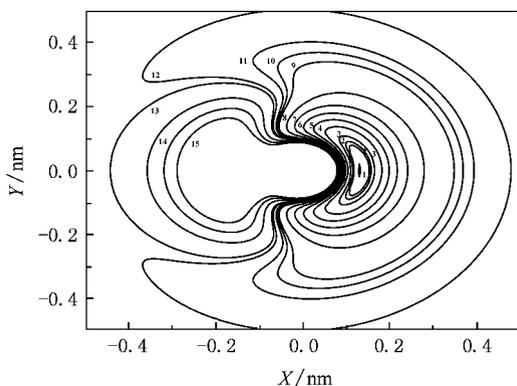


图6 BeH₂ 分子的伸缩旋转图(1:-6.05 eV, 2:-5.8 eV, 3:-5.5 eV, 4:-5.0 eV, 5:-4.5 eV, 6:-4 eV, 7:-3 eV, 8:-2.5 eV, 9:-2.0 eV, 10:-1.8 eV, 11:-1.5 eV, 12:-1.0 eV, 13:-0.5 eV)

3. 结 论

1. 用二次组态相关(QCISD)和密度泛函(B3LYP)方法, 选用6-311++g(d,p), 6-311++g(3df,3pd)和D95(3df,3pd)基组对H₂, BeH和BeH₂分子的结构进行优化. 得到它们的基态电子态分别

为H₂(¹Σ_g), BeH(²Σ)和BeH₂(¹Σ_g), BeH₂分子的基态构型为D_{∞h}构型. 用QCISD/6-311++g(d,p)得到的BeH₂(¹Σ_g)的平衡核间距为R_{HBe2}=R_{H3Be2}=0.1330 nm, 完全离解能为-6.054 eV. 基态振动频率为ν₁(Π)=680.6 cm⁻¹, ν₂(Π)=680.8 cm⁻¹, ν₃(Σ_g)=2047.1 cm⁻¹, ν₄(Σ_u)=2261.2 cm⁻¹.

2. 采用最小二乘法拟合出BeH和H₂分子的8参数Murrell-Sorbie函数, 在此基础上推导出光谱数据和力常数, 扫描得到的能量值都与拟合得到的8参数Murrell-Sorbie函数曲线重合.

3. 通过多体展式理论导出BeH₂分子的分析势能函数, 精确反映了BeH₂分子的平衡结构, 力学参数. 通过对势能函数曲面的分析可以看出: H+BeH生成BeH₂(D_{∞h})分子存在较深的势阱, 容易生成H—Be—H络合物分子, BeH₂(D_{∞h})分子是一个很稳定的分子. 反应Be+H₂→HBeH, ΔH=-6.0554+4.590=-1.4654 eV, 是放热反应, 由于生成BeH₂所需要的活化能较小, 激光溅射的Be原子的动能足以提供此活化能. 因此形成BeH₂的机理可以认为是Be原子直接插入H₂分子中形成的.

[1] Luo J S, Wu W D, Tang Y J 2006 *High Power Laser and Particle Beams* **18** 85 (in Chinese) [罗江山、吴卫东、唐永建 2006 强激光与粒子束 **18** 85]

[2] Petsalakis D, Theodorakopoulos G, Nicolaiades C A 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 7623

[3] Hantsch U, Winkler B, Milman V 2003 *Chem. Phys. Lett.* **378** 343

[4] Trachtman M, Bock C W 2004 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **672** 75

[5] McDowell S A C, Forde T S 2003 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **624** 109

[6] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (New York: D. Van Nostrand Reinhold Co)

[7] Chase M W, Davies C A Jr, Downey J R Jr, Frurip D J, McDonald R A, Syverud A N 1985 JANAF Thermochemical Tables (Third Edition), 1985 *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl.* **1** 14, 1

[8] Bernath P F, Shayesteh A, Tereszchuk K, Colin R 2002 *Science* **297** 1323

[9] Penotti F E 2004 *Int. J. Quan. Chem.* **106** 1153

[10] Jacox M E 1994 *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* **3** 461

[11] 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)]

[12] Zhu Z H 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和 1997 分子结构和分子势能函数(北京:科学出版社)]

[13] Du Q, Wang L, Chen X H, Gao T 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6308 (in Chinese) [杜 泉、王 玲、谌晓洪、高 涛 2006 物理学报 **55** 6308]

[14] Shi D H, Sun J F, Ma H, Zhu Z L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2085 (in Chinese) [施德恒、孙金峰、马 恒、朱遵略 2007 物理学报 **56** 2085]

[15] Shi D H, Sun J F, Liu Y F, Ma H, Zhu Z L, Yang X D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4454 (in Chinese) [施德恒、孙金峰、刘玉芳、马 恒、朱遵略、杨向东 2007 物理学报 **56** 4454]

[16] Liu Y F, Han X Q, Lü G S, Sun J F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4412 (in Chinese) [刘玉芳、韩晓琴、吕广申、孙金峰 2007 物理学报 **56** 4412]

Structure and analytic potential energy function of the molecules BeH , H₂ and BeH₂ *

Du Quan¹⁾ Wang Ling¹⁾ Chen Xiao-Hong^{1)†} Wang Hong-Yan²⁾ Gao Tao³⁾ Zhu Zheng-He³⁾

1) *Physics and Chemistry School , Xihua University , Chengdu 610039 , China)*

2) *School of Physics , South-west Jiaotong University , Chengdu 610031 , China)*

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

(Received 7 March 2008 ; revised manuscript received 17 June 2008)

Abstract

Quadratic configuration interaction calculation (QCISD) and B3LYP methods have been used to optimize the possible ground-state structures of H₂ , BeH and BeH₂ molecules. The results show that their ground electronic states are H₂(¹Σ_g) , BeH (²Σ) and BeH₂(¹Σ_g) ; the stable structure of BeH₂ molecule is of D_{∞h} symmetry. The Murrell-Sorbie potential energy function with 8 parameters of BeH and H₂ molecule has been derived from the least square method , according to which spectral data and force constants are deduced. The analytical potential energy function of BeH₂ is derived from the many-body expansion theory. Since BeH₂(D_{∞h}) formed from H + BeH has a deep potential trap , the complex compound molecule of H-Be-H is easily formed. The reaction of Be + H₂ → HBeH with ΔH = - 1.4654 eV is an exothermic reaction.

Keywords : BeH , BeH₂ , H₂ , quadratic configuration interaction calculation (QCISD) , potential energy function

PACC : 3110 , 3120D , 3130 , 3520D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10376022) , the Professional Training Program of Xihua University of China (Grant No. R0723314) and the Key Program of Science and Technology of Sichuan Province , China (Grant No. 07JY029-139).

† E-mail : shengxiaohong@163.com