

OH, OCl, HOCl( $^1A'$ ) 的从头算与势能曲线\*韩晓琴<sup>1)2)</sup> 肖夏杰<sup>3)</sup> 刘玉芳<sup>1)†</sup>

1) (河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

2) (商丘师范学院物理与电气信息学院, 商丘 476000)

3) (河南质量工程职业学院, 平顶山 467000)

(2011年12月16日收到; 2012年1月8日收到修改稿)

采用 Gaussian09 程序包中的多种方法对 OH, OCl, HOCl 分子的基态结构进行优化计算, 优选出 QCISD/6-311G(2df), B3P86/6-311+G(2df) 方法分别对 OH( $X^2I$ ), OCl( $X^2I$ ) 分子进行计算, 得到平衡核间距  $R_{OH} = 0.09696$  nm,  $R_{OCl} = 0.1569$  nm, 谐振频率  $\omega(OH) = 3745.37$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\omega(OCl) = 892.046$   $\text{cm}^{-1}$ , 与实验结果非常符合. 用 Murrell-Sorbie 势能函数对 OH 和 OCl 分子的扫描势能点进行拟合, 其扫描点都与四参数 Murrell-Sorbie 函数拟合曲线符合得很好. 优选出 QCISD(T)/D95(df, pd) 方法对 HOCl 分子进行计算, 得到基态为  $X^1A'$ , 键长  $R_{OH} = 0.0966$  nm, 键角  $\angle HOCl = 102.3^\circ$ , 谐振频率  $\omega_1(a_1) = 738.69$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\omega_2(b_2) = 1260.25$   $\text{cm}^{-1}$ , 离解能  $D_e = 2.24$  eV. 通过比较发现这些结果与实验值符合得很好, 并优于文献报道的结果. 随后计算出了力常数, 在此基础上, 推导出 HOCl 分子的多体展式势能函数. 报道了 HOCl 分子对称伸缩振动势能图中在  $H+OCl \rightarrow HOCl$  反应通道上有一鞍点, H 原子需要越过 1.74 eV 的能垒才能生成 HOCl 的稳定结构, 在  $Cl+OH \rightarrow HOCl$  通道上不存在明显势垒, 容易形成稳定的 HOCl 分子.

关键词: OH, OCl, HOCl, 势能函数

PACS: 31.15.A-, 31.30.jc, 33.15.Dj, 33.15.Fm

## 1 引言

分子的从头算和势能函数是原子分子物理学中的一个重要研究方向. 精确的势能函数不仅能对分子光谱常数的物理性质给出深刻而正确的说明, 而且还是原子分子碰撞、电子分子碰撞等碰撞动力学和化学反应动力学的基础<sup>[1-3]</sup>. 小分子的结构是所有分子中相对比较简单的, 随着量子力学、分子光谱和分子结构理论及实验技术的日益完善和提高, 分子核间距、离解能和光谱常数等研究分子势能函数所必需的数据也较易获得. 同时, 许多相关科学研究领域对小分子势能函数的精度提出了更高的要求, 如在电子和分子振动激发散射研究中, 若没有精确的分子势能函数, 就根本无法得到分子精确的振动波函数, 也就不能获得精确的散射截面<sup>[4]</sup>. 因此, 研究更为精确的势能函数仍是

很必要的.

HOCl 一直是化学研究领域中的一个重要对象. 它具有很强的氧化性, 其盐类可用作漂白剂、除臭剂和消毒剂. 在生物学中, HOCl 被嗜中性白细胞 (neutrophil) 用来杀灭细菌. 自来水常用氯气 (1 L 水里通入约 0.002 g 氯气) 来杀菌消毒, 游泳池也广泛应用含氯消毒剂产品. 早在 1967 年, Schwager 和 Arkell<sup>[5]</sup> 对 HOCl, HOBr 的点阵红外光谱进行了研究. 1979 年, NiKi 等<sup>[6]</sup> 利用傅里叶变换的红外光谱确定了  $H_2O + Cl_2O = 2HOCl$  的均衡系数. 1998 年, Franz 等<sup>[7]</sup> 用从头算方法对 HOCl, HCl,  $H_2O$ ,  $Cl_2$  与  $H_2O$  的相互作用进行了研究. 2006 年, Denis<sup>[8]</sup> 研究了 HOCl, HOBr 的热化学反应. HOCl 的结构、光谱及其他物理化学性质一直以来都备受关注<sup>[5-13]</sup>. 对 HOCl 的结构与势能函数的研究也有报道<sup>[9,13]</sup>, 1999 年, Dominik 和 Bernhard<sup>[9]</sup> 利用 anti-Morse 函数<sup>[14]</sup> 和 DIM 模型<sup>[15]</sup> 对 HOCl

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60977063) 和河南省创新型科技人才队伍建设工程 (批准号: 124200510013) 资助的课题.

† E-mail: yf-liu@henannu.edu.cn

分子的六个最低单态的势能函数参数做了全局优化,但这些参数的优化是建立在引用文献数据基础上的,并且没有对势能面给出细致的讨论.2009年,伍冬兰等<sup>[16]</sup>用密度泛函理论(DFT)的B3P86方法对HOCl分子体系的结构和性质进行了理论计算,并推出了HOCl分子的解析势能函数.但部分计算值与实验结果相比还存在一定的差距,且离解能的计算也有一定的误差,这样使得势能函数及势能面图存在很大差异,不能精确反映HOCl分子的特征,也难以进一步用于动力学的研究.

为此,利用Gaussian09程序包,采用单双取代的二次组态相互作用(QCISD)、组态相互作用的三重激发(QCISD(T))、单双迭代的三重微扰耦合簇理论(CCS(D))和密度泛函中的B3LYP, B3P86等方法配有的多种基组对OH, OCl, HOCl分子进行几何优化,通过计算结果与实验值的对比,优选出QCISD/6-311G(2df), B3P86/6-311+G(2df)方法分别对OH, OCl分子进一步计算,并得到分子的Murrell-Sorbie(M-S)势能函数.优选出QCISD(T)/D95(df, pd)方法对HOCl分子进行计算,在此基础上,推导出HOCl分子的多体展式势能函数,并讨论了其静态势能面特征.为进一步研究反应动力学特性提供了重要的理论依据.

## 2 理论计算

### 2.1 OH, OCl 的结构、谐振频率、势能曲线

采用QCISD, QCISD(T), CCSD(T), B3LYP, B3P86等方法,选用多种基组对OH, OCl分子基态进行几何优化和频率计算,其结果与文献值、实验值比较可知,对OH分子选用QCISD/6-311G(2df)方法时,得到的平衡键长 $R_e = 0.09696$  nm与文

献[2, 17]的实验结果 $0.09696$  nm完全一致;谐振频率 $\omega_e = 3745.37$   $\text{cm}^{-1}$ 与文献[2, 17]的实验结果 $3737.76$   $\text{cm}^{-1}$ 的误差仅为0.2%.虽然已有多人<sup>[18-20]</sup>对OH分子的性质做过研究,但本文的结果更符合实验值.对OCl分子选用B3P86/6-311+G(2df)方法时,得到的平衡键长 $R_e = 0.1569$  nm与文献[17]的实验结果 $0.15696$  nm的误差仅为0.038%;谐振频率 $\omega_e = 892.046$   $\text{cm}^{-1}$ 与文献[13]的实验结果 $853.8$   $\text{cm}^{-1}$ 也非常接近.可见,本文的计算结果达到了更高的精度.并得到OH和OCl分子的基态都为 $X^2\Pi$ ,与文献[17]一致.在此基础上,对这两个分子进行单点能扫描计算.扫描过程中,除O和H或O和Cl原子的核间距不断改变外,其他各项参数与结构优化时保持一致.当得到一系列单点势能值后,用正规方程组将其拟合为M-S势能函数形式<sup>[2]</sup>

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

其中 $\rho = R - R_e$ ,  $R, R_e$ 分别为双原子分子的核间距和平衡核间距, $D_e$ 为离解能, $a_1, a_2, a_3$ 为拟合参数,其结果列于表1.

表1中 $\Delta E_{\text{RMSE}}$ 为方均根误差,其值为

$$\Delta E_{\text{RMSE}} = \sqrt{\frac{1}{N} \left[ \sum_{i=1}^N (V_{\text{APEF}} - V_{\text{abinitio}})^2 \right]}, \quad (2)$$

该式用来评价表1中列出的势能函数的拟合精度,式中 $V_{\text{APEF}}$ 为相应点的拟合势能函数, $V_{\text{abinitio}}$ 为从头算扫描获得的单点势能值, $N$ 为拟合的数据点数( $N = 190$ ),由(1)式拟合得到的方均根误差分别为 $0.02258$ 和 $0.01399$  eV(相当于 $0.52$ 和 $0.32$  kcal/mol),显然文中的拟合精度超过了通常所要求的化学精度( $1.0$  kcal/mol)<sup>[21]</sup>.因此文中拟合出的势能函数是可信的.

表1 OH, OCl, HCl基态的M-S势能函数参数及谐振频率

	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E_{\text{RMSE}}/\text{eV}$	数据来源
OH 计算值	0.09696	4.1399	54.241	892.52	5758.7	3745.37	0.02258	本文
OH 实验值	0.09696	4.621	45.07	488.4	3795	3737.76	—	文献[2, 17]
OH 理论值	0.09703	—	—	—	—	3757.3	—	文献[18]
OH 理论值	0.0971	—	—	—	—	3717.78	—	文献[19]
OCl 计算值	0.1569	2.8086	37.224	196.44	1620.0	892.046	0.01399	本文
OCl 实验值	0.15696	2.803	51.42	797.1	6116	—	—	文献[17]
OCl 实验值	—	—	—	—	—	853.8	—	文献[13]
HCl 实验值	0.12745	4.617	36.97	334.5	1996	—	—	文献[2]
HCl 实验值	—	—	—	—	—	2989.7	—	文献[13]

图 1 绘出了  $\text{OH}(X^2\Pi)$ ,  $\text{OCl}(X^2\Pi)$  的势能曲线. 从图 1 可以看出  $\text{OH}$  分子的平衡核间距  $0.09696 \text{ nm}$  小于  $\text{OCl}$  的平衡核间距  $0.1569 \text{ nm}$ , 说明  $\text{O, H}$  原子结合得比  $\text{O, Cl}$  原子紧密, 这使得  $\text{OH}$  分子的离解能大于  $\text{OCl}$  分子的离解能, 正如图 1 显示  $\text{OH}$  的离解能为  $4.1399 \text{ eV}$ ,  $\text{OCl}$  的离解能为  $2.8086 \text{ eV}$ , 与计算结果及理论分析结果完全符合. 图 1 中的两条拟合势能线也正确反映了  $\text{OH, OCl}$  分子势能随核间距的变化趋势. 该势能函数可用于三体项  $\text{HOCl}$  分子势能函数的研究.

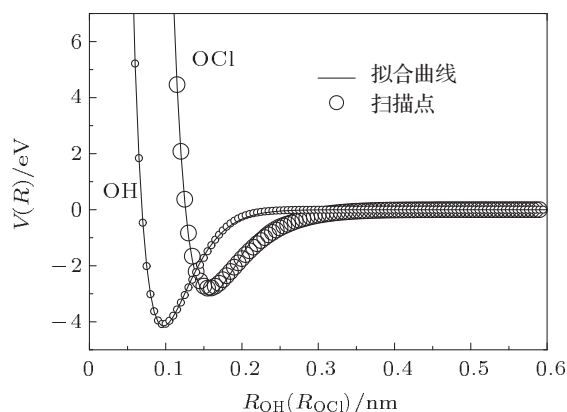
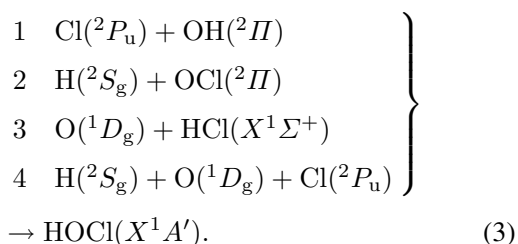


图 1  $\text{OH}(X^2\Pi)$ ,  $\text{OCl}(X^2\Pi)$  分子的势能曲线

## 2.2 HOCl 分子的电子状态与离解极限

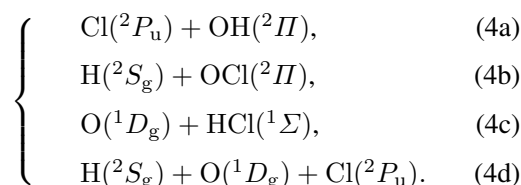
$\text{HOCl}$  分子属于  $C_s$  群, 可由以下通道构造出  $\text{HOCl}$  的基电子状态  $X^1A'$ :



对通道 1, 当  $\text{Cl}$  原子与  $\text{OH}$  相互靠近而形成  $\text{HOCl}$  分子时, 对称性均降低到  $C_s$ ,  $\text{Cl}$  原子的基态  $^2P_u$  分解为  $C_s$  的  $^2A' + ^2A''$ ,  $\text{OH}$  分子的基态  $^2\Pi$  分解时可忽略“g, u”对称性, 并且只可取  $C_{\infty V}$  的垂直对称面  $\sigma_V$  与  $C_s$  的  $\sigma$  面重合, 则  $^2\Pi$  分解为  $C_s$  的  $^2A' + ^2A''$ , 由  $C_s$  群表示的直积  $^2A' + ^2A'' \otimes ^2A' + ^2A'' = 3^1, 3A' + 3^1, 3A''$ , 其中包含  $\text{HOCl}$  的  $X^1A'$  成分, 所以通道 1 是合理的. 同理, 对通道 2,  $\text{H}$  原子基态  $^2S_g$  分解为  $C_s$  的  $^2A'$ ,  $\text{OCl}$  分子基态  $^2\Pi$  分解为  $C_s$  的  $^2A' + ^2A''$ ,

则  $^2A' \otimes ^2A' + ^2A'' = 1, 3A' + 1, 3A''$ , 也包含  $\text{HOCl}$  的  $X^1A'$  成分. 对通道 3, 当  $\text{HCl}$  和  $\text{O}$  原子分别处于基态  $^1\Sigma^+$  和  $^3P_g$  时, 只能得到三重态, 不会得到  $\text{HOCl}$  的基态  $X^1A'$ , 当  $\text{O}$  原子处于激发态  $^1D_g$  时, 能得到  $\text{HOCl}$  的  $X^1A'$  成分. 对通道 4 也是可行的.

根据微观过程的可逆性原理, 可得基态  $\text{HOCl}$  分子的可能离解极限为  $\text{HOCl}(X^1A') \rightarrow$



尽管上述四个过程都可将  $\text{HOCl}$  离解, 但离解能最小的 (4a) 式是最优能量过程, 即  $\text{HOCl}$  分子离解能的表达式为  $D_e(\text{HOCl}) = E_e(\text{OH}) + E_e(\text{Cl}) - E_e(\text{HOCl})$ , 其结果为  $D_e(\text{HOCl}) = 2.24 \text{ eV}$ , 文献 [22, 23] 中通过实验得到  $\text{Cl-OH}$  键的离解能  $D_e = 19290(19288.8) \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$  (相当于  $2.39 \text{ eV}$ ), 而文献 [16] 的离解能  $D_e = 10.22 \text{ eV}$  与实验值相差甚远. 可见, 本文的计算结果与实验值更加接近.

## 2.3 HOCl 分子的基态结构、谐振频率、力常数

采用  $\text{QCISD}$ ,  $\text{QCISD(T)}$  等方法, 取不同的基组计算了  $\text{HOCl}$  分子的键长  $R$ 、键角  $\angle\text{HOCl}$ 、对称伸缩振动频率  $\omega_1$ 、弯曲振动频率  $\omega_2$ 、反对称伸缩振动频率  $\omega_3$ , 其结果见表 2. 并得到  $\text{HOCl}$  分子基态为  $^1A'$  [9], 具有  $C_s$  构型.

表 2 中,  $\text{QCISD(T)/D95(df, pd)}$  方法下计算的  $R_{\text{OH}} = 0.0966 \text{ nm}$ ,  $\angle\text{HOCl} = 102.3^\circ$ ,  $\omega_1 = 738.69 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_2 = 1260.25 \text{ cm}^{-1}$ , 与文献 [24] 的实验值符合得最好, 且比伍冬兰等 [16] 的计算结果 ( $R_{\text{OH}} = 0.0965 \text{ nm}$ ,  $\angle\text{HOCl} = 102.9^\circ$ ,  $\omega_1 = 769.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_2 = 1273.3 \text{ cm}^{-1}$ ) 更接近实验值. 因此, 文中采用  $\text{QCISD(T)/D95(df, pd)}$  方法对  $\text{HOCl}$  分子的力常数做了进一步计算, 得到  $f_{11} = 0.56661 \text{ a.u.}$ ,  $f_{12} = -0.01971 \text{ a.u.}$ ,  $f_{13} = -0.00025 \text{ a.u.}$ ,  $f_{22} = 0.24357 \text{ a.u.}$ ,  $f_{23} = 0.05296 \text{ a.u.}$ ,  $f_{33} = 0.18895 \text{ a.u.}$ , 上述数据可为进一步研究  $\text{HOCl}$  分子的其他性质提供有力的参考数据.

表2 不同方法基组计算得到 HOCl 分子的结构常数及谐振频率

HOCl	$R_{\text{OH}}/\text{nm}$	$R_{\text{OCl}}/\text{nm}$	$\angle\text{HOCl}/(^{\circ})$	$\omega_1/\text{cm}^{-1}$	$\omega_2/\text{cm}^{-1}$	$\omega_3/\text{cm}^{-1}$
QCISD/6-311G(3df)	0.09624	0.16892	103.3859	758.2296	1330.3893	3829.8838
QCISD/6-311+G(3df,3pd)	0.09616	0.16871	103.5497	761.5864	1275.9134	3867.0777
QCISD/cc-PVTZ	0.09623	0.16964	102.5464	761.7581	1297.7287	3850.2611
CCSD/CC-pVDZ	0.09711	0.17365	101.117	709.9125	1259.4479	3810.7345
QCISD(T)/D95++(3df, 3pd)	0.09615	0.16992	102.6003	734.3187	1279.6786	3849.9632
QCISD(T)/D95(df, pd)	0.0966	0.17137	102.3031	738.6966	1260.2497	3976.4037
QCISD(T)/CC-pVDZ	0.09735	0.17507	100.5523	673.6069	1236.4780	3774.7424
QCISD(T)/Aug-CC-pVDZ	0.09735	0.17479	101.8928	697.4251	1251.7171	3742.6809
QCISD(T)/6-311++G(3df,3pd)	0.09651	0.17003	102.875	727.4156	1255.2008	3817.7641
QCISD(T)/6-311++G(2df,2pd)	0.09641	0.17073	102.244	726.4540	1272.6232	3831.7582
实验值 <sup>[21]</sup>	0.0967	0.169	102.4	728/724.36	1239/1238.62	3581/3609
理论值 <sup>[12]</sup>	0.0965	0.1692	102.9	769.6	1273.3	3805.8
理论值 <sup>[22]</sup>	—	—	—	725	1242	3609

## 2.4 HOCl 分子的多体项展式势能函数

对于 HOCl 分子, 设基态原子能量为零, 满足 (4) 式离解极限的多体项展式为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{OCl}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{OH}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{HCl}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{HOCl}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (5)$$

其中  $R_1, R_2, R_3$  分别为 O 与 Cl, O 与 H, H 与 Cl 原子的核间距 ( $R_1 = R_{\text{OCl}}, R_2 = R_{\text{OH}}, R_3 = R_{\text{HCl}}$ ), 式中  $V_{\text{OCl}}^{(2)}(R_1), V_{\text{OH}}^{(2)}(R_2), V_{\text{HCl}}^{(2)}(R_3)$  为两体项  $\text{OCl}(X^2\Pi), \text{OH}(X^2\Pi), \text{HCl}(X^1\Sigma^+)$  的势能函数, 其参数见表 1;  $V_{\text{HOCl}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  为三体项  $\text{HOCl}(X^1A')$  的势能函数, 采用文献 [14] 形式为

$$V_{\text{HOCl}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (6)$$

其中,  $P$  为对称内坐标  $S_i$  的多项式, 其形式为

$$P = C_0 + C_1 S_1 + C_2 S_2 + C_3 \left( S_1^2 + \frac{1}{4} S_1^4 \right) + C_4 S_1 S_2 + C_5 S_2^2 + C_6 S_3^2 + C_7 S_1 (S_2^2 + S_3^2) + C_8 S_2 S_3^2 + C_9 S_3^4, \quad (7)$$

$T$  为量程函数, 其形式为

$$T = [1 - \tanh(\lambda_1 S_1/2)][1 - \tanh(\lambda_3 S_3/2)]. \quad (8)$$

其中  $\lambda_1, \lambda_3$  为非线性系数.

基态 HOCl 分子的平衡构型为  $C_s$  结构, 为了方便研究势能函数, 根据势能面的结构特征, 采用优化内坐标. 取 HOCl 的两个平衡键长为参考结构,  $R_1^0 = 0.17137 \text{ nm}, R_2^0 = R_3^0 = 0.15525 \text{ nm}$ , 故内坐

标  $\rho_i$  经下列变换成为优化内坐标  $S_i$ :

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

式中  $\rho_i = R_i - R_i^0$  ( $i = 1, 2, 3$ ),  $S_3$  对  $R_2, R_3$  的交换是反对称的, 但  $R_2$  和  $R_3$  交换后分子是相同的, 为了满足这一物理意义,  $S_3$  只能含偶次项.

由以上可知, 要得到三体项 HOCl 的势能函数需确定 (7) 式中的十个线性系数 ( $C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9$ ) 和 (8) 式中的两个非线性系数 ( $\lambda_1, \lambda_3$ ). 采用全势能面优化来确定  $\lambda_1, \lambda_3$ , 而十个线性系数由十个已知条件确定. 依据表 1 所列的平衡结构参数以及离解能和力常数等条件, 可以确定出分析势能函数 (6) 式的参数值分别是  $C_0 = 6.5766, C_1 = 4.02362, C_2 = -1.2247, C_3 = 27.4145, C_4 = -6.39924, C_5 = -4.81954, C_6 = -0.325288, C_7 = -4.19892, C_8 = 12.6189, C_9 = -0.73367, \lambda_1 = 1.2, \lambda_3 = 1.0$ .

为了直观地分析势能函数的物理意义, 展示 HOCl 分子的结构及形成机理, 绘出了基态 HOCl 分子的伸缩振动图和旋转图<sup>[25-30]</sup>. 如图 2—5 所示

图 2 是固定  $\angle\text{HOCl} = 102.3^{\circ}$  时, 对势能函数 (5) 式绘制的等值势能图, 图中正确复现了 O—Cl 和 O—H 键对称伸缩振动的等值势能图. 从图 2 明显看到分子 HOCl 的  $C_s$  结构特征. 在 (0.17137 nm, 0.0966 nm) 处有一势阱出现, 其

值约为 2.24 eV, 这与从头算得到的结果  $R_{\text{OCl}} = 0.17137 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{OH}} = 0.0966 \text{ nm}$ ,  $D_e = 2.24 \text{ eV}$  是一致的, 表明在该处形成稳定的 HOCl 分子. 在  $\text{Cl} + \text{OH} \rightarrow \text{HOCl}$  通道上不存在明显势垒, 说明 Cl 原子进攻 O—H 键时容易形成稳定的 HOCl 分子. 而在  $\text{H} + \text{OCl} \rightarrow \text{HOCl}$  通道上, 位于 (0.178 nm, 0.332 nm) 处出现一鞍点, 其能量约为 0.5 eV, 说明 H 原子从 O—Cl 键的 O 侧面进攻 O—Cl 时需克服 1.74 eV 的能垒才能形成稳定的 HOCl 分子. 位于 (0.178 nm, 0.332 nm) 处出现一极值点, 其值约为 5.5 eV.

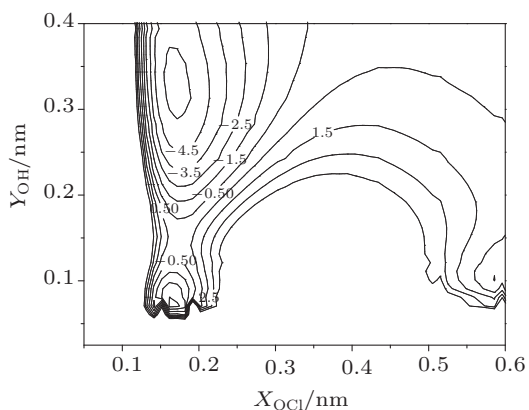


图2 HOCl( $1A'$ ) 分子伸缩振动的等值势能图, 等值线的间隔为 1 eV

图 3 为固定 O—Cl 键在 X 轴上, 让 H 原子绕 O—Cl 键旋转的等值势能图. 从图 3 中可清晰地看到 H 原子转到 (-0.021 nm, 0.0944 nm) 处, 出现一势阱 (2.24 eV), 这与从头算结果一致. 在 (0.071 nm, 0.149 nm) 处有一鞍点出现, 与图 2 的结果完全符合.

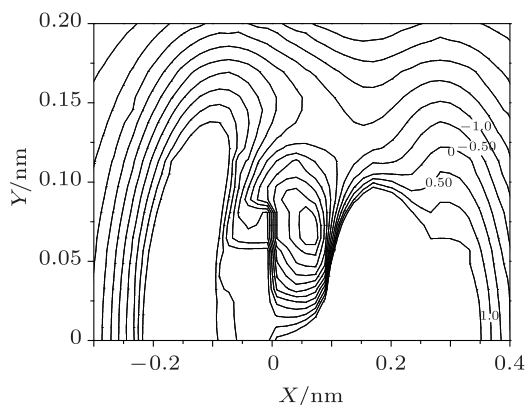


图3 H 绕 O—Cl ( $R_{\text{OCl}} = 0.1737 \text{ nm}$ ) 旋转的等值势能图, 等值线的间隔为 1 eV

图 4 为固定 H—Cl 键在 X 轴上, Cl 原子为原点建立 Y 轴并让 O 原子绕 H—Cl 键旋转的等值势

能图. 由图 4 可清晰地看到 HOCl 分子的  $C_s$  结构.

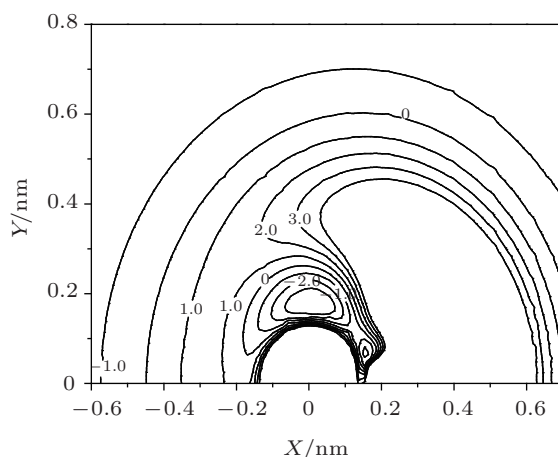


图4 O 绕 H—Cl ( $R_{\text{HCl}} = 0.2139 \text{ nm}$ ) 旋转的等值势能图, 等值线的间隔为 1 eV

图 5 是图 4 的放大图, 图 5 清晰地显示当 O 原子转到 (0.153 nm, 0.0756 nm) 处时形成稳定的 HOCl 分子. 在 (0.13 nm, 0.12 nm) 处有一鞍点出现, 说明当 O 原子攻击 H—Cl 键时, 需要越过势垒才能形成稳定的 HOCl 分子, 并且大约在 (0.02 nm, 0.17 nm) 处出现一极小点, 这与图 2 和图 3 的结果一致.

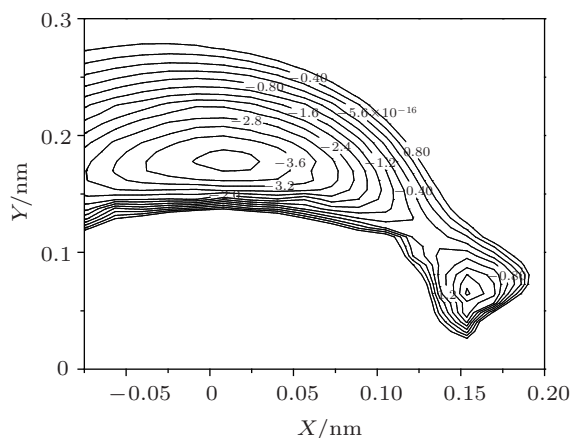


图5 图4的放大图

HOCl 分子的这三种等值势能图是从不同角度检验势能面是否符合三原子分子几何构型的标度. 结果表明, HOCl 分子的势能函数准确地呈现了其结构特征和能量变化, 可用于进一步研究 HOCl 分子的反应动力学特性.

### 3 结论

采用 QCISD/6-311G(2df), B3P86/6-311+G(2df)

方法优化出  $\text{OH}(X^2\Pi)$ ,  $\text{OCI}(X^2\Pi)$  分子的几何构型, 研究了分子势能随核间距的变化趋势, 本文的计算结果达到了更高精度. 采用 QCISD(T)/D95(df, pd) 方法对  $\text{HOCl}(X^1A')$  分子进行理论计算, 发现其平衡结构、谐振频率与实验值符合得很好, 并优于文献 [16] 的值. 根据推导出的离解极限确定了  $\text{HOCl}$  分子的基电子态及离解能, 该值修正了文献 [16] 的值, 并与实验值非常接近. 随后进一步计算了该分子的力常数. 运用多体项展式理论

导出  $\text{HOCl}$  分子的解析势能函数并绘出它的伸缩和旋转势能曲线图. 清楚地看出该函数正确反映了体系的结构和能量变化特征, 并给出一些动力学信息. 报道了  $\text{HOCl}$  分子的三个等值势能图中在  $\text{H}+\text{OCI}\rightarrow\text{HOCl}$  反应通道上有一鞍点,  $\text{H}$  原子需要越过 1.74 eV 的能垒才能生成  $\text{HOCl}$  的稳定结构, 在  $\text{Cl}+\text{OH}\rightarrow\text{HOCl}$  通道上不存在明显势垒, 容易形成稳定的  $\text{HOCl}$  分子.

- [1] 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)]
- [2] 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 分子结构和势能函数 (北京: 科学出版社)]
- [3] Grandinetti F, Vinciguerra V 2002 *Int. J. Mass Spectrum.* **216** 285
- [4] Morrison M A, Weiguo S 1995 *Computational Methods for Electron-Molecule Collisions* (New York: Plenum)
- [5] Schwager I, Arkell A 1967 *J. Am. Chem. Soc.* **89** 6006
- [6] Niki H, Maker P D, Savage C M, Brfitenbacn L P 1979 *Chem. Phys. Lett.* **66** 325
- [7] Franz M G, Janice M H, Angel C D 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 1514
- [8] Denis P A 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 5887
- [9] Dominik H, Bernhard D 1999 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** 2667
- [10] Hedberg K, Badger R M 1951 *J. Chem. Phys.* **19** 508
- [11] Su F, Jack G C, Charlet R L 1979 *J. Phys. Chem.* **83** 912
- [12] Thorn R P, Stief L J 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 812
- [13] Brown R A, Doren D J 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 6308
- [14] Morse P M 1929 *Phys. Rev.* **34** 57
- [15] Ellison F O 1963 *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3540
- [16] Wu D L, Pei L R, Xie A D, Wan H J 2009 *J. Southwest Univ. National.* **35** 143 (in Chinese) [伍冬兰, 裴立荣, 谢安东, 万惠军 2009 西南民族大学学报 **35** 143]
- [17] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectrum and Molecular Structure (IV)* (New York: Van Nostrand)
- [18] Zhu J L, Ren T Q, Wang Q M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3047 (in Chinese) [朱吉亮, 任廷琦, 王庆美 2009 物理学报 **58** 3047]
- [19] Li Q, Zhu Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1 (in Chinese) [李权, 朱正和 2006 物理学报 **55** 1]
- [20] Fan X W, Geng Z D, Zhang Y S 2006 *Acta Phys. Sin.* **54** 5614 (in Chinese) [樊晓伟, 耿振铎, 张岩松 2006 物理学报 **54** 5614]
- [21] Alfredo A, Miguel P 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1265
- [22] Wedlock M R, Jost R, Rizzo T R 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 10344
- [23] Barnes R J, Dutton G, Sinha A 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 8374
- [24] Cazzoli G, Degli E C, Vacera P G, Palmieri P 1984 *Nuovo Cimento D* **3** 627
- [25] Francisco J S 1996 *Chem. Phys. Lett.* **260** 485
- [26] Hassanzadeh P, Andrews L 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 4910
- [27] Han X Q, Jiang L J, Liu Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1000 (in Chinese) [韩晓琴, 蒋丽娟, 刘玉芳 2010 物理学报 **59** 1000]
- [28] Shi D H, Liu H, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 227 (in Chinese) [施德恒, 刘慧, 孙金峰, 朱遵略, 刘玉芳 2010 物理学报 **59** 227]
- [29] Xiao X J, Han X Q, Liu Y F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 063102 (in Chinese) [肖夏杰, 韩晓琴, 刘玉芳 2011 物理学报 **60** 063102]
- [30] Zhao J, Zeng H, Zhu Z H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 113102 (in Chinese) [赵俊, 曾晖, 朱正和 2011 物理学报 **60** 113102]

# The *ab initio* and potential energy curve of OH, OCl and HOCl( $^1 A'$ )\*

Han Xiao-Qin<sup>1)2)</sup> Xiao Xia-Jie<sup>3)</sup> Liu Yu-Fang<sup>1)†</sup>

1) (Department of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

2) (Department of Physics, Shangqiu Normal College, Shangqiu 476000, China)

3) (Henan Quality Polytechnic, Pingdingshan 467000, China)

(Received 16 December 2011; revised manuscript received 8 January 2012)

## Abstract

The possible ground state structures of OH, OCl and HOCl are optimized by using some methods included in Gaussian 09. Among them, the methods QCISD/6-311G(2df) and B3P86/6-311+G(2df) are the most suitable for the calculation of OH( $X^2II$ ) and OCl( $X^2II$ ) the spacings between equilibrium nuclei  $R_{OH} = 0.09696$  nm and  $R_{OCl} = 0.1569$  nm, and harmonic frequencies  $\omega(OH) = 3745.37$   $\text{cm}^{-1}$  and  $\omega(OCl) = 892.046$   $\text{cm}^{-1}$  are calculated respectively. The calculation results are in good agreement with experimental results, Each potential energy curve obtained via scanning the single point energies of OH and OCl is well fit with the four-parameter Murrell-Sorbie function, according to which spectral data and force constants are deduced. The ground state of HOCl molecule is of  $^2A'_1$  state, and the parameters of structure are  $R_{OH} = 0.0966$  nm,  $\angle HOCl = 102.3^\circ$ ,  $\omega_1(a_1) = 738.69$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\omega_2(b_2) = 1260.25$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $D_e = 2.24$  eV with QCISD(T)/D95(df,pd). The present calculation results are in excellent agreement with the experimental values, and they are better than those given in the literature. And the force constants are calculated at the same time. The potential energy function of HOCl is derived from the many-body expansion theory. In the symmetric-stretch potential energy diagram, there is a saddle point in reaction channel  $H+OCl \rightarrow HOCl$ , and a stable HOCl molecule could be formed only when H atom crosses an energy barrier of 1.74 eV. However there is no clear energy barrier in the reaction channel  $Cl+OH \rightarrow HOCl$ , therefore a stable HOCl molecule can form easily.

**Keywords:** OH, OCl, HOCl, potential energy function

**PACS:** 31.15.A-, 31.30.jc, 33.15.Dj, 33.15.Fm

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60977063) and the Innovation Scientists and Technicians Troop Construction Project of Henan Province, China (Grant No. 124200510013).

† E-mail: yf-liu@henannu.edu.cn