

用李代数方法构造四原子分子的势能面^{*}

王晓艳 丁世良[†]

(山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)
(2003 年 4 月 7 日收到, 2003 年 5 月 21 日收到修改稿)

把李代数方法得到的四原子分子的代数 Hamiltonian, 利用相干态经典化之后并找到一个新的变换, 将分子的键角引入, 而得到四原子分子的势能面. 由该势能面计算得到的解离能与力常数与其他方法给出的一致.

关键词: 势能面, 解离能, 李代数, 力常数

PACC: 3420G, 3520G, 0365F, 3130N

1. 引言

分子的势能面是化学中的一个重要研究课题, 知道分子的势能面有助于控制化学反应的进程使化学反应向着有利于我们的方向进行. 对于二原子分子的势能面已经有很多人进行了研究; 三原子分子的势能面^[1]也已经得出比较好的结果. 但对于四原子分子由于其结构的复杂性, 目前还没有人精确给出它的解析解. 我们已经用李代数方法处理了一些很重要的物理化学问题^[1-4], 本文用李代数方法得出四原子分子的经典 Hamiltonian, 并通过此 Hamiltonian 得到四原子分子的解析势能面. 作为例子我们计算了一下 C₂HD 分子的解离能与力常数, 给出了固定一个键的势能面的立体图与等高线.

2. 势能面的表示形式

我们知道描述直线型四原子分子(具体图形见图 1)的动力学代数^[5]

$$G = U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4),$$

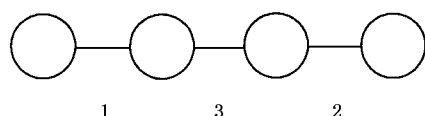


图 1 直线型四原子分子的结构图

这一动力学对称性群对应着两条子群链: 一条为正则模式, 一条为局域模式. 其具体表示形式为

$$\begin{aligned} & U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4) \\ & \supset SO_1(4) \otimes SO_2(4) \otimes SO_3(4) \\ & \supset SO_{12}(4) \otimes SO_3(4) \supset SO_{123}(4) \\ & \supset SO_{123}(3) \supset SO_{123}(2) \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} & U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4) \supset U_{12}(4) \otimes U_3(4) \\ & \supset U_{123}(4) \supset SO_{123}(4) \supset SO_{123}(3) \supset SO_{123}(2). \end{aligned}$$

从李代数知识及对求解势能面所要求的精度我们将线型四原子分子的哈密顿表示为

$$\begin{aligned} \hat{H}^{total} = & E_0 + A_1 \hat{C}_1 + A_2 \hat{C}_2 + A_3 \hat{C}_3 + A_{12} \hat{C}_{12} \\ & + A_{123} \hat{C}_{123} + \lambda_{12} \hat{M}_{12} + \lambda_{23} \hat{M}_{23} + \lambda_{13} \hat{M}_{13}, \quad (1) \end{aligned}$$

其中 $\hat{C}_1, \hat{C}_2, \hat{C}_3, \hat{C}_{12}, \hat{C}_{123}$ 及 $\hat{M}_{12}, \hat{M}_{23}, \hat{M}_{13}$ 的定义如文献[5], 对于 Hamiltonian 中算子之前的系数可以通过光谱数据得到.

Hamiltonian 中算子 $\hat{C}_1, \hat{C}_2, \hat{C}_3, \hat{C}_{12}, \hat{C}_{123}$ 及 $\hat{M}_{12}, \hat{M}_{13}$ 的经典表示形式为

$$\begin{aligned} \hat{C}_i &= \hat{D}_i^2 + \hat{J}_i^2, \\ \hat{C}_{12} &= (\hat{D}_1 + \hat{D}_2)^2 + (\hat{J}_1 + \hat{J}_2)^2, \\ \hat{C}_{123} &= (\hat{D}_1 + \hat{D}_2 + \hat{D}_3)^2 + (\hat{J}_1 + \hat{J}_2 + \hat{J}_3)^2, \\ J_i &= N_i q_i \times p_i, \\ D_i &= N_i (2 - p_i^2 - q_i^2)^{\frac{1}{2}} q_i, \\ \hat{M}_{ij} &= \frac{1}{4} N_i N_j (2 - p_j^2 - q_j^2) (q_i^2 + p_i^2) \end{aligned}$$

^{*} 国家自然科学基金(批准号 20273039)、山东省自然科学基金(批准号 Y99B04)资助的课题.

[†] E-mail: shlaudin@sdu.edu.cn

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4} N_i N_j (2 - p_i^2 - q_i^2) (q_j^2 + p_j^2) \\
& - \frac{1}{2} N_i N_j [(2 - p_i^2 - q_i^2) (2 - p_j^2 - q_j^2)]^{\frac{1}{2}} \\
& \times (q_i \cdot q_j + p_i \cdot p_j) \\
& + \frac{1}{2} N_i N_j [(q_i \times q_j - p_i \times p_j)^2 \\
& + (q_i \times p_j + p_i \times q_j)^2] . \quad (2)
\end{aligned}$$

将(2)式代入哈密顿(1),并且根据经典哈密顿与其所对应的势能面之间的关系,即将经典哈密顿中的经典动量取为零,就可以得到势能面的经典坐标表示形式

$$\begin{aligned}
& V(q_1, q_2, q_3; \dot{p}_1 = 0, \dot{p}_2 = 0, \dot{p}_3 = 0) \\
& = \hat{A}_1 \{ N_1^2 (2 - q_1^2) q_1^2 \} + \hat{A}_2 \{ N_2^2 (2 - q_2^2) q_2^2 \} \\
& + \hat{A}_3 \{ N_3^2 (2 - q_3^2) q_3^2 \} \\
& + \hat{A}_{12} \{ N_1^2 (2 - q_1^2) q_1^2 + N_2^2 (2 - q_2^2) q_2^2 \\
& + 2 N_1 N_2 \sqrt{(2 - q_1^2) (2 - q_2^2)} q_1 \cdot q_2 \} \\
& + \hat{A}_{13} \{ N_1^2 (2 - q_1^2) q_1^2 \\
& + N_3^2 (2 - q_3^2) q_3^2 + N_2^2 (2 - q_2^2) q_2^2 \\
& + 2 N_1 N_2 \sqrt{(2 - q_1^2) (2 - q_2^2)} q_1 \cdot q_2 \\
& + 2 N_1 N_3 \sqrt{(2 - q_1^2) (2 - q_3^2)} q_1 \cdot q_3 \\
& + 2 N_2 N_3 \sqrt{(2 - q_2^2) (2 - q_3^2)} q_2 \cdot q_3 \} \\
& + \lambda_{12} \left\{ \frac{1}{4} N_1 N_2 (2 - q_2^2) q_1^2 + \frac{1}{4} N_1 N_2 (2 - q_1^2) q_2^2 \right. \\
& - \frac{1}{2} N_1 N_2 \sqrt{(2 - q_1^2) (2 - q_2^2)} q_1 \cdot q_2 \\
& \left. + \frac{1}{2} N_1 N_2 (q_1 \times q_2)^2 \right\} \\
& + \lambda_{13} \left\{ \frac{1}{4} N_1 N_3 (2 - q_3^2) q_1^2 + \frac{1}{4} N_1 N_3 (2 - q_1^2) q_3^2 \right. \\
& - \frac{1}{2} N_1 N_3 \sqrt{(2 - q_1^2) (2 - q_3^2)} q_1 \cdot q_3 \\
& \left. + \frac{1}{2} N_1 N_3 (q_1 \times q_3)^2 \right\} \\
& + \lambda_{23} \left\{ \frac{1}{4} N_2 N_3 (2 - q_3^2) q_2^2 + \frac{1}{4} N_2 N_3 (2 - q_2^2) q_3^2 \right. \\
& - \frac{1}{2} N_2 N_3 \sqrt{(2 - q_2^2) (2 - q_3^2)} q_2 \cdot q_3 \\
& \left. + \frac{1}{2} N_2 N_3 (q_2 \times q_3)^2 \right\} . \quad (3)
\end{aligned}$$

假设经典坐标与键坐标之间的关系为

$$q_i^2 = e^{-\beta_i (r_i - r_{ie})} \quad (i = 1, 2, 3) . \quad (4)$$

在这里 r_i, r_{ie} 为键的坐标与键的平衡坐标, β_i 为光谱参数,其值为

$$\beta_i = \sqrt{\frac{2\pi^2 c u_{iA}}{D_{ie}}} w_{ie} , \quad (5)$$

w_{ie}, u_{iA}, D_{ie} 的定义与文献[6]的定义一样. 由于 q_i 与 q_j 之间的夹角并不是分子的真实键角, 这样引入分子之间的键角后才能得到真正可用的势能面. 为此作如下变换:

$$\begin{aligned}
a_1 \cdot a_3 &= \frac{1}{\cosh \alpha_1 (\theta_1 - \theta_{10})} , \\
a_2 \cdot a_3 &= \frac{1}{\cosh \alpha_2 (\theta_2 - \theta_{20})} , \\
a_1 \cdot a_2 &= \frac{1}{\cosh \alpha_1 (\theta_1 - \theta_{10})} \frac{1}{\cosh \alpha_2 (\theta_2 - \theta_{20})} \\
&+ \left\{ \left[1 - \left(\frac{1}{\cosh \alpha_1 (\theta_1 - \theta_{10})} \right)^2 \right] \right. \\
&\times \left. \left[1 - \left(\frac{1}{\cosh \alpha_2 (\theta_2 - \theta_{20})} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} , \quad (6)
\end{aligned}$$

a_i 是沿 q_i 方向的单位矢量, θ_i 是两个键之间的夹角, θ_{i0} 是平衡键角. 其中参数 α_i 的取值与文献[1]类似. 这样将(4), (5), (6)式代入(3)式就可以得到真正的势能面.

3. 计算结果

知道了线型四原子分子的势能面的一般表达式后就可以用它来计算分子的解离能及力常数. 在这里将 C2HD 作为一个例子, 计算所需要的参数值也就是算子前面的系数可以通过光谱数据得到, 其值列于表 1. 通过势能面(3)可以知道, 如果分子完全解离它的势能为零, 而当分子所有的键都处于平衡键长时它的势能有最小值, 因此分子的总的解离能也就是它在平衡键长时的负值. 这样可以得到分子的总的解离能

$$\begin{aligned}
D_e = - \left(A_1 N_1^2 + A_2 N_2^2 + A_3 N_3^2 + A_{12} (N_1 + N_2)^2 \right. \\
\left. + A_{123} (N_1 + N_2 + N_3)^2 \right) . \quad (7)
\end{aligned}$$

分子单个键的解离能为两个键处于无穷远, 一个键处在平衡位置时的负值, 即 $r_1 \rightarrow r_{1\infty}, r_2 \rightarrow r_{2\infty}, r_3 = r_{3e}, r_1 \rightarrow r_{1\infty}, r_2 = r_{2\infty}, r_3 \rightarrow r_{3e}, r_1 = r_{1\infty}, r_2 \rightarrow r_{2\infty}, r_3 \rightarrow r_{3\infty}$ 时的负值:

$$D_{e1} = - \left(A_1 N_1^2 + A_{12} N_1^2 + A_{123} N_1^2 \right.$$

$$+ 0.5\lambda_{12}N_1N_2 + 0.5\lambda_{13}N_1N_3 \Big),$$
$$D_{e2} = - \Big(A_2N_2^2 + A_{12}N_2^2 + A_{123}N_2^2$$
$$+ 0.5\lambda_{12}N_1N_2 + 0.5\lambda_{23}N_2N_3 \Big),$$
$$D_{e3} = - \Big(A_3N_3^2 + A_{123}N_3^2 + 0.5\lambda_{23}N_3N_2$$
$$+ 0.5\lambda_{13}N_1N_3 \Big).$$

(8)

分子 C2HD 解离能的值列于表 2 中. 通过表 2 可以看出此分子的解离能与单个键的解离能分别为 20.8397eV, 3.7058eV, 4.3086eV, 10.3325eV. 其中解离能为 3.7058eV 的 CH 键与查到的 CH 键的解离能^[7] 3.648eV 相当吻合. 并且这些键能之间的关系与我们预期的也一样. 图2给出了分子的CH键处

表 1 C2HD 分子势能面的系数

N_1	43
N_2	61
N_3	137
A_1/cm^{-1}	-0.17982587(+2)
A_2/cm^{-1}	-0.10075547(+2)
A_3/cm^{-1}	-0.33740922(+1)
A_{12}/cm^{-1}	0.7335319
A_{123}/cm^{-1}	-0.10663047(+1)
$\lambda_{12}/\text{cm}^{-1}$	0.30309053(+1)
$\lambda_{13}/\text{cm}^{-1}$	-0.78271471(-04)
$\lambda_{23}/\text{cm}^{-1}$	0.45338175(-03)

表 2 C2HD 的力常数与解离能(aJ, A, Rad, eV)

	本文	文献[7]
κ_{22}	7.89785	
κ_{12}	-0.313067	
$\kappa_{\theta1\theta1}$	0.251988	0.251
$\kappa_{\theta2\theta2}$	0.208584	
D_{e1}	3.7058	3.648
D_{e2}	4.3086	
D_{e3}	10.3325	
D_e	20.8397	

于平衡位置时分子在平衡键角的势能面,图 3 给出了与图 2 相应的等高线.

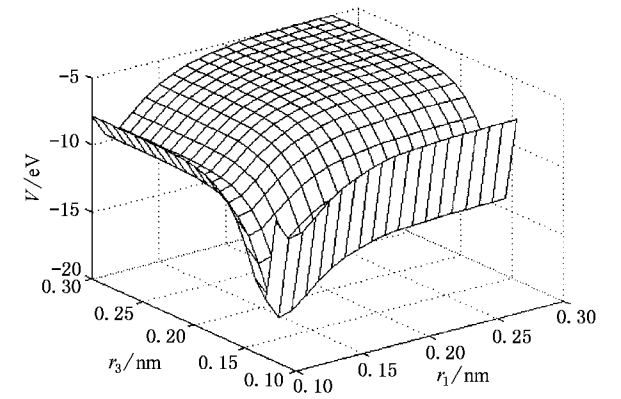


图 2 C2HD 分子的势能曲面(键角及 CD 键固定在平衡位置)

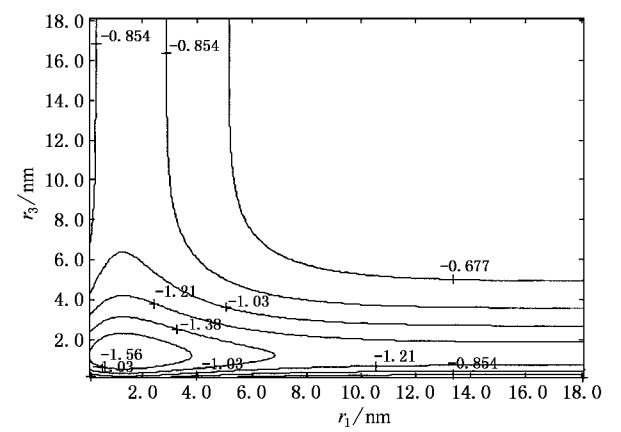


图 3 相应于图 2 的势能等高线

4. 结 论

本文通过光谱数据拟和确定了分子 C2HD 的 Hamiltonian 展开系数,其具体方法同文献[8],通过经典化该代数哈密顿得到了分子的势能面(3). 该势能面能较好的描述 C2HD 分子的全势能面并根据解离能的定义计算了总的解离能与单个键的解离能及分子的力常数. 这样我们可以从该势能面出发讨论其他的化学问题,如鞍点、分解反应的反应途径. 该工作正在进行中.

- [1] Ding S L and Zheng Y J 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 4466
- [2] Dai Y and Ding S L 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 922 (in Chinese) [戴琰、丁世良 1998 *物理学报* **47** 922]
- [3] Ding S L, Ma J and Guan D R 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1629 (in Chinese) [丁世良、马杰、关大任 1996 *物理学报* **45** 1629]
- [4] Yan F and Ding S L 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 20 (in Chinese) [袁峰、丁世良 1996 *物理学报* **45** 20]
- [5] Iachello F and Levine R D 1995 *Algebraic Theory of Molecules* (Oxford : Oxford University Press)
- [6] Herberg G 1945 *Molecular Spectra and Molecular Structure* Vol.2, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules (New York : Van Nostrand Reinhold).
- [7] Murrell J N, Carter S, Farantos S C, Huxley P and Varandas A J C 1984 *Molecular Potential energy functions* (London : St. Edmundsbury Press Ltd) p174
- [8] Zheng Y J and Ding S L 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 438 (in Chinese) [郑雨军、丁世良 1999 *物理学报* **48** 438]

Constructing potential energy surface of tetratomic molecules using Lie algebra^{*}

Wang Xiao-Yan Ding Shi-Liang

(School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 7 April 2003 ; revised manuscript received 21 May 2003)

Abstract

Algebraic Hamiltonian of tetratomic molecules is classified using the coherent state. The potential energy surface is derived from the classical Hamiltonian. We proposed a new transformation for introducing the bond angles to the potential energy surface. We have calculated the dissociation energy and the force constants. These results are in good agreement with previous results.

Keywords : potential energy surface, dissociation energy, Lie algebra, force constant

PACC : 3420G, 3520G, 0365F, 3130N

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20273039) and the Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. Y99B04).