

# 氢同位素氘水 $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$ 的解析势能函数\*

罗文浪<sup>1)2)</sup> 阮文<sup>1)3)</sup> 张莉<sup>1)</sup> 谢安东<sup>3)</sup> 朱正和<sup>1)†</sup>

1) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) 井冈山大学信息科学学院, 吉安 343009)

3) 井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

(2007 年 10 月 15 日收到, 2008 年 3 月 26 日收到修改稿)

获得  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  解析势能函数的主要困难在于 Born-Oppenheimer 近似下  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  与  $H_2O(\tilde{X}^1A_1)$  势能函数的不可区分性. 然而, 在 Born-Oppenheimer 近似下, 分子势能函数实际上是键长、键角这些内坐标的函数, 内坐标与核的运动相关, 因而与分子振动频率、力常数和同位素质量有关. 基于这种关系, 用核运动效应对 Born-Oppenheimer 近似下  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的电子能量进行修正, 可获得体现同位素氢和氘质量差异的力常数, 其结果与有关文献值是相符的. 然后用多项展式理论和方法, 并考虑  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  中两项项中的同位素效应, 在确定  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  离解极限和离解能以及计算所有两体项参数的基础上, 获得了  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的解析势能函数. 对应的等值势能图正确反映了  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的平衡结构特征, 以及  $T+OT \rightarrow T_2O$  和  $O+T_2 \rightarrow T_2O$  的反应特点, 为后续的碰撞研究提供了条件.

关键词:  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$ , 同位素效应, 解析势能函数

PACC: 3120A, 3130G, 3420B, 8220K

## 1. 引 言

由于能源和军事需要, 全球核设施不断增加, 核反应堆废水中氚污染问题日益突出, 且氚又是核聚变能源和军用核技术重要的核燃料, 因此从核反应堆废水中提取氚, 具有重大的环保、能源和军事战略多重意义. 常用的废水提氚方法有水蒸馏法、气相催化交换法、基于疏水催化剂的液相催化交换法、联合电解催化交换法和热循环吸附法等<sup>[1-6]</sup>. 为了提高交换反应的效率, 有必要对氢同位素氘水分子  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的结构和微观反应机理进行研究. 其中非常重要的工作是推导基态  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的解析势能函数, 因为它是  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  分子性质的完全描述, 可以为  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  交换反应的反应截面研究和分子反应动力学研究提供重要的基础数据, 并为催化交换效率研究、传质过程研究和交换反应工艺设计提供一定的理论基础. 目前, 对  $T_2O$  的研究主要集中在  $T_2O$  中提氚的技术和工艺改进上, 例如文献[1-6]讨论了多种提氚方法和工艺改进方法, Nakashio

等<sup>[7]</sup>还研究了气相  $T_2O$  交换反应的效率问题, 而对  $T_2O$  本身微观性质和反应机理的理论研究较少, 只有 Cope 等<sup>[8]</sup>研究了  $T_2O$  的不对称伸缩振动模式, Shu 等<sup>[9]</sup>研究了  $T_2O$  与 CO 和 CO<sub>2</sub> 的反应, Cho 和 Urquidí<sup>[10]</sup>研究了  $T_2O$  的黏性与温度的关系, 吕廷海<sup>[11]</sup>用分子动力学模拟研究了液态  $T_2O$  的振动光谱等.  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  分子的解析势能函数还未见有文献报道.

推导  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  分子势能函数的主要困难是在 Born-Oppenheimer 近似下由于忽略了核的运动效应, 使  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  与  $H_2O(\tilde{X}^1A_1)$  势能函数、力常数、离解能等具有不可区分性. 本项研究提出一种电子能量修正方法, 通过计算  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  与  $H_2O(\tilde{X}^1A_1)$  不同的核运动能量, 修正在 Born-Oppenheimer 近似下计算得到的电子能量, 以获得体现氘同位素质量差异的  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  分子势能值, 并在分子平衡几何参数附近选取若干点进行单点能计算和势能修正, 通过最小二乘法拟合得到  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的二阶力常数. 同时, 通过优化计算确定  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的稳定构型和平衡几何参数, 确定其正确的离解极限(dissociation

\* 国家自然科学基金(批准号: 30676022)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: 8102011wen@sina.com

limits) 和离解能. 利用同位素效应, 计算  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  离解产物之一  $O(A^2\Sigma^+)$  的力常数、离解能和解析势能函数参数. 在以上工作基础上, 利用多体项展式理论和方法, 最后得到  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的解析势能函数, 其等值势能图准确反映了  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的平衡结构特征.

## 2. 理论和计算

### 2.1. $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$ 的稳定构型、平衡几何参数和基态电子状态

为了确定  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的解析势能函数, 必须首先确定其基态的稳定构型、平衡几何参数和基态电子状态. 密度泛函理论方法是通过构造电子密度的泛函来模拟电子相关, 将电子能量分成动能、电子-核吸引能、库仑排斥能以及交换-相关能并进行分别计算的一种效率和精度较高的方法. 其中 B3LYP 方法是将包含梯度修正的 Becke 交换泛函和包含梯度修正的 Lee, Yang 和 Parr 相关泛函联系在一起, 局域相关泛函按常规采用 Vosko, Wilk 和 Nusair (VWN) 局域自旋密度处理, 得到 Becke 三参数的泛函来计算全部电子相关能的一种较好的密度泛函理论方法<sup>[12, 13]</sup>.

本文利用密度泛函的 B3LYP 方法和 Gaussian 03 程序, 选用 6-311++G\*\* 基组, 对  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  分子的结构进行了优化, 结果得到其稳定构型为  $C_{2v}$ , 基态电子状态为  $\tilde{X}^1A_1$ , 平衡键长 O—T 为 0.0962 nm, T—T 为 0.1527 nm, T—O—T 平衡键角为 105.1°.

### 2.2. $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$ 的离解极限和离解能

确定离解极限和离解能是推导  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  解析势能函数的必要条件. 根据原子分子反应静力学原理<sup>[14]</sup>, 由  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  离解产物群表示的分解与直积, 可以确定  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的合理离解极限为

$$T_2O(\tilde{X}^1A_1) \rightarrow \begin{cases} T_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^1D_g), \\ O(A^2\Sigma^+) + T(^2S_g), \\ T(^2S_g) + T(^2S_g) + O(^1D_g), \end{cases} \quad (1)$$

其中第三通道是完全离解通道, 其对应的离解能为完全离解能  $D_e$ . 为了与后续计算  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  力常数的方法保持一致, 这里采用相同的方法基组 B3LYP/6-311++G\*\* 分别计算  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$ ,  $T(^2S_g)$  及  $O(^1D_g)$  的能量, 并同样用核的动能修正了 Born-

Oppenheimer 近似下计算得到的电子能量. 计算所得结果及离解能  $D_e$  列于表 1, 其中  $O(^1D_g)$  的能量为计算基态  $O(^3P_g)$  能量加上文献 [15] 提供的  $O(^3P_g) \rightarrow O(^1D_g)$  的激发能.

表 1  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$ ,  $T(^2S_g)$ ,  $O(^1D_g)$  能量及离解能

$T_2O(\tilde{X}^1A_1)$ / eV	$T(^2S_g)$ / eV	$O(^1D_g)$ / eV	$D_e$ / eV
-2080.2042	-13.6287	-2040.5296	-12.4172

### 2.3. 多体项展式理论及 $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$ 解析势能函数的形式

多体项展式理论<sup>[16]</sup>的优点是表达势能函数的普适性, 即可用单体项、两体项和三体项等表达不同分子的势能函数, 还具有收敛快和解析性的特点. 根据势能函数的多体项展式理论,  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的解析势能函数可用多体项展式表示, 对应本文(1)式的离解极限, 若以基态原子的能量为零点, 则其解析势能函数为

$$V_{T_2O} = V_0^{(1)} + V_{TO}^{(2)}(R_1) + V_{OT}^{(2)}(R_2) + V_{TT}^{(2)}(R_3) + V_{TOT}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (2)$$

式中  $R_i$  为键长;  $V_0^{(1)}$  为 O 原子  $O(^1D_g)$  的激发能;  $V_{TO}^{(2)}(R_1)$ ,  $V_{OT}^{(2)}(R_2)$ ,  $V_{TT}^{(2)}(R_3)$  为两体项, 由于  $C_{2v}$  分子的对称性, 有  $V_{TO}^{(2)}(R_1) = V_{OT}^{(2)}(R_2)$ ;  $V_{TOT}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  为三体项, 通常用一个多项式  $P(R_i)$  和量程函数  $T(R_i)$  的乘积表示<sup>[16]</sup>, 即

$$V_{TOT}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P(R_i)T(R_i). \quad (3)$$

(2)式中的两体项, 即为两原子分子  $T_2(X^1\Sigma_g^+)$  和  $O(A^2\Sigma^+)$  的势能函数, 可用 Murrell-Sorbie 势能函数表示为<sup>[17]</sup>

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

式中  $\rho = R - R_e$ ,  $R$  和  $R_e$  分别为键长和平衡键长,  $a_1, a_2, a_3$  为系数. 显然, 要得到两体项  $T_2(X^1\Sigma_g^+)$  和  $O(A^2\Sigma^+)$  的解析势能函数, 必须求得  $R, R_e, D_e$  和系数  $a_1, a_2, a_3$ .

为了确定(2)式  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  多体项展式形式的解析势能函数, 必须在前面已确定  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  分子的基态、几何构型、离解极限和离解能的基础上, 再进一步确定  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  多体项展式中两体项的所有参数. 同时, 为了确定三体项表达式(3)还必须确定  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的二阶力常数.

## 2.4. $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$ 分子中的同位素效应和 $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$ 中两体项参数计算

现行的分子势能函数没有考虑核运动效应,它仅仅是在 Born-Oppenheimer 近似下的电子本征能量函数,此时近似地把电子运动看作不受核运动的影响.因此在 Born-Oppenheimer 近似下,具有相同电子数和不同核质量的同位素分子势能函数不可区分.实际上,分子核运动是客观存在的,并且会影响电子运动,从而导致其势能函数与现行 Born-Oppenheimer 近似下不同程度的差别.文献[18]提供了同位素分子  $H_2$  与  $T_2$  以及 OH 与 OD 的实测光谱常数,如表 2 所列.表 2 中  $\omega_e$  为谐振频率, $\chi_e$  为非谐振因子, $B_e$  和  $\alpha_e$  分别为刚性和非刚性转动因子.

表 2 同位素分子  $H_2$  和  $T_2$  以及 OH 和 OD 的实测光谱常数<sup>[18]</sup>

分 子	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{nm}$
$H_2(X^1\Sigma_g^+)$	4401.21	121.336	60.853	3.0622	0.07414
$T_2(X^1\Sigma_g^+)$	2546.47	41.230	20.335	0.5887	0.07414
$OH(X^2\Pi_i)$	3737.76	84.881	18.911	0.7242	0.09697
$OD(X^2\Pi_i)$	2720.24	44.055	10.021	0.2757	0.09698

由表 2 可知,同位素分子  $H_2$  与  $T_2$  以及 OH 与 OD 尽管电子数相同,但由于核的质量不同,其光谱性质便有所不同,且同位素效应很明显,所以 Born-Oppenheimer 近似仅为一种有限的近似.现在的问题是如何修正 Born-Oppenheimer 近似下的势能函数,使其进一步接近实际值以体现同位素分子势能函数的差异.现行的势能函数又称分子内势能函数(intramolecular potential energy function),它是键长和键角等内坐标的函数.例如, $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的势能函数可写为

$$V = V(R_{OT}, R_{OT}, \theta_{TOT}),$$

其中  $R_{OT}$  为 O—T 键长,  $\theta_{TOT}$  为 T—O—T 键角.由于内坐标与核运动密切相关,因而与振动能  $E_v$ 、约化

质量  $\mu$  和力常数  $k$  等相关.振动能  $E_v$ 、约化质量  $\mu$  和力常数  $k$  与谐振频率  $\omega$ 、振动量子数  $v$  之间有如下关系<sup>[19]</sup>:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h c \omega, \quad (5)$$

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}.$$

所以,同位素分子的势能函数可以从  $E_v$ 、 $\omega$  和  $\mu$  几个方面考虑进行校正.例如,对  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$ ,可用核的振动、转动和平动能修正 Born-Oppenheimer 近似下的电子能量,以获得体现氢、氡同位素差异的势能值,并求得体现核运动效应的力常数.

我们还可以利用双原子分子的同位素效应,求得  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  中两体项的参数.如果两个同位素分子中的一个的光谱常数右上角标以  $i$ ,由于同位素效应,则两个同位素的分子光谱常数间有以下关系<sup>[19]</sup>:

$$\omega_e^i = \omega_e \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}},$$

$$\omega_e^i \chi_e^i = \frac{\mu}{\mu^i} \omega_e \chi_e, \quad (6)$$

$$B_e^i = \frac{\mu}{\mu^i} B_e,$$

$$\alpha_e^i = \left(\frac{\mu}{\mu^i}\right)^{3/2} \alpha_e,$$

这些关系式可用于同位素分子之间光谱常数的互相推导.由于  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  中两体项  $OT(A^2\Sigma^+)$  的平衡键长、离解能  $D_e$  和 Murrell-Sorbie 函数的系数  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  等参数值目前尚无文献报道,我们可根据(6)式,由文献[18]提供的同一电子状态的  $OH(A^2\Sigma^+)$  光谱常数推导  $OT(A^2\Sigma^+)$  的光谱常数,并根据由光谱常数求离解能的近似公式<sup>[20]</sup>

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e\chi_e} - \frac{\omega_e\chi_e}{4}, \quad (7)$$

可进一步求得  $OH(A^2\Sigma^+)$  和  $OT(A^2\Sigma^+)$  的离解能.计算结果如表 3 所列.

表 3 由  $OH(A^2\Sigma^+)$  光谱常数推导得到  $OT(A^2\Sigma^+)$  的光谱常数

分 子	$\mu/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$
$OH(A^2\Sigma^+)$	0.9480871	3178.86	92.917	17.358	0.7868	0.1012	3.3680
$OT(A^2\Sigma^+)$	2.5376626	1943.03	34.714	6.485	0.1797	0.1012	3.3698

在表 3 光谱数据基础上可计算  $OT(A^2\Sigma^+)$  的二阶、三阶和四阶力常数  $f_2$ 、 $f_3$  和  $f_4$  值,并由这些力常数数值再求得所需的  $a_1$ 、 $a_2$  和  $a_3$  值.具体计算方法可

参见文献[21],本文计算所得结果列于表 4.  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  中另一两体项  $T_2(X^1\Sigma_g^+)$  的平衡几何、离解能和 Murrell-Sorbie 解析势能函数系数,文献[21]

已作详细计算,且与本文的计算值一致,现直接加以引用(表4).这样,表4就列出了确定 $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 中两体项 $T_2(X\tilde{X}_g^+)$ 和 $O(A^2\Sigma^+)$ 解析势能函数所需的所有参数,其解析势能函数因此获得.

表4  $T_2(X\tilde{X}_g^+)$ 和 $O(A^2\Sigma^+)$ 的势能函数的系数、力常数、平衡键长和离解能

	$T_2(X\tilde{X}_g^+)$	$O(A^2\Sigma^+)$
$f_2/10^2 \text{ aJ} \cdot \text{nm}^{-2}$	5.762	5.645
$f_3/10^4 \text{ aJ} \cdot \text{nm}^{-3}$	-3.740	-3.989
$f_4/10^6 \text{ aJ} \cdot \text{nm}^{-4}$	2.346	2.337
$a_1/\text{nm}^{-1}$	39.16	39.71
$a_2/10^2 \text{ nm}^{-2}$	3.882	2.656
$a_3/10^3 \text{ nm}^{-3}$	3.374	1.990
$R_e/\text{nm}$	0.0741	0.1012
$D_e/\text{eV}$	4.729	3.3698
数据来源	文献 [21]	本文

## 2.5. $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 二阶力常数及其计算合理性的讨论

$T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 力常数是获得 $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 解析势能函数的重要参数,其理论计算值和实验值目前尚无文献报道.基于上述讨论的Born-Oppenheimer近似下的局限和 $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 中的核运动效应,本文通过计算 $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 中核的动能,修正Born-Oppenheimer近似下的电子能量,获得修正的分子势能值,并利用势能函数与力常数的关系,即二阶力常数是势能函数对相关内坐标的二阶导数,把修正的一组势能值作为已知条件,用最小二乘法拟合得到了 $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 不同于 $H_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 的力常数.

由于要进行大量的电子能量和核振动、转动、平动能量计算,因而较为费时,我们经过比较后选用计算效率和计算精度均较高的密度泛函方法B3LYP

和6-311++G\*\*基组.在 $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 平衡键长和平衡键角两边小范围选取不少于50个点,构成50组内坐标,并使这50个计算点尽量处于谐性振动范围,以提高力常数拟合的精度.然后逐一进行单点能和核动能计算,并逐一用核动能修正电子能量获得势能修正值,通过最小二乘法拟合,获得了 $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 分子体现氢、氘同位素差异的6个二阶力常数 $f_{R_1R_1}$ ,  $f_{R_2R_2}$ ,  $f_{\theta\theta}$ ,  $f_{R_1R_2}$ ,  $f_{R_1\theta}$ ,  $f_{R_2\theta}$ .计算所得结果列于表5.

表5  $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 分子二阶力常数的计算值(单位为a.u.)

$f_{R_1R_1}$	$f_{R_2R_2}$	$f_{\theta\theta}$	$f_{R_1R_2}$	$f_{R_1\theta}$	$f_{R_2\theta}$
0.51201		0.14819	-0.00331		0.02963

鉴于目前 $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 的力常数无文献参考值,下面用其他方法对本文计算的力常数进行验证.假定 $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 处于文献[22]的价力场中振动,则其正则振动频率可用文献[22]推导的下列公式计算:

$$4\pi^2\nu_3^2 = \left(1 + \frac{2m_T}{m_O} \sin^2 \frac{\theta}{2}\right) \frac{f_{R_1R_2}}{m_T}, \quad (8)$$

$$4\pi^2(\nu_1^2 + \nu_2^2) = \left(1 + \frac{2m_T}{m_O} \cos^2 \frac{\theta}{2}\right) \frac{f_{R_1R_2}}{m_T} + \frac{2}{m_T} \left(1 + \frac{2m_T}{m_O} \sin^2 \frac{\theta}{2}\right) f_{\theta\theta}, \quad (9)$$

$$16\pi^4\nu_1^2\nu_2^2 = 2 \left(1 + \frac{2m_T}{m_O}\right) \frac{f_{R_1R_1}f_{\theta\theta}}{m_T^2}, \quad (10)$$

式中 $\nu_1$ ,  $\nu_2$ 和 $\nu_3$ 为 $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 振动频率, $m_O$ 和 $m_T$ 分别为中心原子O和两侧原子T的质量, $\theta$ 为平衡键角.由此计算得到 $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 的正则振动频率和力常数见表6,其中 $H_2O$ 和 $D_2O$ 的相应值引自文献[22].通过与 $H_2O$ 和 $D_2O$ 的值比较,考虑到同位素H,D,T的质量差异,可见由 $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 力常数推导的值是合理的.

表6  $H_2(X\tilde{X}^1A_1)$ ,  $D_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 和 $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 的力常数和正则振动频率

分子	$f_{R_1R_1}/\text{a.u.}$	$f_{\theta\theta}/\text{a.u.}$	$\omega_1/\text{cm}^{-1}$	$\omega_2/\text{cm}^{-1}$	$\omega_3/\text{cm}^{-1}$	数据来源
$H_2O$	0.49842	0.14647	3652	1595	3756	文献 [22]
$D_2O$	0.50998	0.14859	2666	1179	2784	文献 [22]
$T_2O$	0.51201	0.14819	2267	971.9	2356	本文

我们还可进一步计算 $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 的零点能来进行比较.零点能可由下列振动光谱项的计算得到<sup>[22]</sup>

$$G(v_1, v_2, v_3) = \frac{E(v_1, v_2, v_3)}{hc} = \omega_1 \left(v_1 + \frac{1}{2}\right) + \omega_2 \left(v_2 + \frac{1}{2}\right) + \omega_3 \left(v_3 + \frac{1}{2}\right), \quad (11)$$

式中 $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ 为振动频率, $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ 为振动量子数. $T_2(X\tilde{X}^1A_1)$ 的零点能为 $G(0, 0, 0) = 2267/2 + 971.9/2 + 2356/2 = 2797.45 \text{ cm}^{-1} = 33.47 \text{ kJ/mol}$ .文献

[23] 中已计算  $H_2O$ ,  $HDO$  和  $D_2O$  的零点能, 分别为 55.44, 48.24 和 40.54 kJ/mol, 同样考虑到同位素 H, D, T 的质量差异. 通过比较可见, 此处由本文计算的  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  二阶力常数出发, 对零点能计算得到的值也是合理的. 由此可知, 本文计算的  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  二阶力常数是合理的.

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$ 的解析势能函数

在上述工作基础上, 可以确定  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的具体解析势能函数(2)(3)式. 为便于考虑对称(3)式通常用对称内坐标  $S_i$  表示. 选用  $C_{2v}$  构型的转换矩阵<sup>[24]</sup>, 以  $R_{1e} = R_{2e} = 0.0962$  nm,  $R_{3e} = 0.1527$  nm 为参考坐标原点, 则内坐标向对称内坐标的转换如下:

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}, \quad (12)$$

式中  $\rho_i = R_i - R_{ie}$  ( $i = 1, 2, 3$ ),  $R_i$  和  $R_{ie}$  为键长和平衡键长.(3)式中的  $P$  和  $T$  可写为对称内坐标  $S_i$  的函数<sup>[24]</sup>, 即

$$P(S_i) = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3 + C_5 S_1 S_3 + C_6 S_1^2 + C_7 S_3^2, \quad (13)$$

$$T = [1 - \tanh(\gamma_1 S_1/2)][1 - \tanh(\gamma_3 S_3/2)]. \quad (14)$$

由(12)式可见,  $S_2$  对  $R_1$  与  $R_2$  的交换是反对称的, 但实际上由于  $C_{2v}$  对称性,  $R_1$  与  $R_2$  交换并不影响分子的势能值, 因此势能函数表达式中只能使用含偶次方的  $S_2$  项.(13)式中有 7 个线性系数  $C_1 - C_7$ , 可由前面已得到的  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  平衡键长、键角、离解能和二阶力常数构成的 7 个已知条件得到 7 个线性方程组求解得出, 而(14)式中的两个非线性系数  $\gamma_1, \gamma_3$  则可通过对势能表面进行非线性优化确定. 具体的计算结果如下:  $C_1 = 6.1786$ ,  $C_2 = 14.0227$ ,  $C_3 = 0.2727$ ,  $C_4 = -20.8494$ ,  $C_5 = -15.5504$ ,  $C_6 = 5.0109$ ,  $C_7 = 7.4895$ ,  $\gamma_1 = 1.15$ ,  $\gamma_3 = 0.85$ .

通过以上工作,  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的解析势能函数((2)式)最终得以确定.

#### 3.2. $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$ 的等值势能图及讨论

对应  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  解析势能函数的等值势能图如

图 1—图 3 所示. 图 1 是固定平衡键角  $T-O-T$  为  $105.1^\circ$  时, 两个对称的  $O-T$  键伸缩振动的等值势能图. 从图 1 可见, 在  $R_{TO} = R_{OT} = 0.0962$  nm 处有一势阱, 其值约为  $-12.4$  eV, 这与基态  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的平衡结构及离解能数值是一致的. 在  $T+OT \rightarrow T_2O$  的反应途径中不存在鞍点, 表明反应是无阈能的放热反应, 能够生成稳定的  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  分子.

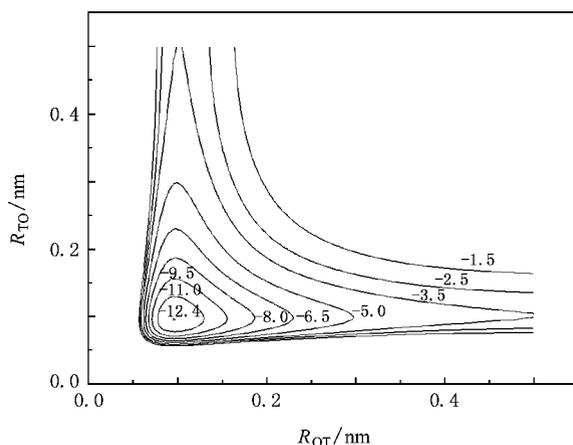


图 1  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  伸缩振动等值势能图 图中数值单位为 eV

图 2 是固定  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的  $T-T$  键在  $x$  轴上, 并以其平衡键长  $0.1527$  nm 的中心为坐标原点, 使  $O$  原子绕  $T-T$  键旋转的等值势能图. 从图 2 可见, 在  $O$  原子垂直距离  $T-T$  键中心约  $0.058$  nm 处, 出现  $-12.4$  eV 的势阱, 这与  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的平衡结构特征是相符的, 即  $T-O$  和  $O-T$  键长均为  $0.0962$  nm,  $T-O-T$  键角为  $105.1^\circ$ ,  $O$  原子到  $T-T$  中心距离为  $0.0585$  nm. 从图 2 中可见, 在  $O+T_2 \rightarrow T_2O$  的反应途径中也不存在鞍点, 说明反应是易于进行的.

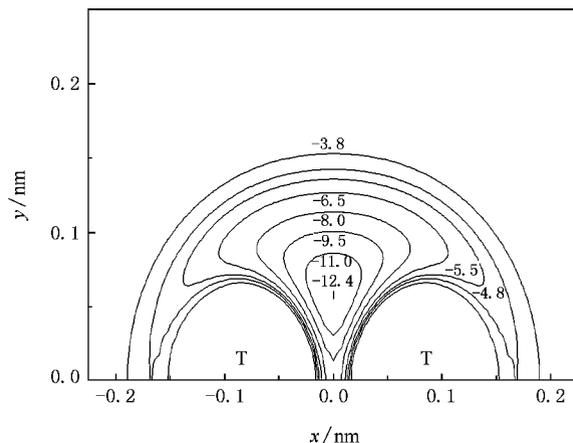


图 2  $O$  绕  $T-T$  旋转的等值势能图 图中数值单位为 eV

无阈能反应. O 原子无论从扇形的哪个方向接近 T—T 键, 最终都无需克服任何势垒逐步移动到 T—T 键中心垂直线方向, 最后在距离 T—T 键 0.0585 nm 处形成稳定  $C_{2v}$  构型的  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  分子. 由图 2 可知, T—T 键两端近距离处有很高的势垒, O 原子很难在 T—T 键两端接近它形成 T—T—O 线性构型的分子. O 原子有从 T—T 键一侧的平衡位置向另一侧平衡位置迁移的可能, 但在迁移过程中需克服约 7.6 eV 的势垒.

图 3 是固定  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的 T—O 键在  $x$  轴上, 且选择平衡键长 0.0962 nm 的中心为坐标原点, 使 T 原子绕 T—O 键旋转的等值势能图. 从图 3 可见, 约在 (0.72, 0.93) 处有一个 -12.4 eV 的极小点, 此处距 O 原子约 0.0962 nm, 与另一 T 原子形成的夹角约

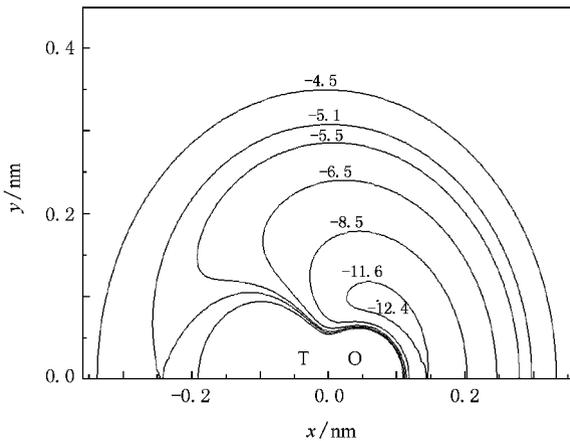


图 3 T 原子绕 T—O 旋转的等值势能图 图中数值单位为 eV

为  $105.1^\circ$ , 这与  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的平衡结构和平衡离解能是完全相符的. 图 3 再现了 T 原子绕 T—O 键中心点进行  $360^\circ$  (图 3 只画出对称的  $180^\circ$ ) 旋转的势能变化, 比图 1 更全面反映了  $T + OT \rightarrow T_2O$  反应通道的特点. 当 T 原子从 T—O 键一侧的平衡位置经 O 原子一端向另一侧平衡位置移动时, 仅需克服较低的势垒, 约为 0.7 eV, 若经 T 原子一端向另一侧平衡位置移动时, 则需克服较高的势垒, 约为 7.3 eV. 当 T 原子从远处无论哪个方向自由接近 T—O 时, 都可以不需要克服势垒而进入 -12.4 eV 的势阱, 形成稳定的  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  分子.

## 4. 结 论

在优化  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  基态稳定构型和平衡几何基础上, 确定了  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  正确的离解极限和离解能. 应用同位素效应, 计算获得了  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  离解产物之一的激发态  $OT(A^2\Sigma^+)$  势能函数表达式的系数. 通过计算核的振动、转动、平动能来修正 Born-Oppenheimer 近似下的电子能量, 获得了体现氢氘同位素质量差异的  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  分子势能值和二阶力常数. 在此基础上, 应用多体项展式理论得到了  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的多体项展式解析势能函数, 其等值势能图正确反映了  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的平衡结构特征以及  $T + OT \rightarrow T_2O$  和  $O + T_2 \rightarrow T_2O$  的反应特点, 为进一步研究  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  的碰撞等微观反应机理提供了条件.

- [1] Luo Y M, Sun Y 2003 *At. Ener. Sci. Techn.* **37** 36 (in Chinese) [罗阳明、孙 颖 2003 原子能科学技术 **37** 36]
- [2] Dan G P, Zeng J H, Ma J G, Wang L X 1999 *Chem. Res. Appl.* **11** 366 (in Chinese) [但贵萍、曾俊辉、马俊格、王兰新 1999 化学研究与应用 **11** 366]
- [3] Qian X J, Luo D L, Huang G Q, Xiong Y F, Lei Q H 2007 *J. Nucl. Radiochem.* **29** 65 (in Chinese) [钱晓静、罗德礼、黄国强、熊义富、雷强华 2007 核化学与放射化学 **29** 65]
- [4] Ducret D, Laquerbe C 2002 *Fusion Sci. Technol.* **41** 1092
- [5] Ducret D, Ballanger A, Steimetz J, Laquerbe C, Baudouin O, Sere Peyrigain P 2001 *Fusion Eng. Des.* **58**—59 417
- [6] Sugiyama T, Asakura Y, Uda T, Shiozaki T, Enokida Y, Yamamoto I 2006 *Fusion Eng. Des.* **81** 833
- [7] Nakashio N, Yamaguchi J, Kobayashi R, Nishikawa M 2001 *Fusion Sci. Technol.* **39** 189
- [8] Cope S D, Russell D K, Fry H A, Jones L H, Barefield J E 1986 *J. Mol. Spectr.* **120** 311
- [9] Shu W M, O' hira S, Suzuki T, Nishi M F 2004 *Fusion Eng. Des.* **70** 123
- [10] Cho C H, Urquidi J 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 10171
- [11] Lü T H 1997 *J. Nucl. Radiochem.* **19**(2) 6 (in Chinese) [吕廷海 1997 核化学与放射化学 **19**(2) 6]
- [12] 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]
- [13] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese) [阎世英 2006 物理学报 **55** 3408]
- [14] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Beijing: Science Press) pp3, 30—46 (in Chinese) [朱正和 1996 原子分子反应静力学 (北京: 科学出版社) 第 3, 30—46 页]

- [ 15 ] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels ( I )* ( Washington : The Superintendent of Documents , U. S. Government Printing Office ) p45
- [ 16 ] Zhu Z H , Yu H G 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* ( Beijing : Science Press ) p130 ( in Chinese ) [ 朱正和、俞华根 1997 分子结构与分子势能函数( 北京 : 科学出版社 第 130 页 ]
- [ 17 ] Li Q , Liu X Y 2001 *Chin. Phys.* **10** 501
- [ 18 ] Huber K P , Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure ( IV )* ( New York : Van Nostrand Reinhold Company ) pp250 , 270 , 508 , 514
- [ 19 ] Herzberg G 1950 *Molecular Spectra and Molecular Structure ( I )* ( New York : Van Nostrand Reinhold Company ) pp75 , 141
- [ 20 ] He F C , Zhu Z H 1979 *Structural Chemistry* ( Beijing : People 's Education Press ) p413 ( in Chinese ) [ 何福城、朱正和 1979 结构化学( 北京 : 人民教育出版社 ) 第 413 页 ]
- [ 21 ] Zhang L , Zhong Z K , Zhu Z Y , Sun Y , Zhu Z H 2003 *Chin. J. Chem. Phys.* **16** 455 ( in Chinese ) [ 张莉、钟正坤、朱志艳、孙颖、朱正和 2003 化学物理学报 **16** 455 ]
- [ 22 ] Herzberg G 1950 *Molecular Spectra and Molecular Structure ( II )* ( New York : Van Nostrand Reinhold Company ) pp161 , 169 , 170
- [ 23 ] Eisenberg D , Kauzmann W 1969 *The Structure and Properties of Water* ( London : Oxford University Press ) p170
- [ 24 ] Meng D Q , Jiang G , Liu X Y , Luo D L , Zhang W X , Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1268 ( in Chinese ) [ 蒙大桥、蒋刚、刘晓亚、罗德礼、张万箱、朱正和 2001 物理学报 **50** 1268 ]

## Analytical potential energy function for tritium water molecule $T_2O(\tilde{X}^1A_1)^*$

Luo Wen-Lang<sup>1,2)</sup> Ruan Wen<sup>1,3)</sup> Zhang Li<sup>1)</sup> Xie An-Dong<sup>3)</sup> Zhu Zheng-He<sup>1)†</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China )*

<sup>2</sup> *College of Information Science , Jinggangshan University , Ji'an 343009 , China )*

<sup>3</sup> *College of Mathematics and Physics , Jinggangshan University , Ji'an 343009 , China )*

( Received 15 October 2007 ; revised manuscript received 26 March 2008 )

### Abstract

The greatest difficulty in deriving the analytical potential energy function of  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  lies in its identity with that of  $H_2O(\tilde{X}^1A_1)$  under the Born-Oppenheimer approximation. However , molecular potential energy function is actually a function of internal coordinates , such as bond length and bond angle which correlate with vibration energy , hence with vibration frequency , force constants and isotopic mass. Based on these relations , by using nuclear vibration , rotation , and translation energies to correct electronic energies , the force constants of  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  can be obtained , which represent the difference in masses of isotopes H and T. The calculations are reasonably consistent with reference values. After determining the dissociation limits and dissociation energy and all parameters of two-body terms of  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  , the analytical potential energy function has finally been derived by using many-body expansion theory with due consideration of the isotopic effect. The potential energy contours correctly show the equilibrium structure of  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  and the characteristics of the reactions  $T + OT \rightarrow T_2O$  and  $O + T_2 \rightarrow T_2O$ . The results lay a sound basis for further researches on reactive collisions.

**Keywords :**  $T_2O(\tilde{X}^1A_1)$  , isotopic effect , analytic potential energy function

**PACC :** 3120A , 3130G , 3420B , 8220K

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10676022 ).

† Corresponding author. E-mail : 8102011wen@sina.com