

# BeH<sub>2</sub>( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ )与 H<sub>2</sub>S( $\tilde{X}^1A_1$ )分子的结构 与解析势能函数\*

令狐荣锋<sup>1)†</sup> 李 劲<sup>1)‡</sup> 吕 兵<sup>1)‡</sup> 徐 梅<sup>2)</sup> 杨向东<sup>1)†</sup>

1) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) 贵州师范大学理学院, 贵阳 550001)

3) 海南大学材料与化工学院, 海口 570228)

(2008 年 3 月 18 日收到, 2008 年 4 月 24 日收到修改稿)

运用单双取代二次组态相关(QCISD)方法,在 6-311++G(3df,3pd)基组水平上,对 BeH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 分子的结构进行了优化计算,得到基态 BeH<sub>2</sub> 分子的稳定结构为 D<sub>∞h</sub> 构型,电子态为  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ ,平衡核间距 R<sub>BeH</sub> = 0.13268 nm, R<sub>H-H</sub> = 0.26536 nm,键角 ∠HBeH = 180.0°, 离解能 D<sub>e</sub> = 6.283383 eV 和基态振动频率 ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub>; 同样方法得到了基态 H<sub>2</sub>S 分子的稳定结构为 C<sub>2v</sub> 构型,电子态为  $\tilde{X}^1A_1$ ,得到了平衡核间距 R<sub>HS</sub> = 0.13357 nm, R<sub>H-H</sub> = 0.193155 nm,键角 ∠HSH = 92.6166°, 离解能 D<sub>e</sub> = 11.45901 eV 和基态振动频率 ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub>; 用多体项展式理论推导了基态 BeH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 分子的解析势能函数,其等值势能图准确再现了基态 BeH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 分子的结构特征及其势阱深度与位置.

关键词: BeH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Murrell-Sorbie 函数, 多体项展式理论, 解析势能函数

PACC: 3120, 3130, 3520D, 3520G

## 1. 引 言

分子势能函数是物理化学的重要研究课题之一,特别是解析势能面在解释分子现象,如光谱性质,分子结构等方面起着重要的作用.在分子反应动力学、原子分子碰撞及分子反应过渡态的应用中,势能面能很好地反映出分子体系的特性,但如何将这些信息转化为解析函数的表现形式仍是一项重要工作.量子力学从头计算不仅可研究原子分子结构,而且能进一步提供微观反应动力学和宏观热力学函数等基础数据,在计算小分子及轻原子分子时,能较好地与实验结果相符,而且常常用于补充和完善用实验研究无法得到的数据.

BeH<sub>2</sub> 分子常作为测试新方法的目标分子,也是研究激光 X 射线靶的壳层材料体系的结构与性质的基础<sup>[1]</sup>; H<sub>2</sub>S 是研究分子振转高激发态的典型范例之一,其振转光谱的弱吸收谱对研究大气层有着

重要的意义, H<sub>2</sub>S 分子结构和势能面还有助于理解硫化学,特别是有助于理解 SH<sub>n</sub> 的反应机理和反应产物<sup>[2]</sup>. BeH<sub>2</sub> 分子核外电子数较少,能够较准确地进行量子力学从头计算,因而近年来 BeH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 分子引起了人们的广泛关注<sup>[3-5]</sup>.

势能函数多体项展式理论<sup>[6]</sup>是一个研究分子结构和多原子分子解析势能函数很好的方法之一,该方法得到了广泛的应用<sup>[7-13]</sup>. 本文采用 Gaussian03 程序,运用单双取代二次组态相关(QCISD)方法,在 6-311++G(3df,3pd)基组水平上对 BeH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 分子结构和性质进行了理论计算,利用多体项展式理论方法推导出了 BeH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 分子基态的全空间解析势能函数,在此基础上画出了等值势能伸缩图、等值势能旋转图以及三维势能面立体图,进一步清晰地再现了 BeH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 基态分子的结构.这对于了解 BeH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 分子的性质、结构以及进行光谱分析具有重要意义.

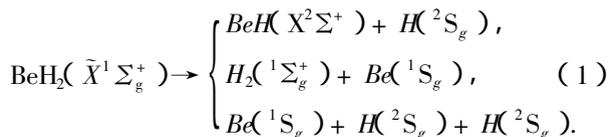
\* 国家自然科学基金(批准号:10574096),高等学校博士点专项科研基金(批准号:20050610010),贵州省教育厅自然科学重点项目(批准号:2005105),贵州省优秀科技教育人才省长基金(批准号:黔省专合字(2006)113号)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: linghu@gznu.edu.cn

## 2. 基态 BeH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 分子的结构和离解极限

### 2.1. 基态 BeH<sub>2</sub>( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ ) 分子的电子状态与离解极限

当 H 原子为基态  $^2S_g$ , BeH 分子为基态  $X^2\Sigma^+$ , 而  $^2S_g$  可分解为  $D_{\infty h}$  不可约表示为  $^2S_g \rightarrow ^2\Sigma_g^+$ , H 原子和 BeH 分子形成 BeH<sub>2</sub> 分子时, 其对称性会进一步降低, 根据原子分子反应静力学原理<sup>[14]</sup>, 基态的 H( $^2S_g$ ) 原子和基态的 BeH( $X^2\Sigma^+$ ) 分子分解为  $D_{\infty h}$  不可约表示的直积, 并约化分解为  $^2\Sigma_g^+ \times ^2\Sigma_g^+ = ^1^3\Sigma_g^+$ , 可以得到基态 BeH<sub>2</sub> 分子的  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$  态; 当 Be 原子为基态  $^1S_g$ , 可分解为  $D_{\infty h}$  不可约表示为  $^1S_g \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ , H<sub>2</sub> 分子的基态为  $^1\Sigma_g^+$ , 也同样可以得到基态 BeH<sub>2</sub> 分子的  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$  态. 同理两个基态 H( $^2S_g$ ) 原子和基态 Be( $^1S_g$ ) 原子生成 BeH<sub>2</sub>( $D_{\infty h}$ ) 分子时的电子组态也包含  $^1\Sigma_g^+$  项. 根据微观可逆性原理<sup>[14]</sup>, 基态 BeH<sub>2</sub>( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ ) 分子可能的离解极限为



### 2.2. 基态 H<sub>2</sub>S( $\tilde{X}^1A_1$ ) 分子的电子状态与离解极限

当 H 原子为基态  $^2S_g$ , SH 分子为基态  $X^2\Pi_g$  时,  $^2S_g$  可分解为  $C_{2v}$  不可约表示为  $^2S_g \rightarrow ^2A_1$ ,  $^2\Pi_g$  分解为  $C_{2v}$  群的不可约表示为  $^2\Pi_g \rightarrow B_1 + B_2$ ,  $A_2 + B_2$ ,  $A_2 + B_1$ , 两者不可约表示的直积, 并约化分解得不到单重态  $^1A_1$ , 但当 H 处于激发态  $^2P_u$  时, SH 分子为基态  $X^2\Pi_g$  时,  $^2P_u$  可分解为  $C_{2v}$  不可约表示为  $^2P_u \rightarrow ^2A_1 + ^2B_1 + ^2B_2$ , 与  $^2\Pi_g$  分解为  $C_{2v}$  群的不可约表示都能得到单重态  $^1A_1$ , 即

$$\begin{aligned} ^2\Pi_g \otimes ^2P_u &= (^2B_1 + ^2B_2) \otimes (^2A_1 + ^2B_1 + ^2B_2) \\ &= ^1^3B_1 + ^1^3A_1 + ^1^3A_2 + ^1^3B_2 \\ &\quad + ^1^3A_2 + ^1^3A_1. \end{aligned} \quad (2)$$

同理当 S 处于激发态  $^1D_g$ , H<sub>2</sub> 处于基态  $X^1\Sigma_g^+$  时, 可以得到单重态  $^1A_1$ , 因为  $^1D_g$  分解为  $C_{2v}$  不可约表示为  $^1D_g \rightarrow (^2^1A_1 + ^1A_2 + ^1B_1 + ^1B_2)$ , 而  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow$

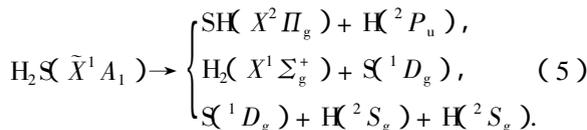
$^1A_1$ , 所以可以得到单重态  $^1A_1$ , 即

$$\begin{aligned} ^1\Sigma_g^+ \otimes ^1D_g &= ^1A_1 \otimes (^2^1A_1 + ^1A_2 + ^1B_1 + ^1B_2) \\ &= ^2^1A_1 + ^1A_2 + ^1B_1 + ^1B_2. \end{aligned} \quad (3)$$

当两个基态 H( $^2S_g$ ) 和激发态 S( $^1D_g$ ) 生成 H<sub>2</sub>S ( $C_{2v}$ ) 分子时, 有

$$\begin{aligned} ^1\Sigma_g^+ \otimes ^1D_g &= ^1A_1 \otimes (^2^1A_1 + ^1A_2 + ^1B_1 + ^1B_2) \\ &= ^2^1A_1 + ^1A_2 + ^1B_1 + ^1B_2, \end{aligned} \quad (4)$$

可以得到单重态  $^1A_1$ . 根据微观可逆性原理<sup>[14]</sup>, 基态 H<sub>2</sub>S( $\tilde{X}^1A_1$ ) 分子可能的离解极限有以下三个可能通道:



## 3. 理论计算

### 3.1. BeH, SH 和 H<sub>2</sub> 分子的几何结构与势能函数

采用多种方法和基组对基态 BeH, SH 和 H<sub>2</sub> 分子的几何结构进行了优化计算. 结合实验数据, 选择 QCISD/6-311++G(3df,3pd) 对 BeH, SH 和 H<sub>2</sub> 分子进行单点能扫描, 对应于不同核间距的势能值拟合为如下形式的标准势能函数 Murrell-Sorbie(M-S) 势能函数<sup>[6]</sup>:

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho) \quad (6)$$

式中  $\rho = R - R_e$ ,  $R$  为核间距,  $R_e$  为平衡核间距,  $D_e$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  为拟合参数, BeH, SH 和 H<sub>2</sub> 分子的势能函数参数列入表 1 中, 对于离解能  $D_e$  和平衡核间距  $R_e$ . 表 1 中列出了本文计算值和文献<sup>[15]</sup> 的实验值.

表 1 基态 BeH, SH 和 H<sub>2</sub> 分子的结构和势能函数

参 数	BeH	SH	H <sub>2</sub>
$D_e/\text{eV}$ (本文)	2.119	3.706	4.705
$D_e/\text{eV}$ <sup>[15]</sup>	2.161	3.716	4.747
$R_e/\text{nm}$ (本文)	0.1347	0.134	0.0742
$R_e/\text{nm}$ <sup>[15]</sup>	0.1343	0.1341	0.0741
$a_1/\text{nm}^{-1}$	14.13	18.948	47.484
$a_2/\text{nm}^{-2}$	-259.651	-212.873	515.286
$a_3/\text{nm}^{-3}$	826.79	473.56	4894.84

从表 1 可以看出, 采用该方法和基组计算的平

平衡键长和离解能与实验值非常接近,图 1,图 2 给出了  $\text{BeH}$ ,  $\text{SH}$  和  $\text{H}_2$  分子的基态势能曲线,其中实线为拟合得到的结果,“○”为单点能扫描结果.由拟合图可见,拟合出的势能曲线与单点能扫描结果也重合得很好,这说明拟合出的 M-S 势能函数确实正确表达了基态  $\text{BeH}$ ,  $\text{SH}$  和  $\text{H}_2$  分子的势能函数.

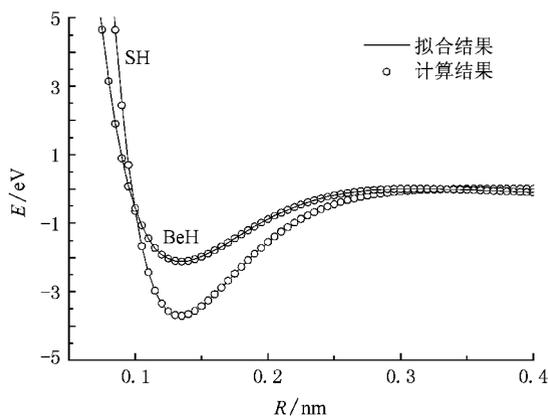


图 1 基态  $\text{BeH}$ ,  $\text{SH}$  分子的势能曲线

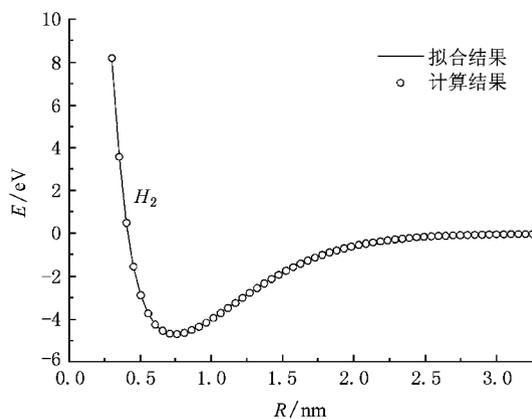


图 2 基态  $\text{H}_2$  分子的势能曲线

间距  $R_{\text{BeH}}$ ,  $R_{\text{HH}}$ , 键角  $\angle\text{HBeH}$ , 离解能  $D_e$  和基态振动频率  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ ; 同样方法得到了  $\text{H}_2\text{S}$  分子的稳定结构为  $C_{2v}$  构型, 电子态为  $\tilde{X}^1A_1$ , 得到了平衡核间距  $R_{\text{SH}}, R_{\text{HH}}$ , 键角  $\angle\text{HSH}$ , 离解能  $D_e$  和基态振动频率  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ , 结果见表 2 和表 3. 图 3, 图 4 为  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  分子结构示意图.



图 3  $\text{BeH}_2$  分子结构示意图

### 3.2. 基态 $\text{BeH}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 分子的结构优化及其性质

运用多种方法和基组,对基态  $\text{BeH}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  分子的结构进行了优化计算,得到基态  $\text{BeH}_2$  分子的稳定结构为  $D_{\infty h}$  构型,电子态为  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ , 得到了平衡核

表 2 基态  $\text{BeH}_2$  分子的优化结果

方法	基组	$R_{\text{BeH}}/\text{nm}$	$R_{\text{HH}}/\text{nm}$	$\angle\text{HBeH}(\text{°})$	$E/\text{a. u.}$	
QCISD	6-311 + + $\text{G}(\text{3df}, \text{3pd})$	0.13268	0.13264 <sup>[16]</sup>	0.2663	180.0	-15.8479
QCISD	6-31 + + $\text{G}(\text{3d}, \text{3p})$	0.1331	0.2661	180.0	-15.8418	
CCSD	6-311 + + $\text{G}(\text{3df}, \text{3pd})$	0.1332	0.2663	180.0	-15.8479	
CCSD	6-31 + + $\text{G}(\text{D}, \text{P})$	0.1328	0.2655	180.0	-15.8313	
B3LYP	6-311 + + $\text{G}(\text{3df}, \text{3pd})$	0.1325	0.2661	180.0	-15.9237	
B3LYP	6-31 + + $\text{G}(\text{d}, \text{p})$	0.13202	0.26404	180.0	-15.9201	

表 3 基态  $\text{H}_2\text{S}$  分子的优化结果

方法	基组	$R_{\text{SH}}/\text{nm}$	$R_{\text{HH}}/\text{nm}$	$\angle\text{HSH}(\text{°})$	$E/\text{a. u.}$	
QCISD	6-311 + + $\text{G}(\text{3df}, \text{3pd})$	0.13357	0.13356 <sup>[17]</sup>	0.19316	92.6166	-398.9236
QCISD	6-31 + + $\text{G}(\text{d}, \text{p})$	0.13375	0.19266	92.1479	-398.8696	
CCSD	6-311 + + $\text{G}(\text{3df}, \text{3pd})$	0.13355	0.19315	92.6218	-398.9235	
CCSD	6-31 + + $\text{G}(\text{d}, \text{p})$	0.13374	0.19265	92.1518	-398.8695	
B3LYP	6-311 + + $\text{G}(\text{3df}, \text{3pd})$	0.13416	0.19389	92.5369	-399.4298	
B3LYP	6-31 + + $\text{G}(\text{d}, \text{p})$	0.13431	0.19401	92.481	-399.4024	



图 4 H<sub>2</sub>S 分子结构示意图

结合文献值,选取了 QCISD/6-311 + + G(3df, 3pd) 进行进一步的计算,所得结果见表 4.

### 3.3. 基态 BeH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 分子的多体项展式势能函数

BeH<sub>2</sub> 基态分子是线形分子,设基态原子的能量为零,则满足(1)式离解极限的多体项展式法的势能

表 4 基态 BeH<sub>2</sub>( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ ) 与 H<sub>2</sub>S( $\tilde{X}^1A_1$ ) 分子的结构参数及力常数

BeH <sub>2</sub> ( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ )	H <sub>2</sub> S( $\tilde{X}^1A_1$ )
键长/nm $R_{\text{BeH}} = R_{\text{HBe}} = 0.13268$ $R_{\text{HH}} = 0.26536$	$R_{\text{HS}} = R_{\text{SH}} = 0.13357$ $R_{\text{HH}} = 0.193155$
键角(°) $\angle\text{HBeH} = 180.00$	$\angle\text{HSH} = 92.6166$
离解能/eV 6.283383	9.16621
力常数 <sup>a)</sup> $f_{11} = f_{22} = 0.15859$ $f_{12} = 0.00058$ $f_{aa} = 0.05355$	$f_{11} = f_{22} = 0.28103$ $f_{12} = -0.00096$ $f_{1a} = f_{2a} = 0.00096$ , $f_{aa} = 0.1774$
振动频率/cm <sup>-1</sup> $\nu_1 = \nu_2 = 720.7870$ , $\nu_3 = 2040.3801$	$\nu_1 = 1225.5246$ , $\nu_2 = 2749.0494$ , $\nu_3 = 2763.5073$

a) 力常数的单位为原子单位.

函数为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{BeH}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{BeH}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{HH}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{BeH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3). \quad (7)$$

选择  $D_{\infty h}$  为参考结构,其中  $R_1^0 = 0.26536$  nm,  $R_2^0 = R_3^0 = 0.13268$  nm, 内坐标  $\rho_i = R_i - R_i^0$  可按下式变换为优化内坐标:

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{1/2} & \sqrt{1/2} \\ 0 & \sqrt{1/2} & -\sqrt{1/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}. \quad (8)$$

表 5 基态 BeH<sub>2</sub>( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ ) 分子的解析势能函数中的三体项参数

$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$\gamma_1$	$\gamma_3$
22.23482	23.03006	-1.869287	-15.539230	-6.376667	0.60	1.0

对于 H<sub>2</sub>S 分子,设基态原子的能量为零,则满足(5)式离解极限的多体项展式法的势能函数为

$$V(R_1 + R_2 + R_3) = V_S^{(1)} + V_{\text{SH}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{SH}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{HH}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{H}_2\text{S}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (12)$$

式中  $V_S^{(1)}$  为 S 处于激发态( $^1D_g$ )时相对于基态( $^3P_g$ )时的能量,为 1.46 eV,  $V_{\text{SH}}^{(2)}(R_1)$ ,  $V_{\text{SH}}^{(2)}(R_2)$ ,  $V_{\text{SH}}^{(2)}(R_3)$  均为两体项的势能函数,采用 M-S 势能函数来表达.根据势能面的结构特征,选择  $C_{2v}$  为参考结构,其中  $R_1^0 = R_2^0 = 0.13357$  nm,  $R_3^0 = 0.193155$  nm,

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

$$V_{\text{BeH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P \cdot T, \quad (9)$$

其中  $P$  为多项式,  $T$  为量程函数,分别表示为

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2 + C_4 S_3^2 + C_5 S_1 S_2 \quad (10)$$

$$T = [1 - \tanh(\gamma_1 S_1/2)][1 - \tanh(\gamma_2 S_2/2)], \quad (11)$$

式中有 5 个线性系数( $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$ )和两个非线性系数( $\gamma_1, \gamma_2$ ),对势能表面进行非线性优化和使用表 3 中的数据,可以确定出两个非线性系数和 5 个线性系数,其结果列于表 5 中.

内坐标  $\rho_i = R_i - R_i^0$  可按式变换为优化内坐标:

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{1/2} & \sqrt{1/2} & 0 \\ \sqrt{1/2} & -\sqrt{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}, \quad (13)$$

显然在平衡构型,有  $S_1 = S_2 = S_3 = 0$  (12)式中,  $V_{\text{H}_2\text{S}}^{(3)}$

( $R_1, R_2, R_3$ ) 为三体项,其形式为

$$V_{\text{H}_2\text{S}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P \cdot T, \quad (14)$$

式中  $P$  为多项式,  $T$  为量程函数,分别表示为

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3 + C_5 S_1 S_3 + C_6 S_1^2 + C_7 S_3^2, \quad (15)$$

$$T = [1 - \tan(\gamma_1 S_1/2)][1 - \tan(\gamma_3 S_3/2)] \quad (16)$$

优化内坐标中的  $S_2$  对  $R_1$  和  $R_2$  的交换是反对称的, 但  $R_1$  和  $R_2$  交换后的分子结构是等同的, 为了满足这一物理意义上的要求,  $S_2$  只能含偶次项, (15) 式中有 7 个线性系数 ( $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6,$

表 6 基态  $\text{H}_2\text{S}(\tilde{X}^1A_1)$  分子的解析势能函数中的三体项参数

$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$\gamma_1$	$\gamma_3$
-1.1432	-0.3223	-1.1291	-1.1453	-1.5232	0.7510	1.3404	0.50	1.0

## 4. 结果与讨论

为了直观地分析势能函数的物理意义, 展示  $\text{BeH}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  分子的结构与对称性以及形成机理, 由表 4、表 5 及 6 数据绘出了基态  $\text{BeH}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  分子的伸缩振动势能图、旋转势能图以及三维势能面立体图, 如图 5—图 10 所示。

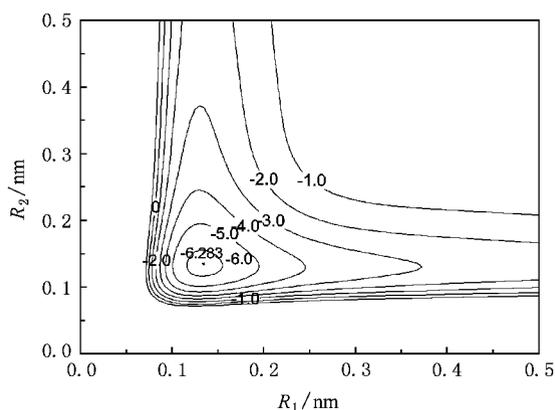


图 5  $\text{BeH}_2$  分子的伸缩振动的势能图

图 5 是根据  $\text{BeH}_2$  分子的解析势能函数在固定键角  $\angle\text{HBeH} = 180.0^\circ$  的情况下, 绘制的  $\text{Be}-\text{H}$  键对称伸缩振动的等值势能面图, 从图 5 中清楚地看到, 其等值势能面准确地再现了的  $\text{BeH}_2$  分子的  $D_{\infty h}$  结构的特征, 图中在  $R_{\text{HBe}} = 0.13268 \text{ nm}$  处存在一个势阱, 势阱深度为  $6.283383 \text{ eV}$ , 表示在该处形成稳定的  $\text{BeH}_2$  分子, 这与优化计算结果相一致。并且在  $\text{BeH}(\tilde{X}^2\Sigma^+) + \text{H}(\tilde{X}^2S_g)$  反应过程中不存在明显的势垒, 是一个很容易进行的无阈能反应。图 6 是根据  $\text{H}_2\text{S}$  分子的解析势能函数在固定键角  $\angle\text{HS} = 92.6166^\circ$  的情况下, 绘制的等值势能面图, 从图 6 中清楚地看到, 等值势能面准确地再现了的  $\text{H}_2\text{S}$  分子

$C_7$  和 (16) 式中两个非线性系数 ( $\gamma_1, \gamma_3$ ) 对势能表面进行非线性优化, 确定出两个非线性系数, 而 7 个线性系数可根据分子的结构及性质参数所得, 使用表 3 中的数据, 可得到分子  $\text{H}_2\text{S}$  的解析势能函数三体项中的参数, 列于表 6 中。

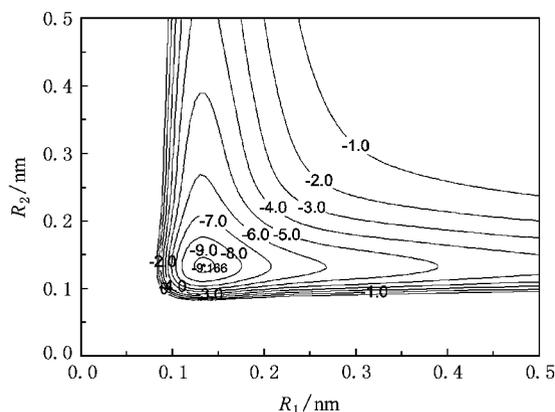


图 6  $\text{H}_2\text{S}$  分子的伸缩振动的势能图

的结构特征, 在  $R_{\text{SH}} = 0.13357 \text{ nm}$  处也存在很深的势阱, 势阱深度为  $9.166 \text{ eV}$ , 这与优化计算结果相一致。同样在  $\text{SH}(\tilde{X}^2\Pi_g) + \text{H}(\tilde{X}^2P_u)$  或  $\text{H}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+) + \text{S}(\tilde{X}^1D_g)$  反应过程中也不存在明显的势垒, 也是一个很容易进行的无阈能反应。

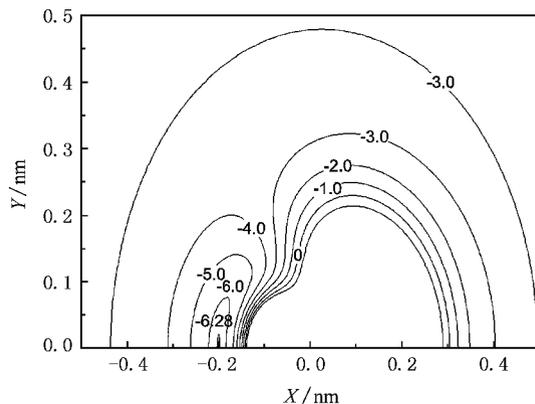


图 7 H 原子绕  $\text{Be}-\text{H}$  键旋转的势能图

图 7 是将  $\text{Be}-\text{H}$  键固定在  $X$  轴上, 让 H 原子绕  $\text{Be}-\text{H}$  键旋转时的等势能图, 图中清晰地显示了  $\text{BeH}_2$  分子的平衡结构特征, 即在  $Y = 0.0 \text{ nm}$ ,  $X = -0.225 \text{ nm}$  处有一个极小值  $6.283383 \text{ eV}$ , 这说明 H

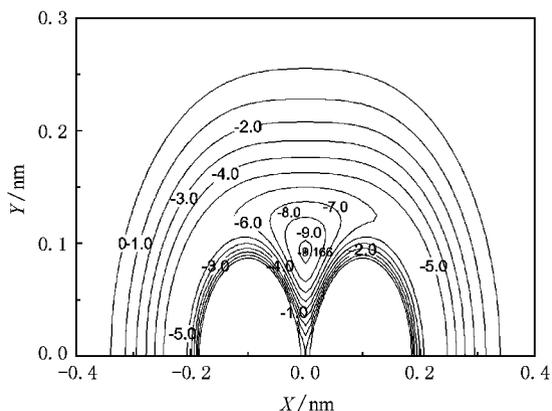


图 8 S 原子绕 H—H 键旋转的势能图

原子从 Be—H 键 Be 原子一侧接近时不存在势垒, 容易形成 BeH<sub>2</sub> 分子. 图 8 是将 H—H ( $R_{HH} = 0.193155 \text{ nm}$ ) 键固定在 X 轴上, 以 H—H 键的中点为原点, 让 S 原子绕 H—H 键旋转时的等势能图, 图中也清楚地表示出了平衡态 H<sub>2</sub>S 分子的 C<sub>2v</sub> 结构, 当 S 原子旋转到垂直于 H—H 键、 $X = 0.0 \text{ nm}$ ,  $Y = 0.985 \text{ nm}$  时, 体系能量最低, 为  $D_e = 9.166 \text{ eV}$ , 与对 H<sub>2</sub>S 分子结构的优化及离解能的计算结果一致, 表明当 S 原子从垂直于 H—H 键靠近 H<sub>2</sub> 分子时, 可生成稳定的 H<sub>2</sub>S 分子.

图 9 和图 10 是 BeH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 分子的键对称伸缩振动的三维势能面图. 从图 9 可以很容易观察得到, 在三维势能面的最低点 (A<sub>1</sub> 点) 代表形成稳定的 BeH<sub>2</sub> 分子, B<sub>1</sub> 点和 C<sub>1</sub> 点表示 BeH<sub>2</sub> 分子离解为 H (<sup>2</sup>S<sub>g</sub>) 原子和 BeH (2Σ<sup>+</sup>) 分子. 当 H, Be 和 H 原子相互远离时, 体系的能量趋于相对的势能零点 (D<sub>1</sub> 点), 势能函数满足 BeH<sub>2</sub> 分子离解极限 H + Be + H 的特征, 并且在图 9 中表示了 BeH<sub>2</sub> 分子离解的三个可能通道. 通道 1 为 A<sub>1</sub> → B<sub>1</sub>, A<sub>1</sub> → C<sub>1</sub>, 即



通道 2 为 A<sub>1</sub> → D<sub>1</sub>, 即



通道 3 为 B<sub>1</sub> → D<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> → D<sub>1</sub>, 即

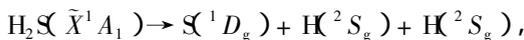


同样, 在图 10 中也表示了 H<sub>2</sub>S 分子离解的三个可能通道. 在三维势能面的最低点 (A<sub>2</sub> 点) 代表形成稳定 H<sub>2</sub>S 分子, B<sub>2</sub> 点和 C<sub>2</sub> 点表示 H<sub>2</sub>S 分子离解为 H (<sup>2</sup>P<sub>u</sub>) 原子和 SH (2Π<sub>g</sub>) 分子. 当 H, S 和 H 原子相互远离时, 体系的能量趋于相对的势能零点 (D<sub>2</sub> 点),

势能函数也满足 H<sub>2</sub>S 分子离解极限 H + S + H 的特征. 通道 1 为 A<sub>2</sub> → B<sub>2</sub>, A<sub>2</sub> → C<sub>2</sub>, 即



通道 2 为 A<sub>2</sub> → D<sub>2</sub>, 即



通道 3 为 B<sub>2</sub> → D<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> → D<sub>2</sub>, 即

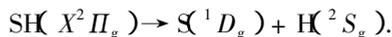


图 5 至图 10 从不同的角度正确反映了分子的结构特征, 为进一步研究 BeH<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>S 分子的反应动力学提供依据.

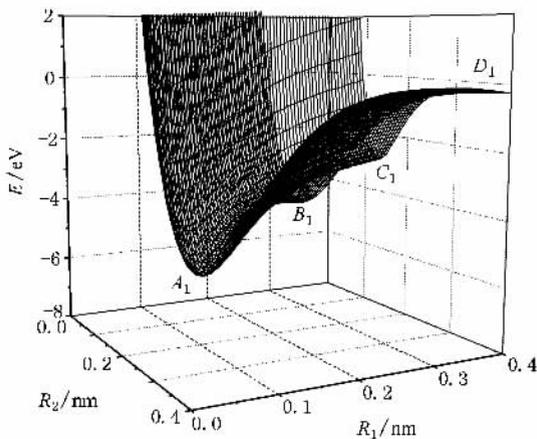


图 9 BeH<sub>2</sub> 分子的三维势能面立体图

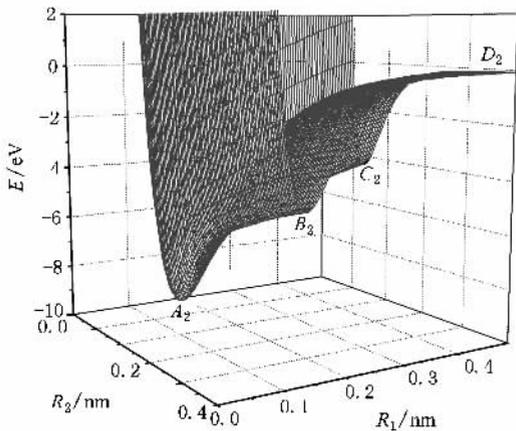


图 10 H<sub>2</sub>S 分子的三维势能面立体图

## 5. 结 论

本文在 QCISD/6-311 + + G(3df,3pd) 水平上分别对 BeH<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 分子进行了优化计算, 得到基态 BeH<sub>2</sub>

分子为  $D_{\infty h}$  构型, 而基态  $\text{H}_2\text{S}$  分子为  $C_{2v}$  构型, 进一步的计算得到了这两个分子的离解能和力常数等参数. 然后用最小二乘法拟合出  $\text{BeH}$ ,  $\text{SH}$  和  $\text{H}_2$  基态分子的 M-S 解析势能函数系数, 并用多体项展式理论方

法导出了这两个分子的基态解析势能函数. 绘出的等值势能图和三维势能图准确地再现了这两个分子的平衡结构特征. 这为进一步研究  $\text{SH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$  和  $\text{BeH} + \text{H} \rightarrow \text{BeH}_2$  体系的分子反应动力学提供了依据.

- [ 1 ] Shayesteh A , Tereshchuk K , Bernath P F 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 3622
- [ 2 ] Xie J K , Yan G S 2000 *Chinese Science Bulletin* **45** 2606 ( in Chinese ) [ 谢军楷、鄢国森 2000 科学通报 **45** 2606 ]
- [ 3 ] Ute H , Björn W , Victor M 2003 *Chem. Phys. Lett.* **378** 343
- [ 4 ] Luciano N V , Pedro A M 2006 *Chemical Physics* **321** 209
- [ 5 ] Grabowski S J 2000 *J. Mol. Stru.* **553** 151
- [ 6 ] Zhu Z H , Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy 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 ) ]
- [ 7 ] Lü B , Linghu R F , Zhou X , Cheng X L , Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2145 ( in Chinese ) [ 吕兵、令狐荣锋、周勋、程新路、杨向东 2008 物理学报 **57** 2145 ]
- [ 8 ] Sun J F , Wang J M , Shi D H , Zhang J C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4490 ( in Chinese ) [ 孙金锋、王杰敏、施德恒、张计才 2006 物理学报 **55** 4490 ]
- [ 9 ] Liu Y F , Han X Q , Lü G S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4412 ( in Chinese ) [ 刘玉芳、韩晓琴、吕广申 2007 物理学报 **56** 4412 ]
- [ 10 ] Wu D L , Cheng X L , Yang X D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 147 ( in Chinese ) [ 伍冬兰、程新路、杨向东 2007 物理学报 **56** 147 ]
- [ 11 ] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 ( in Chinese ) [ 阎世英 2006 物理学报 **55** 3408 ]
- [ 12 ] Liu Y F , Xu H J , Wu Y N 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1749 ( in Chinese ) [ 刘玉芳、徐后菊、吴言宁 2004 物理学报 **53** 1749 ]
- [ 13 ] Luo D L , Meng D Q , Zhu Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2438 ( in Chinese ) [ 罗德礼、蒙大桥、朱正和 2003 物理学报 **52** 2438 ]
- [ 14 ] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Statics* ( Beijing : Science Press ) ( in Chinese ) [ 朱正和 1996 原子与分子反应静力学 ( 北京 : 科学出版社 ) ]
- [ 15 ] Huber K P , Hertzberg G 1979 *Molecular Spectrum and Molecular Structure ( IV )* ( New York : Van Nostrand Reinhold Company )
- [ 16 ] Shayesteh A , Tereshchuk K , Bernath P F , Colin R 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 3622
- [ 17 ] Song Y Z , Kinal A , Caridade B , Varandas J C , Piecuch P 2008 *J. Mol. Stru.* **561** 1067

# The structure and potential energy function of $\text{BeH}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$ and $\text{H}_2\text{S}(\tilde{X}^1A_1)$ molecules<sup>\*</sup>

Linghu Rong-Feng<sup>1,2)</sup> Li Jin<sup>1,2)</sup> Lü Bing<sup>1,2)</sup> Xu Mei<sup>2)</sup> Yang Xiang-Dong<sup>1,†)</sup>

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

<sup>2</sup> *School of Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China*

<sup>3</sup> *School of Material and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China*

(Received 18 March 2008; revised manuscript received 24 April 2008)

## Abstract

Quadratic configuration interaction method including single and double substitutions has been used to optimize the possible structures of  $\text{BeH}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  molecules with the 6-311++g(3df,3pd) basis set. The results show that the ground state of  $\text{BeH}_2$  molecule is of  $D_{\infty h}$  symmetry and is in the  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$  state, the ground state of  $\text{H}_2\text{S}$  molecule is of  $C_{2v}$  symmetry and in the  $\tilde{X}^1A_1$  state. The equilibrium geometry, dissociation energy, harmonic frequencies and force constants have been calculated. The potential energy functions of  $\text{BeH}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  have been derived by using the many-body expansion theory. The potential energy functions describe correctly the configurations and the dissociation energies of the two ground-state molecules.

**Keywords:**  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  molecules, Murrell-Sorbie function, many-body expansion theory, potential energy function

**PACC:** 3120, 3130, 3520D, 3520G

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574096), the Specialized fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20050610010), the Natural Science Foundation of Education Bureau of Guizhou Province (Grant No. 2005105), the Governor's foundation for Science and Education Elites of Guizhou Province (Grant No. QSZHZ2006(113)).

<sup>†</sup> E-mail: linghu@gznu.edu.cn