

# SH(D)和 OH(D)自由基基态的结构与势能函数\*

朱吉亮 任廷琦† 王庆美

(曲阜师范大学物理工程学院,曲阜 273165)

(2008 年 4 月 10 日收到,2008 年 9 月 11 日收到修改稿)

采用 QCISD(T)/6-311++(3df,2pd)和 QCISD/6-311++(3df,2pd)方法计算优化了 SH(D)和 OH(D)自由基基态  $X^2\Pi$  的分子结构和离解能,并采用最小二乘法拟合 Murrell-Sorbie 函数得到了相应的势能函数,由此计算的振转常数与实验光谱数据符合得相当好.

关键词:SH 和 OH 自由基分子,基态( $X^2\Pi$ ), Murrell-Sorbie 函数,势能函数

PACC:3110,3120D,3130

## 1. 引言

分子势能函数是研究原子分子碰撞和分子反应动力学的基础,也是研究分子稳定性的依据和解释光谱的数据,激发态分子的势能函数研究十分重要.分子势能函数的研究早已成为热点.伴随光化学、分子生物学、天体化学、天体物理、激光物理以及纳米技术的发展,分子势能函数尤其是双原子分子势能函数的精确研究早已成为一个重要的研究课题<sup>[1-6]</sup>,SH(D)和 OH(D)均是在天体物理中非常重要的自由基分子<sup>[7,8]</sup>,SH(D)自由基的分子结构和分子光谱有助于理解硫化学,特别是有助于理解  $SH_n$  的反应机理和反应产物,其精确的基态分子参数对于 SH(D)自由基的光谱研究是必需的<sup>[8]</sup>,羟基自由基 OH(D)是一种非选择性氧化剂,氧化能力强,反应速度快,氧化效率高,很容易氧化各种有机物和无机物,还能参与生命活动中氧化代谢过程,也是很好的有机链反应引发剂,在环境化学、燃烧化学和大气化学等中有重要的用途,涉及 OH(D)自由基分子的化学反应以及实验研究较多<sup>[9-12]</sup>,特别是近年来人们从理论和实验上对 SH(D)和 OH(D)自由基的平均核间距、振转频率、离解能及振动和转动光谱常数开展了进一步的研究<sup>[13-19]</sup>.对 SH(D)和 OH(D)自由基势能函数的报道也很少,只有樊晓伟、李权等人分别于 2005,2006 年报道过 OH 分子的势能函

数<sup>[7,19]</sup>,宋晓书等人<sup>[8]</sup>于 2007 年报道过 SH 自由基的势能函数,但均是 Murrell-Sorbie(M-S)函数近似到  $n=3$ .但研究 SD 和 OD 势能函数和光谱常数,还未见报道.

本文使用 QCISD(T)/6-311++G(3df,2pd)和 QCISD/6-311++(3df,2pd)方法对 SH(D)和 OH(D)自由基单点能进行扫描计算,然后采用 M-S 函数(近似到  $n=9$ )进行最小二乘法拟合,并得到相应电子态的完整势能函数,导出了分子的光谱常数,并与实验数据进行比较,由此计算的振转常数与实验光谱数据符合得相当好.说明 M-S 函数(近似到  $n=9$ )完全可以描述 SH(D)和 OH(D)自由基基态性质.

## 2. 量子化学计算

根据原子分子反应静力学中的分离原子法<sup>[14,15]</sup>基于广义 Wigner-Witmer 规则确定可能的电子状态. S(O)和 H(D)原子的基电子状态分别是  $^3P_g$ ,  $^3P_g$  和  $^2S_g$ ,属于  $SU(n)$ 群,SH 和 OH 属于  $C_{\infty v}$ 群.当  $(^3P_g)$ ,  $(^3P_g)$  分别和  $H(^2S_g)$  形成 SH(D)和 OH(D)分子时对称性降低, $SU(n)$ 群的不可约表示可分解为  $C_{\infty v}$ 群的不可约表示的直和,通过直积和约化可得  $C_{\infty v}$ 群的不可约表示,即所形成分子的可能电子状态.  $(^3P_g)$ 和  $H(^2S_g)$  分别分解为  $C_{\infty v}$ 群的不可约表示的直和为

$$^3P_g = ^3\Sigma^- \oplus ^3\Pi; ^2S_g = ^2\Sigma^+, \quad (1)$$

\* 国家自然科学基金(批准号 20042801)资助的课题.

† E-mail:RTQ@QFNU.EDU.CN

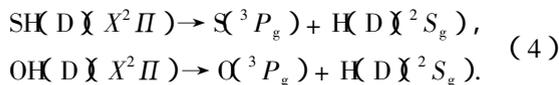
两者直积并约化为

$$\begin{aligned} {}^3P_g \otimes {}^2S_g &= ({}^3\Sigma^- \oplus {}^3\Pi) \otimes {}^2\Sigma^+ \\ &= {}^2A \Sigma^- \oplus {}^2A \Pi. \end{aligned} \quad (2)$$

类似地, OH(D)的可能电子状态为

$${}^2A \Sigma^- \oplus {}^2A \Pi. \quad (3)$$

容易看出结果中含有 SH(D)和 OH(D)分子的 ${}^2\Pi$ 态,因此两个基态原子的组合可以得到 SH(D)和 OH(D)分子基态. 根据微观过程的可逆性原理,这一过程的逆过程为其合理的离解极限



### 3. 解析势能函数

M-S 函数是一种物理上的解析函数,可表示为

$$V(\rho) = -D_e \left( 1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right) \exp(-a_1 \rho), \quad (5)$$

$n = 9,$

式中,  $D_e$  为离解能,  $\rho = R - R_e$ ,  $R$  为核间距,  $R_e$  为平衡核间距. 在排斥支和吸引支的性质,使得三阶或四阶常数与光谱测定符合,特别当  $R \rightarrow \infty$ ,  $V =$  常数,即有正确的物理渐进行为. 此种解析函数已广泛用于分子碰撞过程.(5)式中的参数  $D_e, a_i$  与力常数的联系为

$$\begin{aligned} f_2 &= D_e(a_1^2 - 2a_2), \\ f_3 &= -6D_e \left( a_3 - a_1 a_2 + \frac{a_1^3}{3} \right), \\ f_4 &= 24D_e \left( a_1 a_3 - a_4 - \frac{a_1^2 a_2}{2} + \frac{a_1^4}{8} \right) \end{aligned} \quad (6)$$



$$\begin{aligned} f_2 &= 4\pi^2 \mu_A \omega_e^2 c^2, \\ f_3 &= -\frac{3f_2}{R_e} \left( 1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right), \\ f_4 &= \frac{f_2}{R_e^2} \left[ 15 \left( 1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - \frac{8\omega_e \chi_e}{B_e} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

已知光谱常数  $D_e, R_e, \omega_e, \omega_e \chi_e, B_e$  和  $\alpha_e$ , 可以算的力常数  $f_2, f_3$  和  $f_4$ , 从而解出系数  $a_i$ , 反之, 若有(5)式得到  $a_i$ , 则可得到光谱常数. 本工作通过拟合得到函数(5)式中的系数  $D_e, a_i$ . 然后再用这些系数计算各阶力常数和光谱常数, 光谱常数与力常数的关系:

$$\begin{aligned} B_e &= \frac{h}{8\pi^2 \mu c R_e^2}, \\ \omega_e &= \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 \mu c^2}}, \\ \alpha_e &= -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left( \frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right), \\ \omega_e \chi_e &= \frac{B_e}{8} \left[ -\frac{f_4}{f_2} + 15 \left( 1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2} \right)^2 \right], \\ D_e &= \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}, \end{aligned} \quad (8)$$

式中,  $\mu$  为分子的约化质量,  $c$  为光速,  $\omega_e$  为谐振频率,  $\omega_e \chi_e$  为非谐振频率,  $B_e$  为刚性转动因子,  $\alpha_e$  为非刚性转动因子.

本文利用 Gaussian03 程序包中的 QCISD(T)/6-311++G(3df,2pd) 和 QCISD/6-311++G(3df,2pd) 对 SH(D) 和 OH(D) 自由基分子基态进行优化计算. 计算结果见表 1. 可见利用 QCISD(T)/6-311++G(3df,2pd) 计算得到的平衡核间距  $R_e$  和光

表 1 SH 和 OH 自由基基态的优化计算结果

分子	电子态	方法	基组	$n$	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$\omega_e/\text{nm}^{-1}$	
HS	$X^2\Pi$	QCISD <sup>[m]</sup>	6-311++G(3df,2pd)	3	0.13402	3.71113	2907.25	
		QCISD <sup>[m]</sup>	6-311++G(3df,2pd)	9	0.13402	3.65025	2723.75	
		QCISD(T) <sup>[n]</sup>	6-311++G(3df,2pd)	3	0.13424	3.74711	2850.07	
		QCISD(T) <sup>[n]</sup>	6-311++G(3df,2pd)	9	0.13424	3.69287	2706.9	
		Exp t. <sup>[6]</sup>				0.1340614(4)		2696.2475(58)
		Exp t. <sup>[16]</sup>				0.13409		2711.6
HO	$X^2\Pi$	QCISD <sup>[m]</sup>	6-311++G(3df,2pd)	9	0.09681	4.4952	3803.29	
		QCISD(T) <sup>[n]</sup>	6-311++G(3df,2pd)	9	0.09703	4.55588	3757.3	
		Exp t. <sup>[18]</sup>				0.0970		3737.76
		文献 [19]				0.0971		3717.78

注 [m] 表示 QCISD 方法 [n] 表示 QCISD(T) 方法.

谱项  $\omega_e$  比利用 QCISD/6-311 + + G(3df,2pd)与实验<sup>[6,14,18]</sup>符合得要更好。

用上述优化的 QCISD(T)/6-311 + + G(3df,2pd)和 QCISD/6-311 + + G(3df,2pd)方法对 SH(D)和 OH(D)的基态  $X^2\Pi$  进行单点能扫描计算,得到不同核间距的一系列单点势能,然后用最小二乘法拟合 M-S 函数(5),本文  $n$  取 9。表 1 可见  $n$  取 9 拟合的效果要比  $n$  取 3 好得多。

图 1 至图 6 给出了 SH(D)和 OH(D)分子基态( $X^2\Pi$ )的势能曲线,图中的离散点为基态的单点理论计算势能值,实线为这些单点的拟合势能曲线。由图 1 至图 6 可以看出,能量扫描得到的基态( $X^2\Pi$ )的离解能与拟合得到的结果完全一致,其他位置处的点、线间也符合得很好,这说明拟合出的 M-S 函数确实正确表达了 SH(D)和 OH(D)分子基态( $X^2\Pi$ )的势能函数。

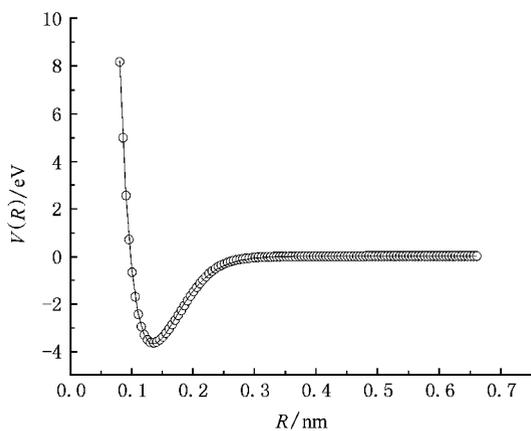


图 1 SH(D)自由基基态  $X^2\Pi$  QCISD 方法的势能曲线 ( $n=3$ )

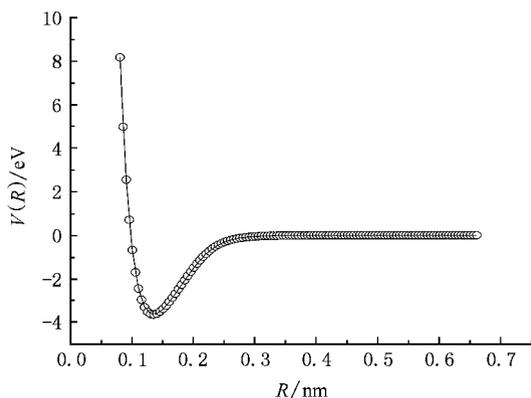


图 2 SH(D)自由基基态  $X^2\Pi$  QCISD 方法的势能曲线 ( $n=9$ )

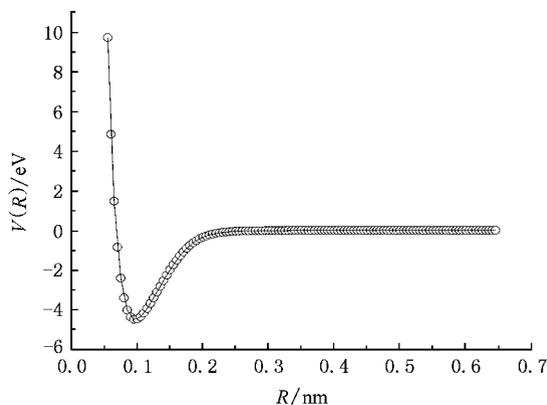


图 3 OH(D)自由基基态  $X^2\Pi$  QCISD 方法的势能曲线

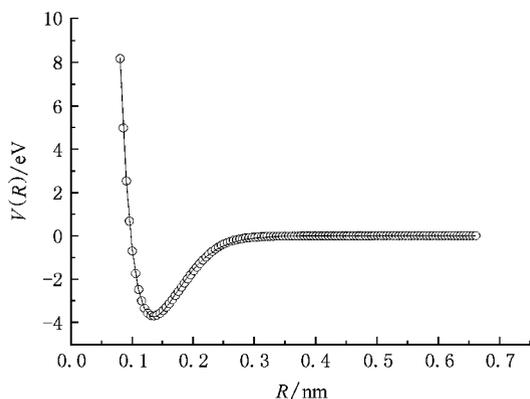


图 4 SH(D)自由基基态  $X^2\Pi$  QCISD(T)方法的势能曲线 ( $n=3$ )

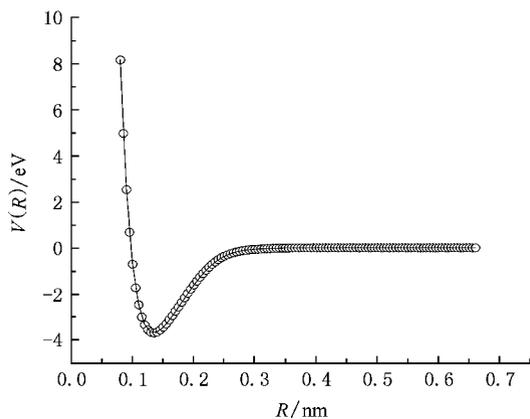
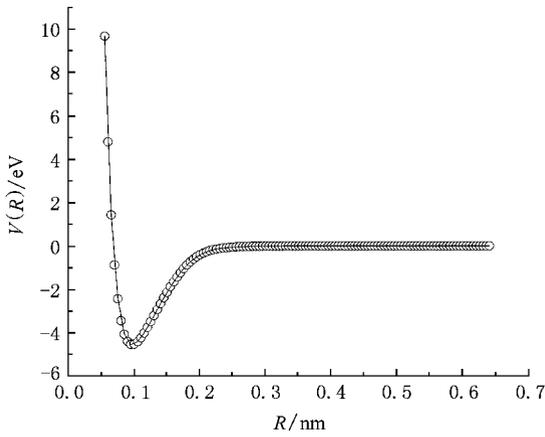


图 5 SH(D)自由基基态  $X^2\Pi$  QCISD(T)方法的势能曲线 ( $n=9$ )

算出 SH(D)和 OH(D)自由基分子基态  $X^2\Pi$  振转常数  $D_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e\chi_e$ ,  $B_e$  和  $\alpha_e$ , 见表 3。除利用 QCISD(T)计算得到 SH 的  $B_e$ , SD 的  $\omega_e\chi_e$ , OH 的  $\alpha_e$  没有利用 QCISD 方法得到的结果理想外, 本文利用

运用表 2 给出的拟合参数, 由(5)~(7)式可计

图 6 OH(D)自由基基态  $X^2\Pi$  QCISD(T)方法的势能曲线

QCISD(T)计算得到的光谱常数( $n=9$ )与实验符合得较好,且 $n$ 近似到9要明显好于近似到3.

## 4. 结果与讨论

SH(D)和OH(D)自由基基态  $X^2\Pi$ ,我们计算得到的SH的平均核间距  $R_e$  和光谱项  $\omega_e$  为  $0.13424 \text{ nm}$ ,  $2706.9 \text{ nm}^{-1}$  和与实验值  $0.1340614(4) \text{ nm}$  ( $0.13409 \text{ nm}$ )  $2696.2475 \text{ nm}^{-1}$  ( $2711.6 \text{ nm}^{-1}$ ) 很接近;OH的平均核间距  $0.09703 \text{ nm}$  和光谱项  $\omega_e$   $3757.3 \text{ nm}^{-1}$  与实验值  $0.0970 \text{ nm}$ ,  $3737.76 \text{ nm}^{-1}$  也极为接近.由表3还可以看出,其他光谱数据也与实验值符合得比较好.并且,由OH的光谱数据可见,我们得到的光谱数据比文献的数据更接近实验数据.表明,改进后的势能函数(近似到  $n=9$ )能更好地描述SH(D)和OH(D)自由基的性质.所以,SH(D)和OH(D)自由基基态的势能函数均可由M-S函数(近

表 2 SH和OH自由基分子的M-S势能函数参数

电子态	$n$	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-1}$	$a_3/\text{nm}^{-1}$	$a_4/\text{nm}^{-1}$
$X^2\Pi(\text{HS})$	3	$0.13402^{[m]}$	3.71113	45.26185	618.80538	3504.2242	—
	9	$0.13402^{[m]}$	3.65025	40.53825	457.00828	2833.70923	6802.05981
	3	$0.13424^{[n]}$	3.74711	46.35403	718.33713	6256.24237	—
	9	$0.13424^{[n]}$	3.69287	43.35561	553.8803	3043.31335	29625.91761
$X^2\Pi(\text{HO})$	9	$0.09681^{[m]}$	4.4952	63.01096	1424.96218	19599.83537	177188.1424
	9	$0.09703^{[n]}$	4.55588	55.0767	977.24403	10806.73501	57459.60775

表 3 SH(D)和OH(D)自由基分子的振转常数

电子态	$n$	$\omega_e/\text{nm}^{-1}$	$\omega_e\chi_e/\text{nm}^{-1}$	$B_e/\text{nm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{nm}^{-1}$	$D_e/\text{cm}^{-1}$	
$X^2\Pi(\text{HS})$	3	$2907.25^{[m]}$	49.556	9.67904	0.215887	4.896E-04	
	9	$2723.75^{[m]}$	53.4313	9.60492	0.283256	4.815E-04	
	3	$2850.07^{[n]}$	49.0134	9.64734	0.226211	4.943E-04	
	9	$2706.9^{[n]}$	49.0134	9.57347	0.268611	4.872E-04	
Exp t. <sup>[5]</sup>		2696.2475	46.7420	9.6000247	0.27990	4.877E-04	
Exp t. <sup>[13]</sup>		2711.6	59.9	9.4611	0.270	4.80E-04	
$X^2\Pi(\text{DS})$	9	$1955.89^{[m]}$	27.5517	4.95276	0.104884	1.27 E-04	
	9	$1943.79^{[n]}$	25.2737	4.93654	0.0994615	1.274 E-04	
	Exp t. <sup>[15]</sup>		1885.5	30.9	4.9003	0.100	1.35E-04
	$X^2\Pi(\text{HO})$	9	$3803.29^{[m]}$	90.2231	18.9706	0.727697	5.571 E-04
9		$3757.3^{[n]}$	82.279	18.8847	0.728701	5.646 E-04	
Exp t. <sup>[16]</sup>			3737.76	84.881	18.911	0.7242	5.726 E-04
文献 [18]			3717.78	79.451	18.880	0.6435	5.716 E-04
$X^2\Pi(\text{DO})$	9	$2768.91^{[m]}$	47.8208	10.055	0.280801	5.30 E-04	
	9	$2735.43^{[n]}$	43.6102	10.0094	0.281189	5.36 E-04	

似到  $n = 9$  很好地描述. 可用于进一步研究 SH(D) 和 OH(D) 分子的反应动力学特性.

- [ 1 ] 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 ]
- [ 2 ] 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 ]
- [ 3 ] Mao H P , Wang H Y , Tang Y J , Zhu Z H , Zheng S T 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 37 ( in Chinese ) [ 毛华平、王红艳、唐永键、朱正和、郑少涛 2004 物理学报 **53** 37 ]
- [ 4 ] Li Q , Zhu Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3419 ( in Chinese ) [ 李 权、朱正和 2008 物理学报 **57** 3419 ]
- [ 5 ] Xie A D , Shi D H , Zhu Z L 2005 *Chin. J. Chem. Phys.* **18** 776 ( in Chinese ) [ 谢安东、施德恒、朱遵略 2005 化学物理学报 **18** 776 ]
- [ 6 ] Ram R S , Bernath P F , Engleman R J , Brault J 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **172** 34
- [ 7 ] Fan X W , Geng Z D , Zhang Y S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 12 ( in Chinese ) [ 樊晓伟、耿振铎、张岩松 2005 物理学报 **54** 12 ]
- [ 8 ] Song X S , Yang X D , Linghu R F 2007 *Journal of Guizhou Normal University ( Natural Sciences )* **25** 1 ( in Chinese ) [ 宋晓书、杨向东、令狐荣锋 2007 贵州师范大学学报( 自然科学版 ) **25** 1 ]
- [ 9 ] Vakhnin A B , Lee S , Heard D E , Smith I W M , Leone S R 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 7889
- [ 10 ] Su M C , Kumaran S S , Lim K P , Michael J V , Wagner A F , Harding L B , Fang D C 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 8261
- [ 11 ] Vakhnin A B , Murphy J E , Leone S R 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 10055
- [ 12 ] Krasnoperov L N , Michael J V 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 5643
- [ 13 ] Morino I , Kawaguchi K 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **170** 172
- [ 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 ] 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 分子结构与势能函数( 北京 : 科学出版社 ) ]
- [ 16 ] Huber K P , Hertzberg G 1979 *Molecular Spectrum and Molecular Structure ( IV ). constants of diatomic molecules* ( New York : Van Nostrand Reinhold Company ) 5982600
- [ 17 ] Huber K P , Herzberg G 1979 *Molecular Spectrum and Molecular Structure ( IV )* ( Princeton : Van Nostrand )
- [ 18 ] Xu M , Wang R F , Linghu R F , Yang X D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2 ( in Chinese ) [ 徐 梅、汪荣凯、令狐荣锋、杨向东 2007 物理学报 **56** 2 ]
- [ 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 ]

## Structure and potential energy function of the ground state of OH(D) and SH(D)\*

Zhu Ji-Liang Ren Ting-Qi† Wang Qing-Mei

( College of Physics and Engineering , Qufu Normal University , Qufu 273165 , China )

( Received 10 April 2008 ; revised manuscript received 11 September 2008 )

### Abstract

The structure and dissociation energy of the ground state of OH and SH are calculated using QCISD(T)/6-311 + + G(3df, 2pd) method and QCISD(T)/6-311 + + G(3df, 2pd). Based on the theory of atomic and molecular statics, the reasonable dissociation limit for the ground state( $X^2II$ ) of OH is derived. The potential energy curve and relevant optical constants of this state are obtained by least square fitting to the Murrell-Sorbie function. All calculation results are in good agreement with the experimental data.

**Keywords** : OH and SH molecule , ground state ( $X^2II$ ) , Murrell - Sorbie function , potential energy function

**PACC** : 3110 , 3120D , 3130

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No.20042801 ).

† E-mail : RTQ@QFNU.EDU.CN