

CH₂(X³B₁)分子的结构与解析势能函数*

吕兵^{1,2}, 杨向东²

(1. 贵州师范大学理学院, 贵州 贵阳 550001; 2. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 运用密度泛函理论(DFT)的B3LYP方法在6-311++G**水平上,对基态CH₂分子的结构进行了优化计算,得到CH₂分子的稳定结构为C_{2v}构型,电子态为X³B₁,平衡核间距R_{CH}=0.1072 nm、离解能D_e=8.034 eV,用多体项展式理论推导了基态CH₂分子的解析势能函数,其等值势能图准确再现了基态CH₂分子的结构特征及其势阱深度与位置。

关键词: CH₂; Murrell-Sorbie函数; 多体项展式理论; 解析势能函数

中图分类号: O 561.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2008)04-0376-05

CH₂是星际中重要的自由基分子,其光离解在天文学中是一个重要过程。CH₂分子的电子结构与性质一直为理论和实验工作者广泛关注, Darwin等^[1]对CH₂分子的光谱进行了实验,白洪涛等^[2,3]对CH₂与SO的反应机理进行了相应的理论计算。但为了从理论上得到CH₂分子的振转光谱,CH₂的势能面还值得研究。

本文在Gaussian03程序下,采用密度泛函理论(DFT)的B3LYP方法,在6-311++G**基组水平上对CH₂分子的结构进行了优化计算,得到了其平衡几何结构以及力常数等参数,在优化的基础上计算了CH₂分子的离解能,推导出了CH₂(X³B₁)分子的多体项展式势能函数,并根据势能函数讨论了它们的势能面静态特征。

1 基态CH₂分子的结构和离解极限

1.1 基态CH₂分子的平衡结构、振动频率和力常数 采用B3LYP方法和6-311++G**基组对基态的CH₂分子可能的对称性结构进行了几何优化计算,其结果见表1。由于分子的稳定性可以根据正则振动的频率来判断,若频率中有一个虚频则为过渡态,若全为实频则表明优化结构为稳定结构。由表1可知,CH₂分子的C_{2v}对称性结构的单

重态和三重态的振动频率全为实频,均是稳定结构,但是三重态的能量低于单重态的能量,由此得出CH₂分子的基态具有C_{2v}对称性结构,电子态为X³B₁,结合文献[3],可以看出我们的计算值较为准确。

为了计算CH₂(X³B₁)分子对应于离解极限C(³P_g) + H(²S_g) + H(²S_g)的离解能D_e,在B3LYP/6-311++G**水平上,先优化出CH₂(X³B₁)分子的平衡结构的能量为-39.161 a. u.,然后计算相应的C(³P_g)和H(²S_g)的基态能量,可以计算出CH₂(X³B₁)分子的离解能为D_e = E_(C) + 2E_(H) - E_(CH₂) = 8.034 eV。相应的力常数为f₁₁ = f₂₂ = 0.372 89 a. u., f₁₂ = -0.005 42 a. u., f_{1α} = f_{2α} = 0.0137 2 a. u., f_{αα} = 0.086 05 a. u..

1.2 基态CH₂分子的电子状态与离解极限 基态C原子的电子组态为³P_g, H₂分子的电子态为¹Σ_g⁺,当生成CH₂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^[4],³P_g和¹Σ_g⁺分解为C_{2v}不可约表示的直和,即

$${}^3P_g(C) \rightarrow {}^3A_2 + {}^3B_1 + {}^3B_2,$$

$${}^1\Sigma_g^+(H_2) \rightarrow {}^1A_1,$$

* 收稿日期: 2008-02-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10574096); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20050610010); 贵州省教育厅自然科学基金资助项目(2005105)。

作者简介: 吕兵(1977-), 男, 贵州人, 硕士生, 主要从事原子与分子物理方面的研究。

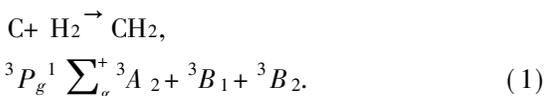
表 1 CH₂ 分子的平衡结构、振动频率Tab. 1 The equilibrium structure and vibration frequency of CH₂ molecule

多重性	对称性	平衡键长/nm	键角/(°)	能量/ Hartree		振动频率/cm ⁻¹	
1	C _{2v}	R _{CH} = 0.1113	101.58	- 39.147	1 384.64	2 898.52	2 964.33
	C _{2v}	R _{CH} = 0.1758	180.0	- 38.972	- 1 044.59	- 285.01	286.77
		R _{HH} = 0.0754					
	D _{∞h}	R _{CH} = 0.1067	180.0	- 39.0975	- 1 364.76	1 236.48	3 224.09
3	C _{2v}	R _{CH} = 0.1072	133.36	- 39.161	1 040.26	3 118.85	3 362.91
		R _{CH} = 0.1075 ^[3]	133.93 ^[3]	—	—	—	—
	C _{∞v}	R _{CH} = 0.1986	180.0	- 39.037	- 428.479	- 428.47	133.564
		R _{HH} = 0.0749					
	D _{∞h}	R _{CH} = 0.1068	180.0	- 39.1589	- 905.93	- 905.93	3 203.37

根据 C_{2v} 群表示的直积

$$({}^3A_{2g} + {}^3B_{1g} + {}^3B_{2g}) \times {}^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g} + {}^3B_{1g} + {}^3B_{2g},$$

包含³B₁ 电子态, 因此由基态的 H₂(X¹Σ_g⁺) 分子和基态的 C(³P_g) 原子可以生成 CH₂(C_{2v}) 分子, 表示为



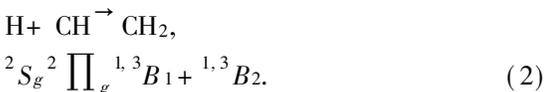
基态 H 原子电子组态为²S_g, CH 分子的电子态为(²Π_g), 当生成 CH₂ 分子时, 其对称性也会进一步降低, 根据原子分子反应静力学原理^[4], ²S_g 和²Π_g 分解为 C_{2v} 不可约表示的直和, 即

$$\begin{aligned} &{}^2S_g(H) \rightarrow {}^2A_1, \\ &{}^2\Pi_g(CH) \rightarrow {}^2B_{1g} + {}^2B_{2g}, \end{aligned}$$

再根据 C_{2v} 群表示的直积

$$({}^2B_{1g} + {}^2B_{2g}) \times {}^2A_{1g} \rightarrow {}^1,3B_{1g} + {}^1,3B_{2g},$$

也包含³B₁ 电子态, 因此由基态的 CH(²Π_g) 分子和基态的 H(²S_g) 原子也可以生成 CH₂(C_{2v}) 分子, 表示为



根据 CH(²Π_g) 分子的离解通道, 由微观过程的传递性原理^[4], 由 2 个基态的 H(²S_g) 原子和基态的 C(³P_g) 原子生成 CH₂(C_{2v}) 分子时的电子态也包含³B₁.

根据微观可逆性原理^[4], 基态 CH₂(X³B₁) 分子的可能离解极限为

$$CH_2(X^3B_1) \rightarrow \begin{cases} C({}^3P_g) + H_2(X^1\Sigma_g^+) \\ H({}^2S_g) + CH(X^2\Pi_g) \\ C({}^3P_g) + H({}^2S_g) + H({}^2S_g). \end{cases} \quad (3)$$

(3) 式中的 3 个离解通道均符合自旋限制和对称性限制.

2 CH₂ 分子的势能函数和光谱常数

采用多种方法和基组对 CH 和 H₂ 分子的几何结构进行了优化计算, 结合实验数据, 选择 CCSD(T) 方法和 6-311++G** (3df, 2pd) 基组对 CH 和 H₂ 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的 Murrell-Sorbie (M-S) 势能函数^[5,6]

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

式中 ρ = R - R_e, R 为核间距, R_e 为平衡核间距, D_e, a₁, a₂, a₃ 为拟合参数. 根据 M-S 势能函数与力常数以及力常数与光谱常数的关系^[5,6], 可以计算出 CH 和 CH₂ 分子的光谱常数, 表 2 列出了 CH 和分子 H₂ 的 M-S 势能函数参数和光谱常数. 通过与实验数据^[7] 的比较, 可以看出本文的计算结果与实验值符合得较好.

表 2 CH, H₂ 分子的基态 M-S 势能函数参数和光谱常数Tab. 2 The M-S potential energy function parameters and spectroscopic constants of CH and H₂ molecules

分子	$D_e /$ eV	$R_e /$ nm	$a_1 /$ nm ⁻¹	$a_2 /$ nm ⁻²	$a_3 /$ nm ⁻³	$\omega_e /$ cm ⁻¹	$\omega_{ex} /$ cm ⁻¹	$B_e /$ cm ⁻¹	$\alpha_e /$ cm ⁻¹
CH	3.631	0.112	38.32	351.12	2 268.1	2 852.53	62.704	14.429	0.532
	3.640 ^{2[7]}	0.111 ^{9[7]}				2 858.5 ^{1[7]}	63.02 ^{1[7]}	14.457 ^{1[7]}	0.534 ^{1[7]}
H ₂	4.7469	0.0742	39.62	406.8	3 574.4	4 401.103	121.209	60.762	3.055
	0.747 ^{2[7]}	0.074 ^{1[7]}				4 401.213 ^{1[7]}	121.336 ^{1[7]}	60.8530 ^{1[7]}	3.062 ^{2[7]}

3 CH₂ 分子的多体项展式势能函数

多体项展式理论^[5]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^[8~11].对于CH₂分子,设基态原子的能量为零,则满足(3)式离解极限的多体项展式势能函数为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{CH}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{CH}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{HH}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{CH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (5)$$

式中 $V_{\text{CH}}^{(2)}(R_1)$, $V_{\text{CH}}^{(2)}(R_2)$, $V_{\text{HH}}^{(2)}(R_3)$ 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,采用优化内坐标,选择 C_{2v} 为参考结构,其中 $R_1^0 = R_2^0 = 0.1072 \text{ nm}$, $R_3^0 = 0.1969 \text{ nm}$,内坐标 $\rho_i = R_i - R_i^0$ 可按式(6)变换为优化内坐标

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{1/2} & \sqrt{1/2} & 0 \\ \sqrt{1/2} & -\sqrt{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}, \quad (6)$$

显然在平衡构型,有 $S_1 = S_2 = S_3 = 0$, (6) 式中, $V_{\text{CH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 为三体项,其形式为

$$V_{\text{CH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P \cdot T, \quad (7)$$

式中 P 为多项式, T 为量纲函数,分别表示为

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3 + C_5 S_1 S_3 + C_6 S_1^2 + C_7 S_3^2, \\ T = \left[1 - \tanh\left(\frac{Y_1 S_1}{2}\right) \right] \left[1 - \tanh\left(\frac{Y_3 S_3}{2}\right) \right]. \quad (8)$$

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.对势能表面进行非线性优化,可以确定出 2 个非线

性系数(Y_1, Y_3),而 7 个线性系数($C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7$)可以根据 CH₂ 分子的结构以及性质参数得出.使用表 1, 2 中的数据,得到 CH₂ 分子的多体项展式势能函数的三体项中的参数为 $C_1 = 65.1938 \text{ eV}$, $C_2 = 1 138.732 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$, $C_3 = 475.6798 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-2}$, $C_4 = -896.6482 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$, $C_5 = -7 829.164 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-2}$, $C_6 = 5 864.9024 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-2}$, $C_7 = 2 983.8146 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-2}$, $Y_1 = 1.8$, $Y_3 = 2.0$.

4 结果与讨论

为了直观地展示 CH₂ 分子的结构与对称性以及形成机理,图 1~3 绘出了基态 CH₂ 分子的伸缩振动势能面图和旋转势能面图.

图 1 是根据 CH₂ 分子的解析势能函数在固定键角 $\angle\text{HCH} = 133.36^\circ$ 的情况下,绘制的 C-H 键对称伸缩振动的等值势能面图,从图 1 中清楚地看到,其等值势能面准确地再现了 CH₂ 分子的 C_{2v} 对称性结构的特征,在 a 处 $R_1(\text{C-H}) = R_2(\text{C-H}) = 0.1072 \text{ nm}$ 存在很深的势阱,势阱深度为 8.034 eV,容易生成 H-C-H 的络合物分子,表示在该处形成稳定的 CH₂ 分子,这与优化计算结果相一致.并且在 $\text{H} + \text{CH} \rightarrow \text{CH}_2$ 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 2 是 CH₂ 分子的 C-H 键对称伸缩振动的三维势能图.在三维势能图的最低点(A1 点)代表形成稳定的 CH₂ 分子.当 H, C 和 H 原子相互远离时,体系的能量趋于相对的势能零点(D1 点),势能函数满足 CH₂ 分子离解极限 $\text{H} + \text{C} + \text{H}$ 的特征,并且在图中表现出了 CH₂ 分子离解的 3 个可能通道,可以得出通道 1 的离解能为 4.382 eV,通道 3 的离解能为 3.652 eV,与实验值 4.371 eV 和

3. 5082 eV 符合较好^[12]

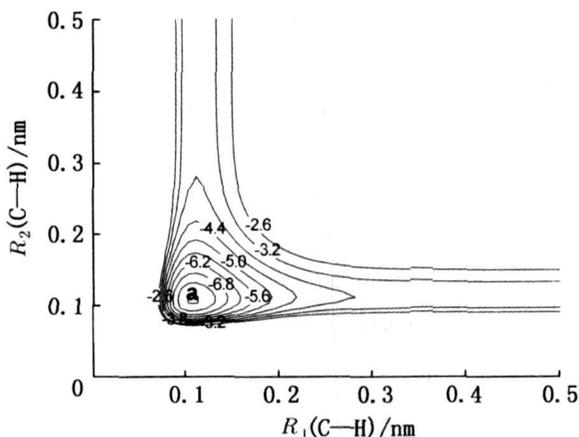


图 1 CH₂ 的对称伸缩振动等值势能面

Fig. 1 The bonds stretching contour of CH₂ molecule

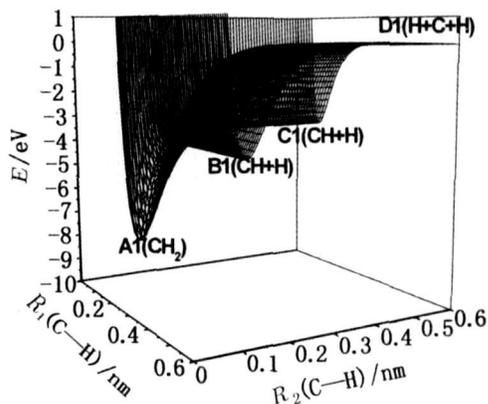


图 2 CH₂ 的对称伸缩振动三维势能面

Fig. 2 The bonds stretching three-dimensional figure of CH₂ molecule

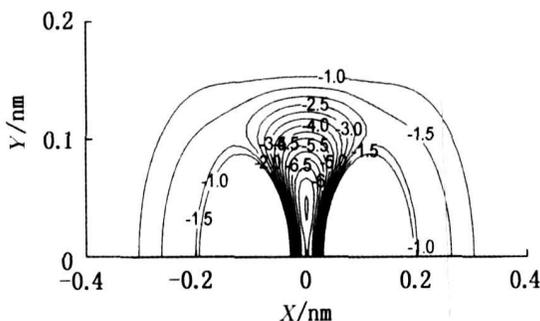


图 3 CH₂ 分子的旋转势能面

Fig. 3 The contour of CH₂ for C atom moving around the H-H bond

5 结 论

本文在 B3LYP/6-311++G^{**} 水平上对 CH₂ 分子进行了优化计算, 得到其基态结构为 C_{2v} 对称性结构, 电子态为 X³B₁, 进一步的计算得到了 CH₂ 分子的离解能等参数. 然后用最小二乘法拟合出了基态的 CH 分子和 H₂ 分子的 M-S 势能函数参数, 并用多体项展式理论方法导出 CH₂ 了分子的基态解析势能函数, 绘出的等值势能面图和三维势能图准确地再现了 CH₂ 分子的平衡结构特征, 同时表明 H+CH[→]CH₂ 是一个比较容易发生的无阈能反应, 这为进一步研究 H+CH[→]CH₂ 体系的分子反应动力学提供了依据.

参考文献:

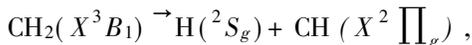
[1] DARWIN D C, YOUNG A T, JOHNSTON H S, et al. Rate constants for triplet methylene (X³B₁) removal by oxygen, nitric oxide and acetylene from infrared diode laser flash kinetic spectroscopy[J]. J Phys Chem, 1989, 93: 1 074-1 085.

[2] 白洪涛, 黄旭日, 于健康, 等. 乙炔基自由基 C₂H 与氧气反应的密度泛函理论研究[J]. 化学学报, 2004, 62 (5): 461-466.

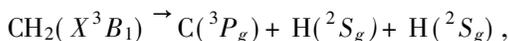
[3] 白洪涛, 黄旭日. 亚甲基自由基(CH₂)与SO反应机理的理论研究[J]. 化学学报, 2006, 64(2): 139-144.

[4] 朱正和. 原子分子反应静力学[M]. 北京: 科学出版

通道 1: (A1 点→B1 点, A1 点→C1 点)



通道 2: (A1 点→D1 点)



通道 3: (B1 点→D1 点, C1 点→D1 点)

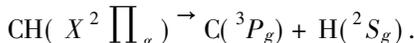


图 3 是将 H-H 键固定在 X 轴上, 让 C 原子绕 H-H 键旋转时的等势能面图. 图中清晰地显示了 CH₂ 分子的平衡结构特征, 即在 X = 0.0 nm, Y = 0.0424 nm 处有一个角形极小, 这说明 C 原子从垂直于键方向进攻, 不存在势垒, 只要 C 原子具有一定的初始平动能, 就有可能打断 H-H 键而生成 C_{2v} 对称性结构的 CH₂ 分子.

- 社, 1996.
- [5] 朱正和, 俞华根. 分子结构与分子势能函数[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [6] 庞礼军, 汪荣凯, 令狐荣锋, 等. HF 分子基态 ($X^1\Sigma^+$) 的分子结构与势能函数[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2007, 29(2): 156-159.
- [7] HUBER K P, HERTZBERG. Molecular spectrum and molecular structure (IV) constants of diatomic molecules [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979.
- [8] 刘玉芳, 韩晓琴, 吕广申, 等. $B_2C(^1A_1)$ 和 $BC_2(^2A_1)$ 的结构与解析势能函数[J]. 物理学报, 2007, 56(8): 4 412-4 419.
- [9] 伍冬兰, 程新路, 杨向东, 等. SiO_2 分子的基态(X^1A_1) 结构与解析势能函数[J]. 物理学报, 2007, 55(1): 147.
- [10] 刘玉芳, 徐后菊, 吴言宁, 等. $SO_2(^2B_1)$ 离子的结构与势能函数[J]. 物理学报, 2004, 53(6): 1 749-1 752.
- [11] 罗德礼, 蒙大桥, 朱正和. LiH, LiO 和 LiOH 的分析势能函数与分子反应动力学[J]. 物理学报, 2003, 52(10): 2 438-2 442.
- [12] LUO Y R. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds[M]. New York: CRC Press, 2003.

Structure and analytic potential energy function of the molecule CH_2

LV Bing^{1,2}, YANG Xiang-dong²

(1. School of Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

2. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The density function (B3LYP) method has been used to optimize the possible ground-state structures of CH_2 molecule. The results show that the ground state of CH_2 molecule has C_{2v} symmetry and is in the X^3B_1 state. The parameters of structure are $R_{CH} = 0.1072$ nm, $D_e = 8.034$ eV, respectively. The potential energy function of CH_2 has been derived from the many-body expansion theory. The potential energy function describes correctly the configuration and the dissociation energy of the ground-state CH_2 molecule.

Key words: CH_2 ; Murrell-Sorbie function; many-body expansion theory; potential energy function

* * * * *

(上接第 375 页)

Lie symmetry algebraic of nonconservative dynamical systems

LIU Cui-mei¹, LI Yan-min¹, FU Jing-li²

(1. Department of Physics, Shangqiu Teachers College, Shangqiu 476000, China;

2. Institute of Mathematical Physics, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Lie symmetry algebra of linear nonconservative dynamical systems is studied. By using 1-1 mapping, the Lie point and Lie contact symmetry algebras are obtained from two independent solutions of the linear equations of motion.

Key words: Lie algebra; symmetry; infinitesimal transformation; nonconserved dynamical system