

NaNaK 体系的分析势能函数

田之悦* 许宗荣

(华西医科大学药学院, 成都)

应用简化的多体项展式法, 导出了 NaNaK 体系的分析势能函数, 考察了势能面的主要特征, 结果是合理的。

分子势能函数是理论化学的一个重要课题。获得正确的位能面对于从理论上研究化学反应具有重要意义。由于 Born-Oppenheimer 近似以及大多数化学反应是绝热的, 所以分子势能函数既可用于定量地决定反应动力学过程, 又可解释光谱数据。因此, 需要有在整个坐标空间范围内都足够准确的分析势能函数。LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato) 函数^[1]是一个最早广泛使用的函数, 然而它一般限于排斥表面。尽管势能函数的分析形式较多, 但是要得到整个表面都足够准确的势能函数, 是相当艰巨的。已经表明, 一种分析势能函数的多体项展式是行之有效的^[2]。它以光谱数据为基础, 将多原子体系的势能表示为单体项、二体项及多体项之和。此种多体项展式准确地表征了完整的势能表面, 并已广泛地用于决定反应体系的动力学数据。

在 Murrell 的多体项展开式中包含有许多参数, 且很难找到这些参数间的联系, 尤其是由拟合 *ab initio* 计算结果或由光谱数据来确定这些参数时, 数学处理是冗长的。Murrell 与朱正和从对称性出发, 对多体项展式法做了简化, 并将简化的多体项展式法用于 HFF 及 HOClO 体系基态势能面的研究, 获得满意的结果^[3]。近年, 小的金属聚合体的结构研究已受到化学家们的关注。质谱观测证明了碱金属三原子分子是稳定存在的^[4]。Whitehead 和 Grieco 对混合的碱金属原子——碱金属双原子分子的活化碰撞进行了研究^[5]。本文采用简化的多体项展式法对 NaNaK 体系进行研究。

简化的多体项展式

含 n 个原子的体系的势能多体项展式可定义为

$$V = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA}) + V_{ABC\dots Z}^{(n)} \quad (1)$$

式中 $V_A^{(1)}$ 是原子 A 的能量, 若 A 为基态, 则 $V_A^{(1)}$ 为零, 而 $\sum V_A^{(1)}$ 为单体项之和。 $V_{AB}^{(2)}$ 是二体项, 即双原子 AB 的势能函数, 它可从光谱数据或从头计算法得到。当 $R_{AB} \rightarrow \infty$, 则 $V_{AB}^{(2)} \rightarrow 0$ 。 $\sum V_{AB}^{(2)}$ 为二体项之和。类似可说明三体项 $V_{ABC}^{(3)}$ 。最后一项为 n 体项 $V^{(n)}$, 若将其中任一原子移到无穷远, 则此项必定为零。

ab initio 计算及经验表明^[6], 势能面的主要特征决定于二体项和三体项, 其它多体项作用甚小, 所以, 展式很快收敛。多体项展式的特有优点是它考虑并满足所有的可能离解极限, 并且任何 r 体项 $V^{(r)}$ 具有通用性, 所以多体项展式法是很有希望的。

对于三原子体系,若原子 A, B 和 C 都为基态,则 $\Sigma V_A^{(1)}$ 为零,故

$$V = V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + V_{BC}^{(2)}(R_{BC}) + V_{CA}^{(2)}(R_{CA}) + V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA}) \quad (2)$$

而对于二体项采用 Murrell-Sorbie 势能函数^[6,7],形式为

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

式中 D_e 为双原子分子的离解能, a_1 , a_2 和 a_3 为参数, $\rho = R - r_e$, R 为核间距, r_e 为双原子分子的平衡核间距.

考虑对称性后可将三体项简化为

$$V^{(3)} = (A + C_1S_1 + C_2S_2^2 + C_3S_3) \prod_i \left(1 - \tanh \frac{\gamma_i S_i}{2}\right) \quad (4)$$

式中 γ_i 为参数, S_i 为对称内坐标. 若选取 C_{2v} 构型为参考结构,相应的参数

$$R_1^0 = R_2^0 = (R_1^e + R_2^e)/2,$$

$R_3^0 = R_3^e$, R_i^0 与 R_i^e 分别表示参考结构与平衡结构的核间距. 这样内坐标定义为

$$D_i = R_i - R_i^0, \quad (i=1, 2, 3),$$

则对称内坐标定义为

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} \quad (5)$$

结果与讨论

对 NaNaK 体系,势能函数(2)有下列形式

$$V = V_{NaK}^{(2)}(R_1) + V_{NaK}^{(2)}(R_2) + V_{NaNa}^{(2)}(R_3) + (A + C_1S_1 + C_2S_2^2 + C_3S_3) \times \left(1 - \tanh \frac{\gamma_1 S_1}{2}\right) \left(1 - \tanh \frac{\gamma_2 S_2}{2}\right) \left(1 - \tanh \frac{\gamma_3 S_3}{2}\right) \quad (6)$$

有关的二体项数据由光谱数据^[8]算出,列于表 1,附带计算出的二至四阶力常数列于表 2.

表 1 二体项的参数

分 子	D_e/eV	$r_e/\text{\AA}$	$a_1/\text{\AA}^{-1}$	$a_2/\text{\AA}^{-2}$	$a_3/\text{\AA}^{-3}$
NaK($X^1\Sigma^+$)	0.6277	3.5890	1.8775	1.1099	0.2701
NaNa($X^1\Sigma_g^+$)	0.7298	3.0789	1.9852	1.2372	0.3169

表 2 二至四阶力常数

分 子	$f_2/\text{aJ}\text{\AA}^{-2}$	$-f_3/\text{aJ}\text{\AA}^{-3}$	$f_4/\text{aJ}\text{\AA}^{-4}$
NaK($X^1\Sigma^+$)	0.1313	0.2368	0.2515
NaNa($X^1\Sigma_g^+$)	0.1715	0.3288	0.3723

对 NaNaK 体系,严格的量子化学计算是相当困难的,因而本文采用了半经验的 DIM 法的计算结果^[9]. 由于此法对 Li_3 和 Na_3 的结果与 *ab initio* 分子轨道理论的结果是合理地一致的,因而对 NaNaK, DIM 法的结果可以使用. 为了确定式(6)中的参数 A , C_1 , C_2 和 C_3 , 使

表 3 三体项的参数

A/eV	$C_1/\text{eV}\text{\AA}^{-1}$	$C_2/\text{eV}\text{\AA}^{-2}$	$C_3/\text{eV}\text{\AA}^{-1}$	$\gamma_1/\text{\AA}^{-1}$	$\gamma_2/\text{\AA}^{-1}$	$\gamma_3/\text{\AA}^{-1}$
0.87865	0.36247	-0.21307	0.26609	1.40	0	0.65

用了 DIM 法的 C_e 平衡构型参数, 见图 1, 其 $D_e=1.0364\text{eV}$. 式(6)中取 $\gamma_2=0$, γ_1 和 γ_3 由优选得最佳值, 连同其余参数一同列于表 3.

图 2—7 中, 按不同的坐标和角度绘出了有关的势能面, 本文所得到的势能函数所决定的势能面有如下主要特征.

图 2 正确地复现了 C_e 平衡构型, 构型参数、离解能等与文献一致^[9]. 从图 3 和图 4 可看到存在稳定的 C_{∞} 平衡构型, 其 $R_{\text{NaK}}=3.5\text{\AA}$, $R_{\text{NaNa}}=3.1\text{\AA}$, $D_e=1.03\text{eV}$, 构型参数与 DIM 结果一致, D_e 较该法结果高 0.024eV . 从图 5 至图 7 可看到, 不存在 D_{∞} 的平衡构型, 而这个构型是 DIM 法计算的结果. 对势能面的分析指出: K 原子沿着垂直于 NaNa 轴方向从上方穿过 NaNa 轴到下方, 将经历一个 D_{∞} 构型的过渡态, 我们认为这样的结果是合理的.

本文的计算和绘图是使用自编的 BASIC 语言程序在 Apple II 微机上进行的.

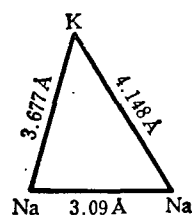
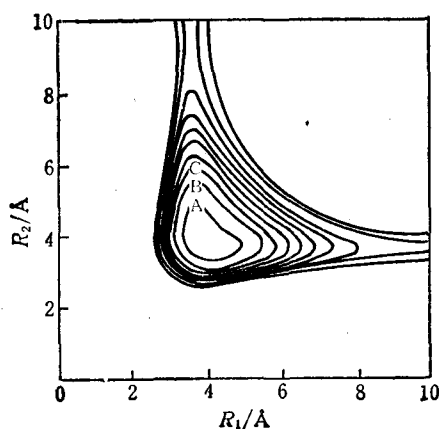
图 1 C_e 构型

图 2 NaNaK 体系势能面
 Δ 为 -1.02eV , 间隔 $+0.05\text{eV}$

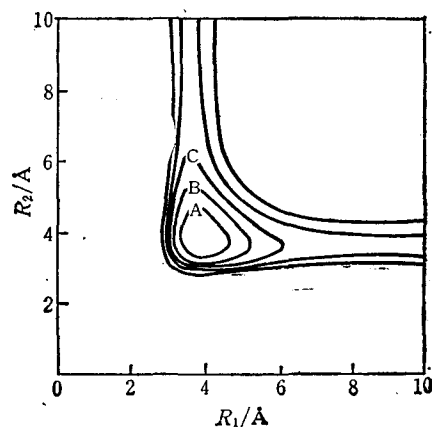
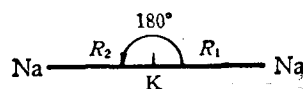
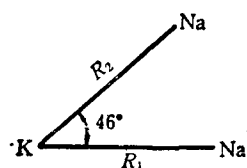


图 3 NaNaK 体系势能面
 Δ 为 -1.0eV , 间隔 $+0.1\text{eV}$



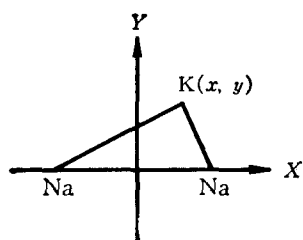
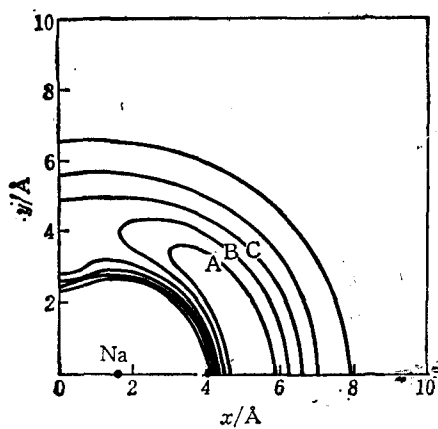


图4 NaNaK 体系势能面
 Δ 为 -1.2eV , 间隔 $+0.1\text{eV}$
 固定 NaNa 键距为 8.116\AA

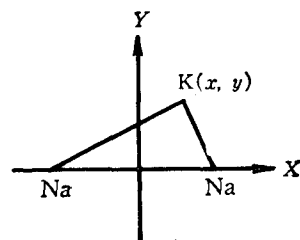
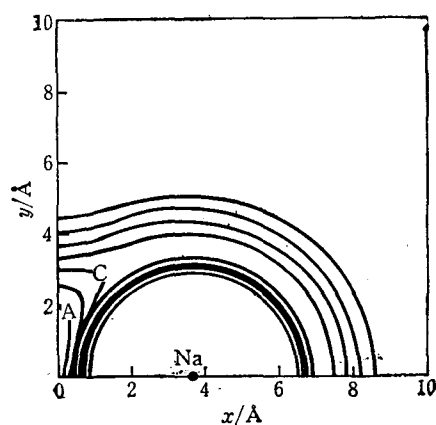


图5 NaNaK 体系势能面
 Δ 为 -0.9eV , 间隔 $+0.1\text{eV}$
 固定 NaNa 键距为 7.048\AA

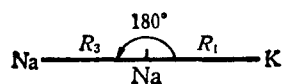
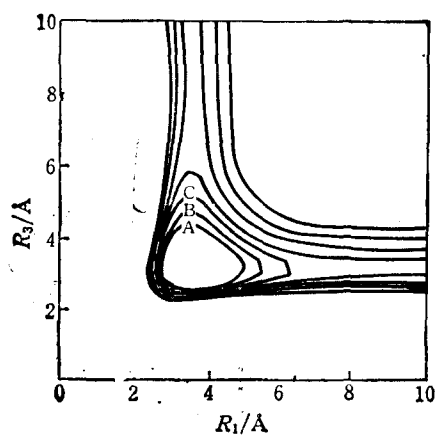


图6 NaNaK 体系势能面
 Δ 为 -0.9eV , 间隔 $+0.1\text{eV}$

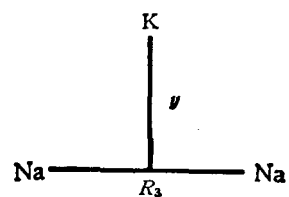
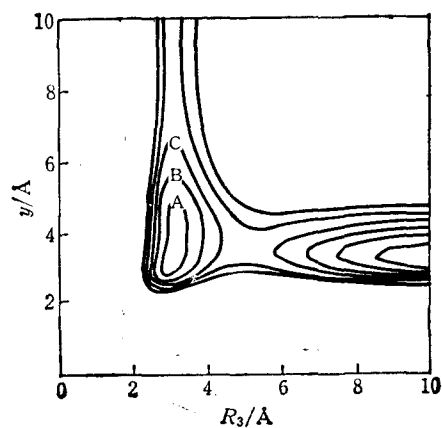


图7 NaNaK 体系势能面
 Δ 为 -1.1eV , 间隔 $+0.1\text{eV}$

参 考 文 献

- [1] Sato, S., *J. Chem. Phys.*, **1955**, *23*, 2465.
- [2] Sorbie, K. S.; Murrell, J. N., *Mol. Phys.*, **1975**, *29*, 1387.
- [3] Murrell, J. N.; Zhu, Z.-H., *J. Mol. Struct.*, **1983**, *103*, 235.
- [4] Foster, P. J.; Leckenby, R. E.; Robbins, E. J., *J. Phys. B.*, **1967**, *2*, 478.
- [5] Whitehead, J. C.; Grice, R., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1973**, *55*, 320.
- [6] Murrell, J. N.; Sorbie, K. S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1974**, *70*, 1552.
- [7] 朱正和, 沈守瑶, 牟炜明, 李麟, 分子科学与化学研究, **1984**, *3*, 368.
- [8] Huber, K. P.; Herzberg, G., "Molecular Spectra and Molecular Structure", Vol. 4, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.
- [9] Richtsmeler, S. C.; Hendewerk, M. L.; Dixon, D. A., *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 3932.

The Analytical Potential Energy Function for NaNaK System

Tian, Zhi-Yue* Xu, Zong-Rong

(School of Pharmacy, Huaxi Medical University, Chengdu)

Abstract

The analytical potential energy function for NaNaK system has been derived using the simplified method of many-body terms expansion. The general features of the potential energy surfaces are reasonable.