

两体扰动势构造 CO₂ 通道反应的三原子体系解析势

王泽新* 张晓明 乔青安 贾红英*

(山东师范大学化学系 济南 250014)

摘要 应用两体扰动势,成功地构造了线性三原子分子 CO₂ 平衡态及通道反应的三原子体系相互作用解析势.势函数不但定量地描述了 CO₂ 平衡态的临界特性,而且势能面正确地描述了 O(¹D) + CO(X¹ +) → CO₂ C(³P) + O₂(X_g³ -) 通道反应的性质.理论分析与实验推测结果非常吻合.

关键词 CO₂, 两体扰动势,三原子体系,解析势能面,通道反应

Analytic Potential of Three-Atom Interaction for Pathway Reaction of CO₂ Constructed by Perturbation Potential of Two-body

WANG, Ze-Xin* ZHANG, Xiao-Ming QIAO, Qing-An JIA, Hong-Ying

(Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan 250014)

Abstract Linear three-atom molecule CO₂ equilibrium state and interaction analytic potential of the pathway reaction of three-atom system have been successfully constructed by using the two-body perturbation potential. The potential function quantitatively describes the critical characters of CO₂ equilibrium state, and the potential energy surface correctly describes the characters of pathway in O(¹D) + CO(X¹ +) → CO₂ C(³P) + O₂(X_g³ -) reaction. The theoretical analysis is in good agreement with the experimental results.

Key words CO₂, two-body perturbation potential, three-atom system, analytic potential energy surface, pathway reaction

分子势能面是理论化学的重要研究课题之一,特别是解析势能面在理解分子现象,如光谱性质、分子结构等方面起着重要的作用.在考察碰撞反应及分子反应过渡态的各种性质时,都需要获得一个能够反映出体系特性的势能面.为构筑势能面,在选定了基本构型坐标和确定了非基本的独立构型坐标后,关键的问题是如何求得相互作用势函数.早期的势能面计算基于价键理论,而较近的工作则多数是建立在分子轨道理论的基础上.

CO₂ 作为自然界中最普通的分子之一,人们对其各种特性进行了大量研究^[1~14],并取得了与实验较为一致的结果.针对三原子线性分子,Requena 等^[7]提出了一种新的坐标变换方式,用来研究 CO₂ 分子的各个高振动激发态和振动能级.最近,Zúñiga 等^[9]优选参数后,用 Many-body Single-value 方法得到了基态 CO₂ 和 CS₂ 分子的势能面,并计算了不同激

发态分子的振动频率.Murrell 等^[13,14]利用 DIM, Many-body expansion 等方法,研究了分子间、内相互作用势,并得到了许多多原子分子的势能面,包括 SO₂, HCN, C₂H₂, H₂CO 等.值得一提的是,作者还提出了一种处理三原子分子的 MC 方法,消除了势能面上的峰点(cusp point),获得了较好的结果,但该方法所用的参数较多,计算过程复杂繁琐.

尽管人们已经获得了大量关于多原子分子的信息,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的工作.本课题组曾提出了两体扰动势的概念,以及通过两体扰动势构造三原子相互作用体系解析势的理论方法,并处理了非线性 H₂O^[15]分子和线性 CO₂ 分子两个体系算例.本文以线性 CO₂ 分子为例,得到了 CO₂ 分子的全势能面及基态振动频率、键长、键角等数据,计算结果与实验结果符合较好.这种方法是一种半经验方法,其优点在于构造势函数和计算

* E-mail: wangzexin@sdu.edu.cn; Tel: 0531-6188848

Received January 26, 2003; revised and accepted June 25, 2003.

山东省自然科学基金(No. Y2002B09)资助项目.

方法简便明了,可调参数较少,且计算无须占用大量机时.

1 计算方法

1.1 两体扰动势

描述两体相互作用的解析势有多种,本研究采用 Morse 势来描述两体势 V^{II}

$$V^{\text{II}}(R) = D(F^2 - 2F) \quad (1)$$

其中, $F(R) = \exp[-(R - R_0)]$, 该两体势是两体距离 R 的函数,并以 R 时为势能零点. 两体势包括两部分势的加和,即排斥势和吸引势的加和. 对于三原子体系,如果将基态原子之间距离为无穷远时的势能定为零点,当其中任意两个原子接近时,体系的势函数都可以用(1)式描述. 此时的物理图象是一个双原子分子和一个与该分子没有相互作用的孤立的基态原子组成的三原子体系. 设想该孤立的基态原子向双原子分子接近时,双原子分子将受到扰动,首当其冲的必然是两体势(1)式中的吸引势项. 将受到扰动的两体相互作用势表示为

$$V(\dots, R, \dots) = D(F^2 - GF) \quad (2)$$

显然 G 函数体现了孤立原子和双原子分子之间的相互作用,其必然和孤立原子与双原子分子中的每个原子的距离有关,本文称 G 为扰动函数,此时的孤立原子称为扰动原子. 由于式(2)中引进了扰动函数 G ,该式被融进了三体相互作用的两体势,本文称之为两体扰动势. 很明显,两体扰动势不仅和双原子分子的距离 R 有关,而且还与多个原子对的距离有关,因而用 $V(\dots, R, \dots)$ 表明两体扰动势的多体函数关系. 对于多原子体系,体系中的任何原子都可以成为扰动原子和原子对中的原子. 为了叙述方便,本文中提出某一原子对时,另外的原子被认为是扰动原子.

两体扰动势可以分解为两体势项和多体扰动项

$$V(\dots, R, \dots) = V^{\text{II}}(R) + V^{\text{III}}(\dots, R, \dots) \quad (2a)$$

当两体势 V^{II} 用 Morse 势描述时,多体扰动项 V^{III} (对于三原子体系为三体扰动项)可表示为

$$V^{\text{III}}(\dots, R, \dots) = (2 - G)DF \quad (3)$$

从式(3)可知,当扰动原子远离双原子分子一定距离,对双原子分子的作用消失而变成孤立原子时,扰动函数的渐进性质为 $G \rightarrow 2$, 多体扰动项 $V^{\text{III}} = 0$.

1.2 三原子体系相互作用势

三原子体系可视为由三对原子构成,体系的势能是原子对距离 R_i 的函数, CO_2 分子体系的原子对编号如图1所示,

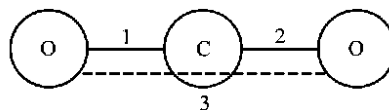


图1 CO_2 分子体系示意图

Figure 1 Sketch map of CO_2 molecule

原子的编号 C, O, O 分别为 1, 2, 3. 本研究用 $i(n, m)$ 表示 n 和 m 原子构成的 i 原子对,则上述编号的 CO_2 体系的三个原子对为 1(1, 2), 2(1, 3), 3(2, 3). 势能表示为三对两体扰动势之和

$$E(R_1, R_2, R_3) = \sum_i V_i(R_1, R_2, R_3) \quad (4)$$

每对两体扰动势表示为

$$V_i = D_i(F_i^2 - G_i F_i) \quad (5)$$

或写成两体势和三体扰动势之和

$$V_i = V_i^{\text{II}} + V_i^{\text{III}} \quad (5a)$$

其中

$$F_i(R_i) = \exp[-(R_i - R_{0i})] \quad (6)$$

式中的 D_i , G_i 和 R_{0i} 为 i 原子对的 Morse 参数.

将扰动原子对于 $i(n, m)$ 原子对的扰动分解为对该原子对中每个原子的扰动之和,扰动函数 G 表示为

$$G_i(\dots, R_j, \dots) = \sum_j G_{nj}^i(R_j) + \sum_j G_{mj}^i(R_j) \quad (7)$$

对于三原子体系,只有一个扰动原子,因此扰动函数 G 简化为

$$G_i(\dots, R_j, \dots) = G_{nj}^i(R_j) + G_{mj}^i(R_j) \quad (7a)$$

式(7)中, $G_{nj}^i(R_j)$ 表示扰动原子与 $i(n, m)$ 原子对中的 n 原子构成第 j 个对时的扰动函数,其为 R_j 的函数. $G_{nj}^i(R_j)$ 的选择很关键,并不是唯一的. 本文的选择描述如下

$$G_{nj}^i(R_j) = \exp(-i_{nj}/R_j^{s_{nj}} + H_{nj}^i) \quad (8)$$

式(8)中, H_{nj}^i 是和 R_j 有关的高斯函数扰动项,表示为

$$H_{nj}^i(R_j) = x_{nj}^i \exp[-(R_j - y_{nj}^i)^2/z_{nj}^i] \quad (9)$$

扰动函数中的 i_{nj} , s_{nj}^i 以及高斯函数扰动项中的 x_{nj}^i , y_{nj}^i 和 z_{nj}^i 分别为 $i(n, m)$ 原子对中的多体扰动参数. 并非每个原子对的扰动函数中都会出现高斯函数扰动项. 如果 $x_{nj}^i = 0$, 则高斯函数扰动项 $H_{nj}^i = 0$.

在 CO₂ 体系中, 对于 3(2, 3) 原子对 (O—O 对), 高斯函数扰动项即为零, 其扰动函数中不会出现高斯扰动参数. 对于 1(1, 2), 2(1, 3) 是相同的原子对 (C—O 对), 显然多体参数有下列关系, 即

$$\begin{aligned} i_{12} &= i_{11}, \quad i_{23} = i_{33}, \quad i_{21} = i_{32}; \quad s_{12}^1 = s_{11}^1, \quad s_{23}^1 = s_{33}^1, \quad s_{21}^1 = s_{32}^1 \\ X_{12}^1 &= X_{11}^1, \quad X_{23}^1 = X_{33}^1; \quad Y_{12}^1 = Y_{11}^1, \quad Y_{23}^1 = Y_{33}^1; \quad Z_{12}^1 = Z_{11}^1, \quad Z_{23}^1 = Z_{33}^1 \end{aligned}$$

1.3 扰动函数 $G_{ij}(R_j)$ 的渐进性质

显然, 扰动原子作用于原子对 i 的扰动是短程相互作用. 也就是说, 只要 R_j 达到足够远的距离时 (不需要 R_j 趋于无穷远), 扰动原子对于原子对 i 的扰动作用消失, $G_{ij}(R_j)$

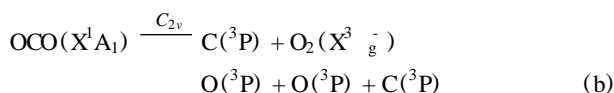
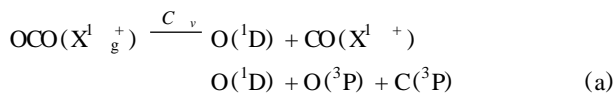
1, 即 G_i . 多体扰动参数 s_{nj}^i 明显影响扰动衰减的快慢. 此时, 三原子体系势 E 等于原子对 i 的两体势式 (1), 形成双原子分子和一个孤立基态原子的物理图象.

当扰动原子从不同方位接近原子对 i 时, 可能被吸引, 体系势能下降, 导致生成三原子分子; 也可能被排斥, 体系势能升高, 不能形成三原子分子. 前者高斯扰动起到关键作用, 使得扰动函数 $G_{nj}^i(R_j) > 1$.

很明显, 当扰动原子进一步地接近原子对的任一原子时, 只要距离小于平衡距离, 都会引起体系势能的急剧升高, 此时扰动函数 $G_{nj}^i(R_j) \rightarrow 0$.

1.4 反应通道的自旋多重态对称性匹配

CO₂ 是典型的三原子线性分子, 其基态的电子组态为 $X^1_g^+$, 点群对称性为 $C_{\infty h}$. 光谱学研究表明: CO₂ 有三个基频, 即对称的伸缩振动、反对称的伸缩振动和弯曲振动. 文献^[13, 14]给出 CO₂ 分子的解离通道如下:



反应通道 (a) 为基态物种反应通道, C—O 对的两体势 V^{II} 可以用式 (1) 表示. 因为体系势函数以形成三个孤立基态原子时为势能零点, 基态 O(³P) 和激发态 O(¹D) 能量相差约 $V_0^1 = 1.958 \text{ eV}$. 因此必须特殊处理编号为 1 和 2 的 C—O 对的两体势 V_1^{II} 和 V_2^{II} , 以满足通道反应自旋对称性的匹配.

从图 2 可见, 基态 CO 和激发态 CO 的势函数在 $R_s = 0.2491 \text{ nm}$ 处有一个交点. 本研究在 R_s 附近采用了高斯连接函数 $f = e^{-a(R - R_s)^2} - b$, 并保持一阶导数连续, 求得连接点 r_1

和 r_2 及连接参数 a 和 b . 经过以上处理后, C—O 对两体势表示可见式 (10). 由式 (10) 描述的 C—O 对两体势曲线如图 3 所示.

$$V^{\text{II}}(R) = \begin{cases} D(F^2 - 2F) + V_0^1 & R < r_1 \\ f & r_1 < R < r_2 \\ D(F^2 + 2F) & R > r_2 \end{cases} \quad (10)$$

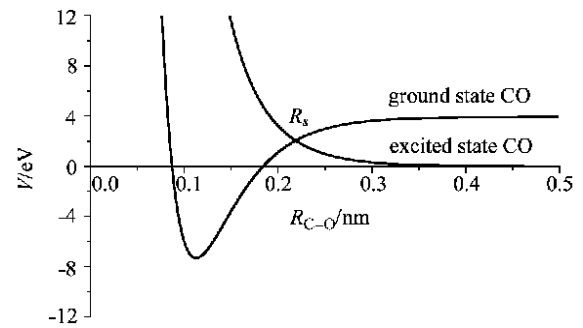


图 2 基态与激发态 CO₂ 对势示意图

Figure 2 Couple potential sketch map of ground state and excited state CO₂

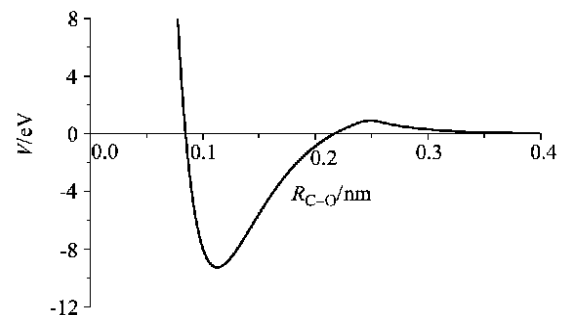


图 3 添加转换函数后 CO 对势曲线示意图

Figure 3 Couple potential curve scheme of CO after adding conversion function

2 计算结果与讨论

表 1 描述了 CO 和 O₂ 对两体势的 Morse 参数, 数据均取自文献^[16].

表 1 CO 和 O₂ 的 Morse 势参数

Table 1 Morse parameters of CO and O₂

	R_e/nm	D_e/eV	ω_e/nm^{-1}
CO($X^1_g^+$)	0.1128	11.226	0.2299
O ₂ ($X^3_g^-$)	0.1208	5.213	0.2653

通过平衡态和反应通道的性质, 优选的多体扰动参数如下:

$$\begin{aligned} \frac{1}{12} = \frac{2}{11} = 0.92, \quad \frac{1}{23} = \frac{2}{33} = 3.92; \quad \frac{3}{21} = \frac{3}{32} = 4.89; \\ s_{12}^1 = s_{11}^2 = 3.09; \quad s_{23}^1 = s_{33}^2 = 5.011; \quad s_{21}^3 = s_{32}^3 = 4.91; \\ x_{12}^1 = x_{11}^2 = 0, \quad x_{23}^1 = x_{33}^2 = 0.67; \quad y_{12}^1 = y_{11}^2 = 0.74, \\ y_{23}^1 = y_{33}^2 = 2.25; \quad z_{12}^1 = z_{11}^2 = 0.9575, \quad z_{23}^1 = z_{33}^2 = 5.8 \end{aligned}$$

C—O 对两体势的高斯连接点为: $r_1 = 0.2290 \text{ nm}$, $r_2 = 0.2560 \text{ nm}$. 相应的连接参数为 $a = 1543.7 \text{ nm}^{-2}$, $b = 0.0782 \text{ eV}$.

2.1 基态 CO_2 分子的平衡性质

表 2 汇总了本文计算结果和实验测量获得的基态 CO_2 分子的平衡性质. 本文结果和实验结果比较, 反映键伸缩的正则振动 ν_1 和反映角伸缩的正则振动 ν_3 偏低, ν_1 , ν_2 及 $R_{\text{C-O}}$ 和实验结果相比, 相对偏差不超过 5%, 而 ν_3 偏差较大, 但也不超过 10%, 综合比较来看, 本实验获得的基态 CO_2 分子的平衡性质和实验结果符合得很好.

2.2 O 原子对 C—O 原子对的扰动

为了考察 O 原子对 C—O 原子对的扰动, 将 C—O 原子对固定在平衡距离位置, 以原子对的中心为坐标零点, 允许扰动 O 原子从各种方位趋近 C—O 原子对, 获得的势能面如图 4 所示. 分析图 4 势能面可以发现, 当扰动的 O 原子沿 C 原子一端接近 C—O 原子对时, 不需要克服势垒. 也就是说, 扰动 O 原子受到吸引势的作用, 一旦被与 C—O 原子对键轴方向成 180° 角方位的势阱捕获, 将导致稳定 CO_2 分子的生

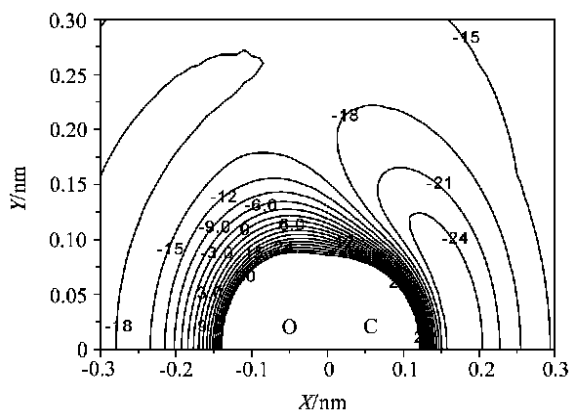


图 4 O 原子对 CO 分子的扰动势能面

Figure 4 Perturbation potential energy surface of O atom to CO molecule

成. 当扰动 O 原子沿 O 原子一端接近 C—O 原子对时, 虽然也可以形成一个较稳定的 O—O—C 线性分子结构, 但该态能量较高, 远远不如 CO_2 分子稳定. 本研究获得的该势能面的性质和其它理论结果^[3,9,14]完全一致.

当然, 扰动 O 原子接近 C—O 原子对时, 受到扰动的 C—O 原子对的键长不会固定在平衡距离不变. 为此, 将扰动 O 原子沿着一个固定方位接近 C—O 原子对, 以考察 O 原子对 C—O 键长的影响. 本文固定 CO_2 夹角为 180° , 以两个 C—O 键长为变量作势能面, 如图 5 所示. 该势能面表明, 当扰动 CO 分子的原子沿和 C—O 原子对键轴方向成 180° 角方位接近 C—O 原子对时, 随着体系能量的降低, C—O 原子对的键长也在逐渐微微降低. 当两个 C—O 原子对的键长约为 0.1128 nm 时, 体系的能量最低, 此时形成稳定的基态三原子分子.

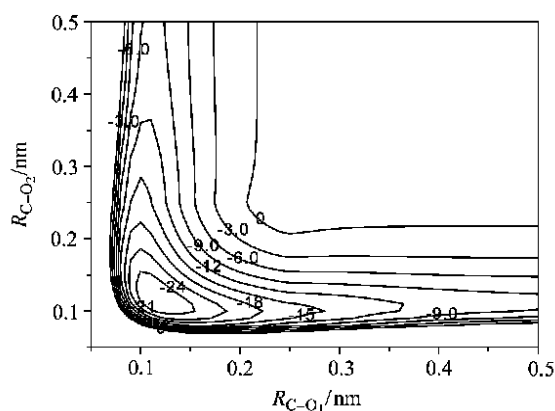


图 5 CO_2 分子的全势能面示意图

Figure 5 Total potential energy surface scheme of CO_2 molecule

2.3 C 原子对 O—O 原子对的扰动

为了详细考察反应通道 (b) 的性质, 本文计算了 C 原子垂直插入 O_2 的势能面, 如图 6 所示. 分析图 6 的势能面可知, 当扰动 C 原子以 C_{2v} 对称性垂直地靠近氧分子时, 随着 C—O₂ 间距离 z 的逐渐减小, 扰动 C 原子对 O_2 的扰动加剧, 使得 O—O 对的两个氧原子逐渐拉大距离, 体系势能逐渐降低, 在横坐标 O—O 间距离为 0.2332 nm 且 O—C—O 间夹角为 180° 时生成稳定的基态 CO_2 . 经过计算发现, 此垂直插入反应需要克服一个约 2.53 eV 的活化势垒, 这一点与 Murrell^[14] 的计算结果不一致, 他们对 CO_2 和 CS_2 分子的垂直插

表 2 CO_2 分子基态性质计算结果与实验值^[17~20]对照

Table 2 Comparison between the calculated results and the experimental values^[17~20] of the ground state characters of CO_2

	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}	ν_3 / cm^{-1}	$R_{\text{C-O}} / \text{nm}$	$\angle / (^\circ)$
This work	2237.1	1327.5	603.6	0.1166	180
Experiments ^[17~20]	2349.3	1285.5, 1340	667.3	0.115 ~ 0.11615	180
Error/ %	- 4.78	+ 3.27, - 0.93	- 9.54	+ 1.39, + 0.387	0

入反应进行了计算研究,结果发现:前者不存在活化垒,而后者存在一个约 2.1 eV 的活化垒. 鉴于 CO₂ 与 CS₂ 分子在分子结构,点群对称性及反应通道等各个方面的相似性,他们的计算结果令人疑惑. 与之相比,本文的结果较令人信服.

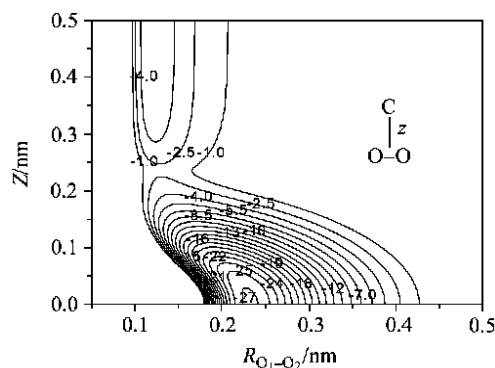


图 6 C 原子垂直插入 O₂ 分子反应通道势能面

Figure 6 Potential energy surface of reactive channels with C atom inserting O₂ molecule vertically

3 结论

本文的主要目的是介绍通过两体扰动势构造三原子通道反应体系解析势函数的理论方法. 并构造和分析了线性三原子分子 CO₂ 通道反应体系解析势的性质, 获得了令人满意的结果. 本文给出的 CO₂ 通道反应体系解析势的进一步考察, 需要通过散射或准经典轨迹等方法的计算, 尚可获得准确的评价. 同时, 该理论方法比较容易推广到四原子体系解析势函数的构造.

References

- 1 Zang, Y.-R. *Dynamics of Chemical Reaction*, Nankai University Press, Tianjin, **1995** (in Chinese).
(臧雅茹, 化学反应动力学, 南开大学出版社, 天津, **1995**.)
- 2 Vučelić, M.; Črn, Y.; Sabin, J. R. *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 3003.
- 3 Pacansky, J.; Wahigren, U.; Bagus, P. S. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 2740.
- 4 Bercon, W. B.; Brown, K. C.; Steele, D.; Peters, D. J. *Chem. Phys.* **1981**, 85, 1998.
- 5 Allen, W. D.; Yamaguchi, Y.; Császár, A. G.; Clabo Jr, D. A.; Remington, R. B.; Schaefer, H. *Chem. Phys.* **1990**, 145, 427.
- 6 Pique, J. P.; Manner, J.; Sitja, G.; Joyux, M. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6495.
- 7 Requena, A.; Bastida, A.; Zúñiga, J. *Chem. Phys.* **1993**, 175, 255.
- 8 Martin, J. M. L.; Taylor, P. R.; Lee, T. J. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 205, 535.
- 9 Zúñiga, J.; Bastida, A.; Alacid, M.; Requena, A. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 670.
- 10 Lénard, C.; Rosmus, P.; Carter, S.; Handy, N. C. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 6495.
- 11 Zheng, Y.-J.; Ding, S.-L. *Chin. Sci. Bull.* **1999**, 44, 2041 (in Chinese).
(郑雨军, 丁世良, 科学通报, **1999**, 44, 2041.)
- 12 Zheng, Y.-J.; Ding, S.-L. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 56 (in Chinese).
(郑雨军, 丁世良, 化学学报, **2000**, 58, 56.)
- 13 Murrell, J. N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C. *Molecular Potential Energy Function*, Wiley-Interscience Publication, London, **1984**.
- 14 Murrell, J. N.; Gao, H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1987**, 83, 683.
- 15 Zhang, W.-X.; Tian, F.-H.; Chen, S.-G.; Wang, Z.-X. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2003**, 19, 543 (in Chinese).
(张文霞, 田凤惠, 陈守刚, 王泽新, 物理化学学报, **2003**, 19, 543.)
- 16 Huber, K.P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV, Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.
- 17 Yao, Y.-B.; Xie, T.; Gao, Y.-M. *The Handbook of Physical Chemistry*, Shanghai Science and Technology Press, Shanghai, **1985** (in Chinese).
(姚允斌, 解涛, 高英敏. 物理化学手册, 上海科技出版社, 上海, **1985**.)
- 18 Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 2, Translated by Wang, D.-C., Science Press, Beijing, **1986** (in Chinese).
(G. 赫兹堡著, 分子光谱与分子结构, 第二卷, 王鼎昌译, 科学出版社, 北京, **1986**.)
- 19 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 71st edn., Ed.: Lide, D. R., CRC, Boca Raton, Florida, **1990**.
- 20 Yin, Y.-J. *Compendious Chemical Handbook of Physics*, Higher Education Press, Beijing, **1988** (in Chinese).
(印永嘉, 物理化学简明手册, 高等教育出版社, 北京, **1988**.)

(A0301263 SONG, J. P.; DONG, H. Z.)