

构造 SO₂ 分子势能面的李代数方法

郑雨军 丁世良*

(山东大学理论化学研究室 济南 250100)

摘要 把李代数方法得到的 SO₂ 分子的代数 Hamiltonian, 利用相干态基经典化并找到一个新的变换, 将分子的键角引入, 而得到 SO₂ 分子的势能面. 由该势能面计算的解离能, 所给出的势能面的立体图和相应的等高线以及力常数与其他方法给出的相一致. 该方法可以推广到多原子分子及反应体系.

关键词 SO₂ 分子, 势能面, 高激发振动态, 李代数

Constructing Potential Energy Surface of SO₂ Using Lie Algebra

ZHENG Yu - Jun DING Shi - Liang*

(Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100)

Abstract Algebraic Hamiltonian of SO₂ molecule is classified using coherent state. The potential energy surface is derived from classical Hamiltonian. We proposed a new transformation for introducing the bond angle to the potential energy surface. We calculated the force constants and dissociation energy using this potential energy surface, and create the surface figure and its contour. These results are in good agreement with previous results. This method can be easily extended to polyatomic molecules.

Keywords molecule SO₂, potential energy surface, highly excited vibrational states, Lie algebra

确定分子的势能面是理论化学的重要课题之一. 现代激光技术的发展, 人们观测了大量的三原子分子的振动高激发态数据, 提供了分子的大量信息. 近几年, 无论在分析实验数据还是在 *ab initio*^[1a, 1b] 方面, 获得了许多有关势能面的信息. 尽管如此, 将这些信息转化成函数的表现形式仍是一项重要的工作^[1c].

代数方法提供了一种非常有效的方法来计算分子的振动高激发态能级^[2-4]. 由于李代数方法给出的 Hamiltonian 不能明显地给出动能和势能. 本文对 SO₂ 分子代数 Hamiltonian 经典化, 求得了该分子的

势能面. 并用该势能面计算了 SO₂ 分子的解离能及力常数等.

1 理论

这里我们只给出理论概要, 详细的理论推导请见文献[2, 4]. SO₂ 分子的 Hamiltonian 可以展开成其所属动力学对称性群中各有关子群的 Casimir 算子之和, 即:

$$H = A_1 C_1 + A_2 C_2 + A_{12} C_{12}^{(1)} + A_{12}' C_{12}^{(2)} + \lambda M_{12} + \cdots \quad (1)$$

* E-mail: Shlaudin@sdu.edu.cn

收稿日期: 1999-01-26, 修回日期: 1999-04-26, 定稿日期: 1999-07-02, 国家自然科学基金(19664033, 29773027), 吉林大学理论和计算化学国家重点实验室, 山东省自然科学基金(y96B03022)资助项目

(Received January 26, 1999. Revised April 26, 1999. Accepted July 2, 1999)

其中, $A_1, A_2, A_{12}, A_{12}', \lambda$ 是展开系数. C_1, C_2 分别是其子群 $O_1(4)$ 和 $O_2(4)$ 的 Casimir 算子, 而 $C_{12}^{(1)}, C_{12}^{(2)}$ 则是其子群 $O_{12}(4)$ 的两个 Casimir 算子, M_{12} 称为 Majorana 算子. 代数结构的几何空间称为陪集空间.

在陪集空间中, 其相干态可写成 $|[N], \vec{\xi}\rangle$, 那么, 相应的经典 Hamilton 为:

$$H_{cl} = \langle \vec{\xi}, [N] | H | [N], \vec{\xi} \rangle \quad (2)$$

$$V(q_1, q_2) = (A_1 + A_{12}) N_1^2 (2 - q_1^2) q_1^2 + (A_2 + A_{12}) N_2^2 (2 - q_2^2) q_2^2 + 2A_{12} N_1 N_2 [(2 - q_1^2)(2 - q_2^2)]^{1/2} q_1 \cdot q_2 + \frac{1}{4} \lambda N_1 N_2 \{ (2 - q_2^2) q_1^2 + (2 - q_1^2) q_2^2 - 2[(2 - q_1^2)(2 - q_2^2)]^{1/2} q_1 \cdot q_2 + 2(q_1 \times q_2)^2 \} \quad (5)$$

定义正则变量与分子坐标变量的变换如下:

$$q_i^2 = e^{\beta_i(r_i - r_{ie})}, (i = 1, 2) \quad (6)$$

式(5)中, q_1 和 q_2 的夹角并不是分子的键角, 必须将键角引入后, 才能算是真正可用的势能面. 为此, 我们作变换:

$$a_1 \cdot a_2 = \frac{1}{\cosh \alpha (\phi - \phi_0)} \quad (7)$$

其中, $a_i (i = 1, 2)$ 是沿 q_i 的单位矢量, r_i 是键 i 的键长, r_{ie} 是键 i 的平衡键长, β_i 是光谱参数, ϕ 是键角, ϕ_0 是平衡键角. 利用式(5) ~ (7), 写出键角的振动方程, 从频率计算公式, 可得到参数 α 的表达式如

$$V(r_1, r_2, \phi) = (A_1 + A_{12}) N_1^2 [2 - e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})}] e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})} + (A_2 + A_{12}) N_2^2 [2 - e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})}] e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})} + 2A_{12} N_1 N_2 \{ [2 - e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})}] e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})} [2 - e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})}] e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})} \}^{1/2} \frac{1}{\cosh \alpha (\phi - \phi_0)} + \frac{1}{4} \lambda N_1 N_2 \{ 2e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})} + 2e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})} - 2e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e}) - \beta_2(r_2 - r_{2e})} \frac{1}{\cosh^2 \alpha (\phi - \phi_0)} - 2[(2 - e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})}) e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})} (2 - e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})}) e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})}]^{1/2} \frac{1}{\cosh \alpha (\phi - \phi_0)} \} \quad (10)$$

2 计算结果

对 SO₂ 分子, $A_1 = A_2, \beta_1 = \beta_2 = \beta$, 计算所需要的参数值由文献[2]中的方法确定并列于表 1. 其中, 展开系数 A_1, A_{12} 和 λ 可由光谱数据拟合得到. α 和 β 分别按式(8)和(9)求得.

表 1 SO₂ 分子势面的系数*

N	163
A_1/cm^{-1}	-1.5934397
A_{12}/cm^{-1}	-0.0585123
λ/cm^{-1}	0.59870615
$10^{-1} \times \beta/\text{nm}^{-1}$	2.1989
$10 \times r_{ei}/\text{nm}$	1.481
α	1.7249

* α 和 N 无量纲.

在相空间中, 引入正则坐标 q_i 和正则动量 $p_i (i = 1, 2)$, 则 H_{cl} 即为 q_i 和 p_i 的函数, 即:

$$H_{cl} = H_{cl}(q_1, p_1, q_2, p_2) \quad (3)$$

定义:

$$V(q_1, p_2) = H_{cl}(q_1, p_1 = 0, q_2, p_2 = 0) \quad (4)$$

经计算并化简后, 用正则坐标表示的势能为^[4]:

下:

$$\alpha = \frac{2\pi c\nu}{N} \sqrt{\frac{m}{(-4A_{12} + 3\lambda)(1 + \frac{2m}{M} \sin^2 \frac{\phi_0}{2})}} r_e \quad (8)$$

M 表示三原子分子中心原子的质量, m 是两端原子的质量. 而 ν 表示分子弯曲振动的频率. c 是光速. 对 SO₂ 分子 $r_{1e} = r_{2e} = r_e$. 而 β_i 由下式给出^[5]:

$$\beta_i = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu_{iA}}{D_{ie} h}} \omega_{ie} \quad (9)$$

其中, ω_{ie}, μ_{iA} 和 D_{ie} 与文献[5]所述的含义完全一样. 所以势能面可写成:

从上节得到的势能面(10), 可求得分子的解离能:

$$D_e = -(A_1 + A_{12}) N_1^2 - (A_2 + A_{12}) N_2^2 - 2A_{12} N_1 N_2 \quad (11)$$

而分子一个键的解离能是:

$$D_{ei} = -(A_i + A_{12}) N_i^2, (i = 1, 2) \quad (12)$$

由(11)式及(12)式计算的分子的解离能及键的解离能分别是 11.24eV 和 5.428eV, 与实验值(分别是 11.19eV, 5.43eV)相当吻合. 图 1 给出了 SO₂ 分子在平衡键角的势能面的立体图. 图 2 给出了与图 1 相应的等高线图, 图中的等高线从 -1eV 开始, 每隔 0.9eV, 共给出 11 条等高线. 图 3 给出了取图 4 的坐标时的等能线图. 它们与文献[1c]非常一致.

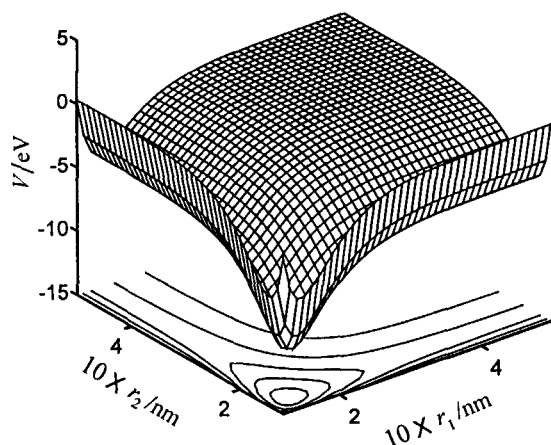


图1 SO_2 分子的势能曲面
键角固定在平衡位置

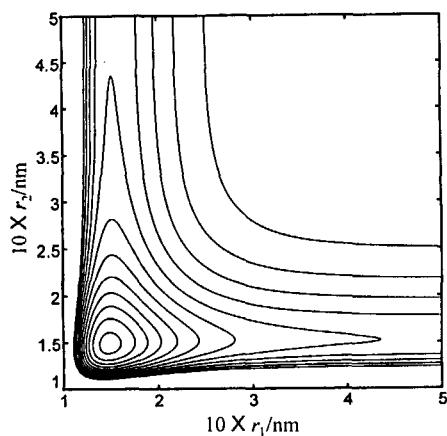


图2 相应图1 势能面的等高线图
从 -1eV 开始, 间隔 0.9eV , 共给出 12 条等高线

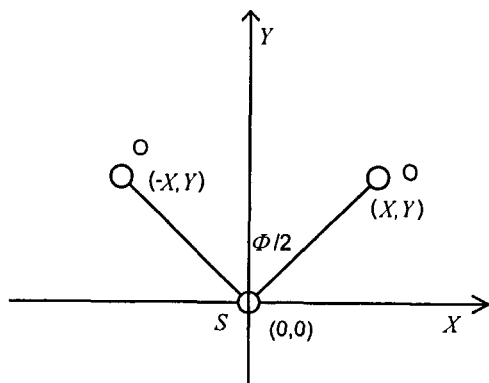


图3 选取的分子坐标
 $X = r \sin \phi/2$, $Y = r \cos \phi/2$, 已经令 $r_1 = r_2 = r$

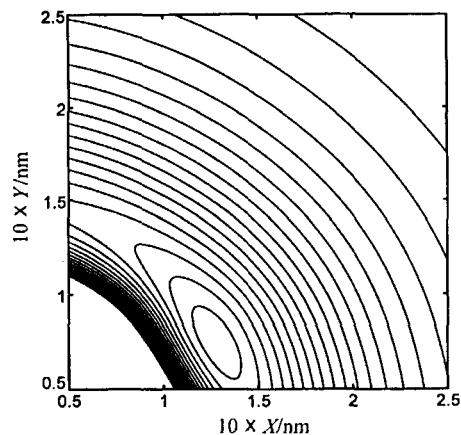


图4 对应图3 坐标的分子的等高线图

3 讨论

我们用由光谱数据拟合确定了代数 Hamiltonian 的展开系数, 通过经典化该代数 Hamiltonian 给出了 SO_2 分子的势能面(10). 该势能面比较好地再现了 SO_2 分子的真实情形. 并且我们得到的势能面是分子的全势能面. 因为, 在此以前用代数方法得到的势能面不包含键角, 故只能描述分子键的伸缩振动而不能描述分子的弯曲振动. 所以, 不能推广到多原子分子和反应体系, 而本文解决了这一问题. 因此, 我们从该势能面出发, 可以讨论其他的化学问题, 如: 鞍点; 分解反应 $\text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{O}_2$ 的反应路径等. 很明显由该势能面, 根据力常数的定义可以很容易求出分子的力常数, 其计算值和与实验值的比较列于表 2.

表2 SO_2 分子的解离能(eV)和力常数(aJ; 0.1nm; Rad)

	本文	文献[5]	光谱分析 ^[1]	多体势 ^[1]
D_e	11.24	11.19		
D_{ei}	5.428	5.43		
k_{11}	9.489	9.91	10.42	10.41
k_{12}	-0.76	-0.9	0.124	0.120
k_{33}	1.59	1.73	1.68	1.64
k_{111}	-62.6		-71.2	-69.8
k_{112}	-1.68		-2.1	0.5
k_{331}	-2.1		-2.8	0.1

值得指出的是: 该方法推广到多原子分子不存在原则上的困难, 亦可以比较容易地推广到反应势能面, 该工作正在进行中. 同时在计算上也节约了大量的机时.

References

- 1 (a) S. Farantos, E. C. Leisegang, J. N. Murrell, K. S. Sorbie, J. J. C. Texeira - Dias, A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.*, **1977**, *34*, 947.
(b) T. H. Dunning, R. C. Raffanetti, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 1350.
(c) J. N. Murrell, S. C. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley, A. J. C. Varandas, " *Molecular Potential Energy Functions* ", John Wiley & Sons Ltd., New York, **1984**.
- 2 ZHENG Yu - Jun, DING Shi - Liang, *Acta Physica Sinica*, **1999**, *48*, 438 (in Chinese).
- 3 HOU Xi - Wen, XIE Mi, MA Zhong - Qi, *Phys. Rev. A*, **1997**, *4*, 415.
- 4 F. Iachello, R. D. Levine, " *Algebraic Theory of Molecules* ", Oxford University, Oxford, **1995**.
- 5 G. Herzberg, " *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* ", Van Nostrand, New York, **1950**.

(Ed. PAN Bing - Feng)

(DONG Hua - Zhen)