

文章编号: 1007 - 4627(2002)02 - 0103 - 04

非线性三原子分子势能面的 Lie 代数方法*

丁世良, 冯东太, 郑雨军

(山东大学理论化学研究所, 山东 济南 250100)

摘要: 利用 Lie 代数方法得到三原子分子的代数 Hamiltonian, 通过对光谱数据的拟合确定其展开系数, 再用相干态得到代数 Hamiltonian 的经典极限, 从而得到三原子分子的势能面. 以 H₂O 分子为例进行了计算, 其理论值与实验结果一致.

关键词: 三原子分子; 势能面(PES); 高激发振动态; Lie 代数

中图分类号: O561 **文献标识码:** A

1 引言

如何解释某些分子现象, 如光谱性质、反应动力学和分子结构等, 势能面的概念起着重要的作用. 随着激光技术的迅速发展, 光谱为势能面提供了大量而准确的信息, 这使得利用光谱数据来获得小分子势能面成为可能. Lie 代数方法已成功地运用于三原子分子的高激发振动态^[1-4], 由 Lie 代数方法得到的代数 Hamiltonian 是由分子动力学子群的 Casimir 算子的线性组合给出的, 它不能简单地写成动能部分与势能部分的和.

本文利用相干态计算了代数 Hamiltonian 的期望值与经典极限, 从而得到了分子势能面, 由此得到的力常数与实验值一致.

2 基本理论

既然三原子分子的每一个键可用 U(4) 群来描述, 那么三原子分子就具有 U₁(4) ⊗ U₂(4) 动力学对称性. 因此, 三原子分子的代数 Hamiltonian 可展开成动力学对称群各子群的 Casimir 算子的线性组合^[2-4], 如下:

$$H = A_1 C_1 + A_2 C_2 + A_{12} C_{12}^{(1)} + A'_{12} C_{12}^{(2)} + \lambda M + \dots, \quad (1)$$

其中 A₁, A₂, A₁₂, A'₁₂ 和 λ 是展开系数, C₁ 和 C₂ 分别是子群 O₁(4) 和 O₂(4) 的两个 Casimir 算子, M₁₂

是 Majorana 算符.

在二次量子化框架内, 正像 Casimir 算子可用产生算符与消灭算符来表示一样, 分子代数 Hamiltonian 可以写成

$$\begin{aligned} H = & (A_1 + A_{12}) \{ [(\pi_1^\dagger \times \bar{\sigma}_1 + \sigma_1^\dagger \times \tilde{\pi}_1)_k^{(1)}]^2 + \\ & [\sqrt{2}(\pi_1^\dagger \times \tilde{\pi}_1)_k^{(1)}]^2 \} + \\ & (A_2 + A_{12}) \{ [(\pi_2^\dagger \times \bar{\sigma}_2 + \sigma_2^\dagger \times \tilde{\pi}_2)_k^{(1)}]^2 + \\ & [\sqrt{2}(\pi_2^\dagger \times \tilde{\pi}_2)_k^{(1)}]^2 \} + \\ & 2A_2 \{ (\pi_1^\dagger \times \bar{\sigma}_1 + \sigma_1^\dagger \times \tilde{\pi}_1)_k^{(1)} \cdot \\ & (\pi_2^\dagger \times \bar{\sigma}_2 + \sigma_2^\dagger \times \tilde{\pi}_2)_k^{(1)} + \\ & (\sqrt{2}\pi_1^\dagger \times \tilde{\pi}_1)_k^{(1)} \cdot (\sqrt{2}\pi_2^\dagger \times \tilde{\pi}_2)_k^{(1)} + \\ & \bar{A}_{12} \{ [(\pi_1^\dagger \times \bar{\sigma}_1 + \sigma_1^\dagger \times \tilde{\pi}_1)_k^{(1)} + \\ & (\pi_2^\dagger \times \bar{\sigma}_2 + \sigma_2^\dagger \times \tilde{\pi}_2)_k^{(1)}] \cdot \\ & [\sqrt{2}(\pi_1^\dagger \times \tilde{\pi}_1)_k^{(1)} \cdot (\sqrt{2}\pi_2^\dagger \times \tilde{\pi}_2)_k^{(1)}] \} + \\ & \lambda \{ (\pi_1^\dagger \times \bar{\sigma}_2 - \sigma_1^\dagger \times \tilde{\pi}_2)_k^{(1)} \cdot \\ & (\tilde{\pi}_1 \times \bar{\sigma}_2 - \bar{\sigma}_1 \times \tilde{\pi}_2)_k^{(1)} + \\ & 2(\pi_1^\dagger \times \tilde{\pi}_1)_k^{(1)} \cdot (\pi_2^\dagger \times \tilde{\pi}_2)_k^{(1)} \} + \\ & B [(\sqrt{2}\pi_1^\dagger \times \tilde{\pi}_1)_k^{(1)} \cdot (\sqrt{2}\pi_2^\dagger \times \tilde{\pi}_2)_k^{(1)}]^2. \quad (2) \end{aligned}$$

3 三原子分子势能面的表达式

显然, 由产生算符与消灭算符所表达的 Hamiltonian 并不明显地包含动能和势能的形式, 但在坐标空间中, 通过研究其逆问题可得到分子势能面.

收稿日期: 2002 - 04 - 10; 修改日期: 2002 - 05 - 20

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19664033, 29773027); 吉林大学理论和计算化学国家重点实验室基金资助项目(9801); 山东省自然科学基金资助项目(Y96B03022)

作者简介: 丁世良(1936-), 男(汉族), 山东济南人, 博士生导师, 从事反应动力学研究.

代数结构的几何空间叫也陪集空间, 它与 Boson 算子的经典极限密切相关. 对于 $U(4)$ 群, 相干态的形式为^[4]

$$| [N], \xi \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} [(1 + |\xi|^2)^{-1/2} \cdot (\sigma^+ + \xi \cdot \pi^+)]^N | 0 \rangle, \quad (3)$$

考虑以下变换

$$H_{c1} = \langle \xi, [N] H | [N], \xi \rangle, \quad (4)$$

正则坐标和正则动量所满足的 Hamiltonian 方程为

$$\xi_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_i + jp_i), \quad \xi_i^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_i - jp_i), \quad (5)$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H_{c1}}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H_{c1}}{\partial q_i}, \quad (6)$$

势能面的定义可由下式给出

$$V(q_1, q_2) = H_{c1}(q_1, p_1 = 0, q_2, p_2 = 0), \quad (7)$$

通过计算, 势能面的表达式为

$$\begin{aligned} V(q_1, q_2) = & (A_1 + A_{12})N_1^2(2 - q_1^2)q_1^2 + \\ & (A_2 + A_{12})N_2^2(2 - q_2^2)q_2^2 + \\ & 2A_{12}N_1N_2[(2 - q_1^2)(2 - q_2^2)]^{1/2}q_1 \cdot q_2 + \\ & \frac{1}{4}\lambda N_1N_2\{(2 - q_2^2)q_1^2 + (2 - q_1^2)q_2^2 - \\ & 2[(2 - q_1^2)(2 - q_2^2)]^{1/2}q_1 \cdot q_2 + 2(q_1 \times q_2)^2\}. \end{aligned} \quad (8)$$

利用键坐标与正则坐标之间的关系

$$q_i^2 = e^{-\beta_i(r_i - r_{ie})}, \quad (i = 1, 2), \quad (9)$$

$$a_1 \cdot a_2 = \frac{1}{\cosh\alpha(\phi - \phi_0)}, \quad (10)$$

势能面可表示为

$$\begin{aligned} V(r_1, r_2, \phi) = & (A_1 + A_{12})N_1^2[2 - e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})}] \cdot \\ & e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})} + (A_2 + A_{12})N_2^2[2 - e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})}] \cdot \\ & e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})} + 2A_{12}N_1N_2\{[2 - e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})}] \cdot \\ & e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})} \cdot [2 - e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})}]e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})}\}^{1/2} \cdot \\ & \frac{1}{\cosh\alpha(\phi - \phi_0)} + \frac{1}{4}\lambda N_1N_2\{2e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})} + \\ & 2e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})} - 2e^{\beta_1(r_1 - r_{1e}) - \beta_2(r_2 - r_{2e})}\}. \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\cosh^2\alpha(\phi - \phi_0)} - 2[(2 - e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})})e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})} \cdot (2 - e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})})e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})}]^{1/2} \frac{1}{\cosh^2\alpha(\phi - \phi_0)} \} \quad (11)$$

其中 $a_i (i=1, 2)$ 是向量 q_i 方向的单位向量, r_i 是第 i 个键坐标, r_{ie} 是键 i 平衡时的键长度, β_i 是光谱参数, ϕ 是键角, ϕ_0 是平衡位置时的键角, α 可由以下公式给出^[5]:

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

这里, 对于非线型三原子分子, M 为中心原子的质量, m 为两个键端原子的质量, ν 是分子的弯曲振动频率, c 是光速. 对于对称分子, $r_{e1} = r_{e2} = r_e$.

4 讨论

对于(11)式所表达的势能面, 可讨论如下:

(1) 当 $r_1 \rightarrow r_{1e}$, $r_2 \rightarrow r_{2e}$ 时, 可得到阱深的表达式

$$D_e = -(A_1 + A_{12})N_1^2 - (A_2 + A_{12})N_2^2 - 2A_{12}N_1N_2, \quad (13)$$

当 $r_1 \rightarrow \infty$, $r_2 = r_{2e}$ 和 $r_2 \rightarrow \infty$, $r_1 = r_{1e}$ 时, 对应于两个稳定点, 这表示一个键充分延伸, 另一个键处在平衡位置, 第 i 个谷深的表达式为

$$D_{ei} = -(A_i + A_{12})N_i^2, \quad (i = 1, 2) \quad (14)$$

当然, 当 $r_1 \rightarrow \infty$ 和 $r_2 \rightarrow \infty$ 时, 分子完全离解. 事实上 D_e 和 D_{ei} 分别是分子的离解能和一个键的离解能.

(2) 由力常数的定义, 利用(11)式, 可以很容易地得到在平衡位置处的力常数

$$\begin{aligned} k_{11} = & \frac{\partial^2 V(r_1, r_2, \phi)}{\partial r_1 \partial r_1} \Big|_{(r_{e1}, r_{e2}, \phi_0)} \\ = & -2(A_1 + A_{12})N_1^2\beta_1^2 - 2A_{12}N_1N_2\beta_1^2 + \\ & \frac{1}{2}\lambda N_1N_2\beta_1, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} k_{12} = & \frac{\partial^2 V(r_1, r_2, \phi)}{\partial r_1 \partial r_2} \Big|_{(r_{e1}, r_{e2}, \phi_0)} \\ = & -\frac{1}{2}\lambda N_1N_2\beta_1\beta_2, \end{aligned} \quad (16)$$

$$k_{33} = \frac{\partial V^2(r_1, r_2, \phi)}{\partial \phi^2} \Big|_{(r_{e1}, r_{e2}, \phi_0)}$$

$$= -2A_{12}N_1N_2\alpha^2 + \frac{3}{2}\lambda N_1N_2\alpha^2. \quad (17)$$

5 应用

正像文献[6]所述, H₂O 是一个典型的三原子分子, 作为对各种方法的测试, H₂O 是一个非常重要的系统. 就三原子分子来说, 我们有 A₁=A₂, β₁=β₂=β, 并且计算 β 的公式为^[7]

$$\beta_i = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu_{iA}}{D_{ie} h}} \omega_{ie}, \quad (18)$$

其中 ω_{ie}, μ_{iA} 和 D_{ie} 的意义如文献[7]所述, 表 1 中所列的参数 N, A₁, A₁₂ 和 λ 可通过对光谱数据的拟合来得到, α 和 β 的值可分别用(12)式和(18)式来确定. 表 2 列出了由计算得出的离解能和力常数的数值.

表 1 H 的展开系数*

参数量	H ₂ O
N	42
A ₁	-18.221 9
A ₁₂	-2.85
λ	1.057 1
r _{1e}	0.970 6
β	20 354
α	1.669 4

* r_{1e}=r_{2e}, 以 10⁻¹ nm 为单位; β₁=β₂, 以 10 nm 为单位; α 无量纲; A₁, A₁₂ 和 λ 以 cm⁻¹ 为单位.

表 2 计算得到的力常数(aJ, 10⁻¹ nm, Rad)和离解能

	本工作	文献
k ₁₁	9.39	8.45
k ₁₂	-0.1026	-0.101
k ₃₃	0.71	0.697
k ₁₁₁	-66.30	-59.4
k ₁₁₂	0.242	0.25
k ₁₃₃	-0.243	-0.23
k ₁₁₁₁	384.49	384.0
k ₁₁₃₃	-2.79	-1.41
k ₁₁₁₂	-0.568	
k ₁₁₂₂	7.28	
D _{ei} /ev	4.39	4.61
D _e /ev	10.44	10.2

对称坐标 Q₁=r₁-r₂ 和 Q₂=r₁+r₂ 时, 其等高线如图 2 所示. 当取如图 3 所示的坐标时, 其等高线如图 4 所示. 这些结果与文献[8, 9]中的结果一致.

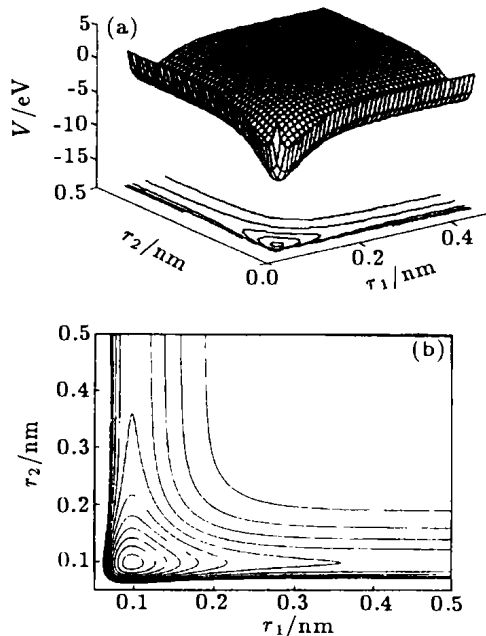


图 1 (a) H₂O 的势能面图(以 r₁ 和 r₂ 为横坐标, 在平衡点键角被冻结; (b) 图(a)的等高线图, 等高线以 -1 eV 为起点, 间隔 0.9 eV

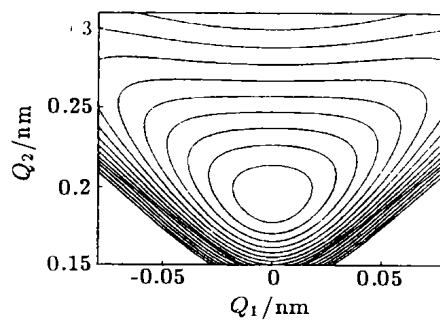


图 2 按对称坐标画出的等高线图

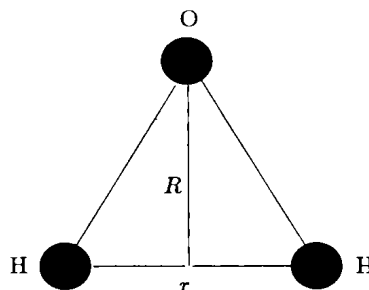


图 3 水分子的坐标(R 垂直于 r)

图 1(a)描述了分子在平衡位置时的势能面, 图 1(b)给出了对应于图 1(a)所示势能面的等高线(共 11 条), 这些等高线从 -1eV 开始, 其间隔为 0.9eV. r₁ 和 r₂ 为两个键的瞬时键长, 当取分子的

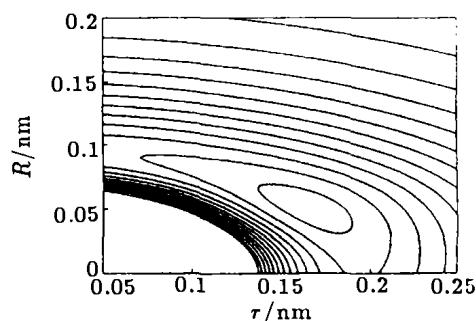


图 4 以图 3 中的坐标画出的等高线图

我们用较少的参数给出了三原子分子势能面的解析形式, 这些参数可通过对光谱数据的拟合来确定, 该势能面较好地再现了真实情况, 由此计算出的力常数与实验结果吻合. 这里的势能面是全势能面, 因此我们还可以讨论其它问题, 如鞍点等. 值得注意的是, 该方法可较容易地推广到多原子分子, 同时还可以节省大量的 CPU 时间.

参 考 文 献:

- [1] Iachello F, Levine R D. Algebraic Approach to Molecular Rotation-vibration Spectra, I. Diatomic Molecules[J]. J Chem Phys, 1982, **77**: 3 406.
- [2] Zheng Y J, Ding S L. Theoretical Study of Highly Vibrational States of Nonlinear Triatomic Molecules Using Lie Algebraic Approach[J]. Science in China Ser, 2000, **B43**(1): 99.
- [3] Zheng Y J, Ding S L. Vibrational Spectra of HCN and OCS from Second-order Expansion of the $U_1(4) \otimes U_2(4)$ Algebra [J]. Phys Lett, 1999, **A256**: 197.
- [4] Van Roosmalen O S, Iachello F, Levine R D, *et al.* Algebraic Approach to Molecular Rotation-vibration Spectra, II. Triatomic Molecules[J]. J Chem Phys, 1983, **79**: 2 515.
- [5] Ding S L, Zheng Y J. Lie Algebraic Approach to Potential Energy Surface for Symmetric Triatomic Molecules[J]. J Chem Phys, 1999, **111**: 4 466.
- [6] Xie D, Yan G. An SCG-Fimethod for Determining the Potential Energy Surface of Atriatomic Molecule[J]. Science in China Ser, 1996, **B39**(4): 439.
- [7] Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure I, New York, Cincinnati, Toronto, London and Melbourne: Van Nostrand Reinhold Company, 1953, 75.
- [8] Truhar D G ed. Pitebtuak Energy Surface and Dynamics Calculations[M]. New York: Plenum Press, 1981, 208.
- [9] Murrell J N, Carter S C, Huxley P, *et al.* Molecular Potential Energy Functions[M]. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1984, 178.

Dynamical Lie Algebra Method for Nonlinear Triatomic Molecule Potential Energy Surface*

DING Shi-liang, FENG Dong-tai, ZHEN Yu-jun

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

Abstract: The algebraic Hamiltonian for a triatomic molecule can be obtained by using dynamical Lie algebra method (the expansion coefficients are obtained by fitting spectroscopic data). Triatomic molecular potential energy surface (PES) is obtained by using coherent state to take the classical limits of algebraic Hamiltonian. This PES is applied to H_2O molecule, and the deduced force constant is in good agreement with the experimental data.

Key words: triatomic molecule; potential energy surface; highly vibrational state; Lie algebra

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(19664033, 29773027); Foundation of Nationalkey Laboratory of Theory and Calculate Chemistry, Jilin University (9801); Natural Science Foundation of Shandong Province (Y96B03022)