

文章编号: 1007-4627(2009)02-0150-04

# 基于核运动效应下的H同位素双原子分子的解析势能函数<sup>\*</sup>

王 蓉, 张 莉, 蒋 刚, 朱正和<sup>#</sup>

(四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

**摘 要:** 在加入核运动效应修正下的Born-Oppenheimer近似电子能量的基础上, 采用 QCISD(T)/aug-cc-pvqz方法计算出H同位素双原子分子(H<sub>2</sub>, HD, HT, D<sub>2</sub>, DT, T<sub>2</sub>)的势能函数参数, 获得体现H同位素分子质量差异下的势能函数。并在此基础上导出H同位素分子的力常数和光谱数据。同时对于OH, OD和OT分子采用QCISD/aug-cc-pvtz方法计算, 同样获得了这些分子对应的势能函数、力常数和光谱数据。

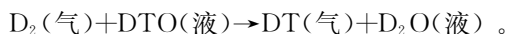
**关键词:** H同位素分子; Murrell-Sorbie函数; 核运动; 同位素效应

**中图分类号:** O561.1

**文献标识码:** A

## 1 引言

H同位素在现代工业、能源与核能领域有广泛的用途<sup>[1-4]</sup>。例如, 氘(D<sub>2</sub>)和氚(T<sub>2</sub>)是进行核聚变的重要原料。同时, 随着能源形势的日益严峻, 核聚变反应堆以其独特的释放能源高和污染小等优点而备受人们的关注。其中, 最容易实现也是最重要的核聚变反应是D和T聚合。因此, H同位素分离是备受关注的, 国内外学者对其作了大量的实验与理论研究<sup>[5-8]</sup>。此外, DT同样有重要的应用价值, 可采用在重水中由D<sub>2</sub>交换分离出DT, 反应式为<sup>[9]</sup>



为了提高同位素分离的效率, 必须对H同位素分子的微观结构和性质进行研究。其中, 分析H同位素的解析势能函数尤为重要, 因为它是分子结构和性质的完全描述, 是研究分子反应动力学的基础。目前, 对分子解析势能函数的研究主要有两种方法: 一种是从头计算法, 即: 不借助任何经验参数, 直接导出分子的势能函数; 另一种是实验数据拟合法, 即: 根据分子结构与光谱数据或原子分子碰撞及其动力学参数, 反过来推导出分子的势能函数。在Born-Oppenheimer近似下, 采用从头计算法导出的H同位素分子的势能函数是相同的, 彼此不能区分。本工作通过考虑核运动效应, 修正了

Born-Oppenheimer近似下的势能值, 使H同位素分子的势能函数体现了同位素效应。

## 2 计算方法

采用QCISD方法和基函数aug-cc-pvqz/aug-cc-pvtz对H同位素分子H<sub>2</sub>, HD, HT, D<sub>2</sub>, DT, T<sub>2</sub>/OH, OD和OT的基态进行结构优化和能量计算。QCISD方法考虑了电子相关, 还进行了包括单、双取代的二次CI计算, 并加入三重、四重激发能的贡献, 是一种比较精确的从头计算方法。aug-cc-pvq(t)z是Dunning的相关一组基组, 删除了多余的函数并进行了旋转, 同时为H原子添加了一个S-, 一个P-, 一个d-的弥散函数, 从而提高了计算效率, 使计算结果更加准确有效。

## 3 计算结果

本文要推导的H同位素双原子分子的解析势能函数选用了Murrell-Sorbie函数, 其形式为<sup>[10]</sup>

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

式中,  $\rho = R - R_e$ , 而R和R<sub>e</sub>分别为核间距和平衡核间距。

\* 收稿日期: 2008-06-25; 修改日期: 2008-09-25

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10676022)

作者简介: 王蓉(1983-), 女(汉族), 四川绵阳人, 硕士, 从事分子结构和分子势能函数的研究;

E-mail: wangrong1090@yahoo.cn

# 通讯联系人: 朱正和, E-mail: zhuxm@scu.edu.cn

因此，要获得H同位素双原子分子的势能函数，首先要确定(1)式中的3个参数 $a_1$ ， $a_2$ ， $a_3$ 和离解能 $D_e$ 。这些量可以通过一系列单点能的计算，获得不同核间距下的势能值来拟合得到。如上所述，为了获得体现同位素差异下的势能函数，本工作对

的势能函数由此获得。

基于上述具有同位素差异的势能函数参数，可进一步推导出这些分子的力常数和光谱数据。力常数 $f_2$ ， $f_3$ ， $f_4$ 和光谱常数 $D_e$ ， $r_e$ ， $\omega_e$ ， $\omega_e\chi_e$ ， $B_e$ ， $\alpha_e$ 与(1)式中的参数 $a_1$ ， $a_2$ ， $a_3$ 和 $D_e$ 的关系为

表1 H同位素的势能函数参数

分子结构	$a_1/\text{\AA}^{-1}$	$a_2/\text{\AA}^{-2}$	$a_3/\text{\AA}^{-3}$	$D_e/\text{eV}$
H <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	4.195	5.252	6.552	4.467
HD(X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	4.187	5.199	6.274	4.501
HT (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	4.183	5.176	6.168	4.514
D <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	4.175	5.125	5.934	4.543
DT(X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	4.170	5.091	5.796	4.559
T <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	4.163	5.053	5.645	4.577
OH(X <sup>2</sup> Π <sub>i</sub> )	5.074	9.968	7.399	3.874
OD(X <sup>2</sup> Π <sub>i</sub> )	5.118	10.18	7.589	3.936
OT(X <sup>2</sup> Π <sub>i</sub> )	5.136	10.26	7.667	3.963

每一个分子均计算了300多个不同核间距的电子能量和相应的核动能，用核动能修正电子能量，得到修正后的势能值，即： $V=E_n+E_e$ ，其中 $E_e$ 是电子的能量， $E_n$ 是核的动能。最后，用最小二乘法拟合得到势能函数参数，如表1所示。上述H同位素分子

$$\begin{cases} f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2) , \\ f_3 = 6D_e \left( a_1 a_2 - a_3 - \frac{a_1^3}{3} \right) , \\ f_4 = D_e (3a_1^4 - 12a_1^2 a_2 + 24a_1 a_3) , \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} B_e = \frac{h}{8\pi c \mu R_e^2} , \\ \alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left( \frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right) , \\ \omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 \mu c^2}} , \\ \omega_e \chi_e = \frac{B_e}{8} \left[ -\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left( 1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2} \right)^2 \right] . \end{cases} \quad (3)$$

力常数和光谱数据的计算结果如表2所示。由表2可见，通过考虑核运动效应所得到的力常数和光谱数据与实验数据是相近的，表明核运动效应的修正是合理的。

表2 H同位素基态的力常数和光谱数据\*

分子结构	$R_e/\text{\AA}$	$D_e/\text{eV}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$f_2/(\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-2})$	$f_3/(\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-3})$	$f_4/(\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-4})$
H <sub>2</sub>	0.7420	4.467	4134.89	132.64	60.762	4.8724	5.076	-39.188	343.2
*		4.710	4401.21	121.33	60.853	3.0620			
HD	0.7420	4.501	3605.18	96.098	45.583	2.9974	5.144	-38.824	330.8
*			3813.10	91.650	45.655	1.9860			
HT	0.7420	4.514	3408.26	84.478	40.533	2.4622	5.170	-38.699	326.2
*			3597.00	81.670	40.595	1.6640			
D <sub>2</sub>	0.7420	4.543	2968.28	61.8613	30.404	1.5279	5.228	-38.419	316.0
*			3115.50	61.820	30.443	1.0786			
DT	0.7420	4.559	2719.52	50.991	25.354	1.1332	5.262	-38.277	310.2
*			2845.50	51.380	25.395	0.8221			
T <sub>2</sub>	0.7420	4.577	2442.35	0.334	20.304	0.7886	5.300	-38.115	303.9
*			2546.40	41.230	20.335	0.5887			
OH	0.9710	3.874	2541.48	73.207	18.858	0.7361	3.608	-1.3744	-117.9
*			3737.76	84.881	18.910	0.7274			
OD	0.9710	3.936	1868.34	42.264	9.9947	0.3019	3.689	-0.6713	-131.8
*			2720.24	44.056	10.020	0.2750			
OT	0.9710	3.963	1575.36	30.822	7.0457	0.1827	3.711	-0.3838	-137.7

\* 带\*的组为实验数据。

### 4 讨论

在Born-Oppenheimer近似下,分子势能函数是电子本征能量函数,近似地把电子运动看作不受核运动的影响,因此同一种元素的同位素分子的势能函数都是相同的。实际上,核运动肯定要影响电子运动,例如, H<sub>2</sub>与D<sub>2</sub>, DT以及OH与OD的实测光谱数据是有所不同的,可见同位素效应是明显的。所以,Born-Oppenheimer近似仅为理想近似。问题是如何修正Born-Oppenheimer近似下理论的势能函数。现行的势能函数又称分子内势能函数(Intermolecular potential energy function),它是内坐标的函数。例如,对双原子分子而言,它是核间距的函数,即为 $V=V(r)$ 。内坐标与振动运动有关,而振动能 $E_v$ ,谐振频率 $\omega$ ,力常数 $f$ 和约化质量 $\mu$ 间有如下的关系,

$$\left\{ E_v = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) hc\omega, \quad \omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \quad (4) \right.$$

$\nu=1, 2, 3, \dots$ ,表示震动量子数。所以,可以从 $E_v$ ,  $\omega$ ,  $f$  和 $\mu$ 几个方面对同位素效应进行校正。

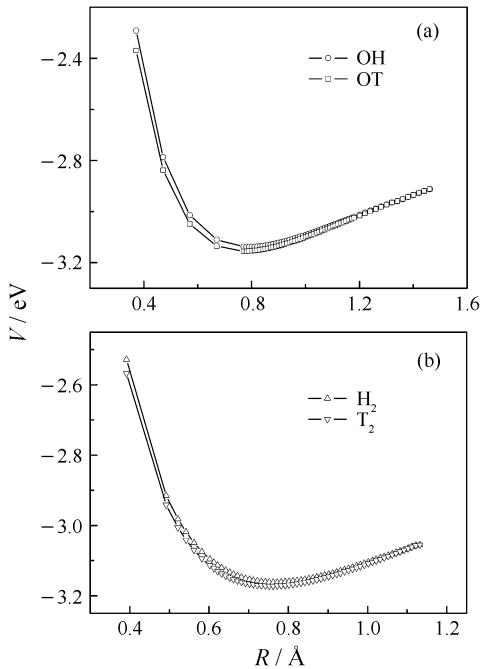


图1 4种分子的势能曲线的差异

由于H同位素之间的质量差别很大,当考虑核运动效应后,氢同位素分子的势能函数将有一定的差异,特别是在平衡位置附近更为明显。图1给出

了OH与OT(a)和H<sub>2</sub>与TT(b)两者之间在平衡位置附近的势能函数的差别。

图2给出了DT(a)和OT(b)分子基态的势能函数,可见修正后的同位素双原子分子的势能函数曲线仍然具有M-S函数的形式。

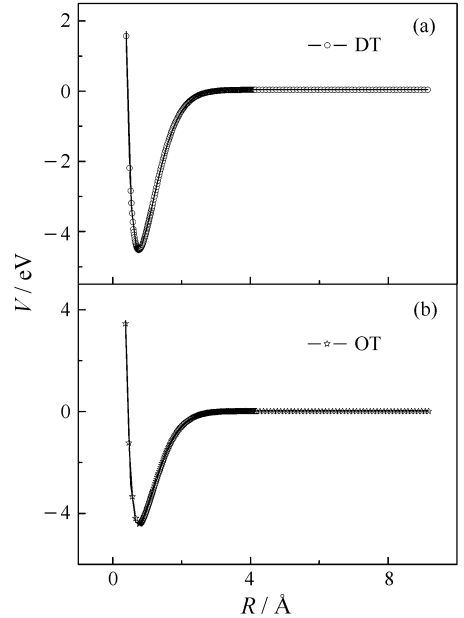


图2 DT和OT分子的势能曲线

### 5 总结

本工作通过用核运动效应修正Born-Oppenheimer近似下的电子能量,得到了体现同位素原子质量差异的氢同位素双原子分子势能函数,并进一步计算得到了力常数和光谱数据,与实验得到的结果基本一致,从而为同位素分子的研究提供一定的理论依据。同时我们利用这个方法直接计算了OT分子的光谱数据和力常数,与在Born-Oppenheimer近似下得到的OT分子的光谱数据有所差异。本工作所用的方法可为其他同位素分子的研究提供一定的理论参考。

### 参考文献 (References):

[1] Zhou J B, Wang K S, Gao L P, *et al.* Atomic Energy of Science and Technology, 2004, 38(3): 218(in Chinese).  
(周俊波, 王奎升, 高丽萍等, 原子能科学技术, 2004, 38(3): 218.)  
[2] Zhou Junbo, Wang Kuisheng. Low-temperature Engineering,

- 2004, 138(2): 50(in Chinese).  
(周俊波, 王奎升. 低温工程, 2004, 138(2): 50.)
- [3] Kenji K, Takeshi N K, Yohsuke K. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2002, 39(4): 435.
- [4] Guo Z Y. *Chemistry of Stability Isotopes*. Beijing: Science Press, 1984, 253—306.
- [5] Ducret D, Ballange A R, Steimet J Z, *et al.* *Fus Eng Des*, 2001, 58: 417.
- [6] Carstens D H W, Encinias P D J. *Less-Comm Met*, 1991, 172: 1331.
- [7] Rutherford W M. *An Efficient Palladium Isotope Chromatograph(EPIC) for Hydrogen*. USA: Department of Energy, 1989.
- [8] Fukada S J. *Nucl Mater*, 1995, 226: 311.
- [9] Zhang L, Zhong Z K, Zhu Z H, *et al.* *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2003, 16: 454(in Chinese).  
(张莉, 钟正坤, 朱正和等. 化学物理学报, 2003, 16: 454.)
- [10] Zhu Z H, Yu H G. *Molecular Structure and Molecular Potential Function*. Beijing: Science Press, 1997, 109—116.

## Analytic Potential Energy Functions for Hydrogen Isotopic Diatomic Molecules Based on Nuclear Effect<sup>\*</sup>

WANG Rong, ZHANG Li, JIANG Gang, ZHU Zheng-he<sup>#</sup>

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

**Abstract:** Based on the correction of the electron energy under Born-Oppenheimer approximation using nuclear motion effect, the parameters of potential energy functions for hydrogen isotopic diatomic molecules ( $H_2$ , HD, HT,  $D_2$ , DT,  $T_2$ ) are calculated with QCISD (T) method and aug-cc-pvqz basis set, and those potential energy functions that indicate the differences from the masses of hydrogen isotopic atoms are obtained. The force constants and spectroscopic data of those molecules are calculated as well. The potential energy functions, force constants, and spectroscopic data of the isotopic diatomic molecules OH, OD, and OT are also derived using QCISD method and aug-cc-pvtz basis set.

**Key words:** hydrogen isotope molecule; Murrell-Sorbie function; nuclear motion; isotope effect

\* Received date: 25 Jun. 2008; Revised date: 25 Sep. 2008

\* Foundation item: National Natural Science Foundation of China(10676022)

# Corresponding author: Zhu Zheng-he, E-mail: zhuxm@scu.edu.cn