

# 同位素分子势能函数的核运动及同位素效应

罗文浪<sup>1,2</sup>, 阮文<sup>1,2</sup>, 张莉<sup>1</sup>, 朱正和<sup>1</sup>

(1. 四川大学 原子分子物理研究所, 四川 成都 610065; 2. 井冈山大学 信息科学学院, 江西 吉安 343009)

**摘要:**一般的分子势能函数均未考虑核运动效应, 仅是 Born-Oppenheimer 近似下电子的本征能量函数, 因此, 具有相同电子数和不同质量数的同位素分子势能函数不可区分。基于核运动效应, 用核的振动、转动和平动能修正 Born-Oppenheimer 近似下的电子能量, 可求得同位素分子的离解能和力常数, 并以此确定三体项的参数。利用同位素效应, 可推导同位素两体项势能函数的各参数, 由此可获得同位素分子的多体项展式解析势能函数。以 HTO( $\tilde{X}^1 A_1$ ) 为例, 用核运动效应和同位素效应获得了其多体项展式解析势能函数, 其等值势能图正确反映了( $\tilde{X}^1 A_1$ )的平衡构型和离解能、H 和 T 的同位素效应, 以及 H+OT—HTO 和 T+OH—HTO 的反应特征。

**关键词:**核运动效应; 同位素效应; 同位素分子势能函数

**中图分类号:** O561.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-6931(2007)S1-0441-06

## Nuclear Motion and Isotopic Effect in Potential Energy Functions of Isotopic Molecules

LUO Wen-lang<sup>1,2</sup>, RUAN Wen<sup>1,2</sup>, ZHANG Li<sup>1</sup>, ZHU Zheng-he<sup>1</sup>

(1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. College of Information Science, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

**Abstract:** The general potential energy function is only the function of electronic self-energy under Born-Oppenheimer approximation, where the nuclear motion is not taken into account, so the potential energy functions of isotopic molecules with same quantities of electrons but different mass number can not be differentiated. However, with considering nuclear motion effect, i. e. correcting electronic energies by nuclear vibrational, rotational, and translational energies, the dissociation energy and second-order forces of isotopic molecule can be obtained, and then the three-body term can be determined. On the other hand, with isotopic effect, parameters of potential energy functions of two-body terms can be attained. Consequently, the isotopic molecular analytical potential energy function in terms of many-body expansion can be derived. Taking HTO( $\tilde{X}^1 A_1$ ) as a case, its analytical potential energy function was obtained based on nuclear motion and isotopic effect, and its potential contours exactly show the char-

收稿日期: 2007-11-15; 修回日期: 2007-12-03

基金项目: 国家自然科学基金联合基金资助项目(NSAF10676022)

作者简介: 罗文浪(1967—), 男, 江西吉安人, 教授, 博士研究生, 原子与分子物理专业

acteristics of equilibrium geometry and dissociation energy, isotopic effect of H and T, and reactions of  $H+OT-HTO$  and  $T+OH-HTO$ .

**Key words:** nuclear motion effect ; isotopic effect ; potential energy function

一般的分子势能函数均未考虑核运动效应,仅是 Born-Oppenheimer 近似下电子的本征能量函数,近似地把电子运动看作不受核运动的影响,因此,具有相同电子数和不同质量数的同位素分子势能函数不可区分。如果要推导属于某个同位素分子特有的势能函数,势必要考虑核运动的影响,即考虑核运动效应。此外,如果用多体项展式方法表示同位素分子的解析势能函数,可利用同位素效应,推导多体项展式中的两体项解析势能函数参数。张莉等<sup>[1]</sup>研究了氢同位素两原子分子  $H_2$ 、HD、HT、 $D_2$ 、DT、 $T_2$ 、OH、OD、OT 的解析势能函数,Barletta Paolo等<sup>[2]</sup>利用 CVRQD 方法研究了部分氧同位素  $H_2O$  分子的势能面,S. V. Shirin 等<sup>[3]</sup>利用实验振转光谱数据也推导了氧同位素  $H_2O$  分子的势能面,Garcia Ernesto 等<sup>[4]</sup>详细研究了  $OH+H_2$  ( $D_2$ 、HD)反应势能面的多种特性,而 3 原子同位素分子解析势能函数的研究目前尚未见报道。本工作拟以氢同位素分子 HTO 为例,用多体项展式方法,说明基于核运动效应和同位素效应的解析势能函数的推导。

## 1 分子势能函数的多体项展式

多体项展式理论<sup>[5]</sup>是当前表达多原子分子解析势能函数的优选方法,具有许多特性,例如:表达势能函数的解析性,即势能函数可用单体项、两体项和三体项等多体项之和表示;表达势能函数的普适性,即相同的单体项、两体项和三体项等可适用于与之相关的不同分子中;表达势能函数的收敛性,即考虑了并满足所有可能的离解极限,且所有多体项中任意 1 个原子移到无穷远时,该多体项即迅速趋于零。因此,本文讨论基于核运动效应的势能函数也用多体项展式表示。根据多体项展式理论,3 原子分子势能函数的多体项展式可写为<sup>[5]</sup>:

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

式中:  $\sum V_A^{(1)}$  为单体项之和,即单原子的能量

之和,由于通常以基态原子的能量为势能零点,因此,单体项中只包含激发态原子的激发能量;  $\sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$  为二体项之和,二体项即双原子分子的势能函数,通常可用 Murrell-Sorbie 势能函数表示;  $V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA})$  为三体项,一般可写成多项式  $P(R_i)$  和量程函数  $T(R_i)$  的乘积。

$P(R_i)$  和  $T(R_i)$  可分别表示为:

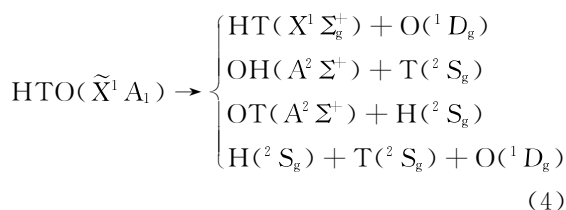
$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA}) = P(R_i)T(R_i) \quad (2)$$

$$T(R_i) = \prod_{i=1}^3 [1 - \tanh(\gamma_i R_i/2)] \quad (3)$$

式中:  $R_i$  为分子的内坐标,为简化计算,  $R_i$  通常转换为对称内坐标  $S_i$  更为方便。

要确定式(1),必须先确定分子基态的电子状态,确定分子合理的离解极限和离解能,再确定单体项、两体项、三体项等的解析表达式。单体项需要计算分子离解后处于激发态原子的激发能量,两体项的 Murrell-Sorbie 势能函数可从两原子分子的光谱数据推导,而三体项通常需用分子平衡构型参数和二阶力常数等条件获得。

以氢同位素水分子 HTO 为例,用密度泛函理论的 B3LYP 方法和 Gaussian 03 程序,选用 6-311++G\*\* 基组,对其结构进行优化,可得到其稳定构型为  $C_{2v}$ , 基态电子状态为  $\tilde{X}^1 A_1$ , 平衡键长  $R_{HO} = R_{OT} = 0.09621 \text{ nm}$ ,  $R_{HT} = 0.15272 \text{ nm}$ , 平衡键角  $\angle HOT = 105.06^\circ$ , 因此,基态 HTO 记为  $HTO(\tilde{X}^1 A_1)$ 。根据原子分子反应静力学原理<sup>[6]</sup>,可以确定  $HTO(\tilde{X}^1 A_1)$  的合理离解极限为:



对应  $HTO(\tilde{X}^1 A_1)$  的离解极限,若以基态原子的能量为零点,则其多体项展式的解析势能函数为:

$$V_{HTO} = V_O^{(1)} + V_{HO}^{(2)}(R_1) + V_{OT}^{(2)}(R_2) + V_{HT}^{(2)}(R_3) + V_{HTO}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \quad (5)$$

其中:  $V_{\text{O}}^{(1)}$  为 O 原子激发态  $\text{O}(^1\text{D}_g)$  的激发能;  $V_{\text{HO}}^{(2)}(R_1)$ 、 $V_{\text{OT}}^{(2)}(R_2)$ 、 $V_{\text{HT}}^{(2)}(R_3)$  为两体项, 即两原子分子  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ 、 $\text{OT}(A^2\Sigma^+)$  和  $\text{HT}(X^1\Sigma_g^+)$  的势能函数, 可用 Murrell-Sorbie 势能函数表示;  $V_{\text{HTO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  为三体项势能函数, 可用式(2)所示的  $P(R_i)$  和  $T(R_i)$  乘积表示。要确定式(5), 就必须确定  $\text{O}(^1\text{D}_g)$  的激发能、 $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ 、 $\text{OT}(A^2\Sigma^+)$  和  $\text{HT}(X^1\Sigma_g^+)$  的势能函数和三体项中的  $P(R_i)$  和  $T(R_i)$  的具体形式。

## 2 用同位素效应确定两体项势能函数的参数

多体项展开式中的两体项可以用 Murrell-Sorbie 势能函数<sup>[7]</sup>表示为:

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho) \quad (6)$$

式中:  $\rho = R - R_e$ ,  $R$ 、 $R_e$  分别为核间距和平衡核间距;  $D_e$  为离解能;  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  为系数;  $R_e$  可通过几何优化获得, 而  $D_e$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  均可通过两原子的光谱数据  $\omega_e$ 、 $\omega_e\chi_e$ 、 $B_e$ 、 $\alpha_e$  计算得到,  $D_e$  的近似计算公式<sup>[8]</sup>为:

$$D_e = \omega_e^2/4\omega_e\chi_e - \omega_e\chi_e/4 \quad (7)$$

利用同位素效应, 可从已知的同位素分子光谱数据推导另 1 个同位素分子的光谱数据。如果两个同位素分子, 其中的 1 个光谱数据右上角标以  $i$ , 则二者的光谱常数关系<sup>[9]</sup>为:

$$\begin{aligned} \omega_e^i &= \omega_e \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}} \\ \omega_e^i\chi_e^i &= \frac{\mu}{\mu^i}\omega_e\chi_e \\ B_e^i &= \frac{\mu}{\mu^i}B_e \\ \alpha_e^i &= \left(\frac{\mu}{\mu^i}\right)^{\frac{3}{2}}\alpha_e \end{aligned} \quad (8)$$

式中:  $\omega_e$  为谐振频率;  $\chi_e$  为非谐振因子;  $B_e$ 、 $\alpha_e$  分别为刚性和非刚性转动因子;  $\mu$  为约化质量。

对离解极限式(4)中的两体项,  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$  和  $\text{HT}(X^1\Sigma_g^+)$  的光谱数据已有可靠的文献值(表 1), 而对尚无文献值的两体项  $\text{OT}(A^2\Sigma^+)$ , 则可通过式(8), 利用具有相同电子状态的  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$  光谱数据进行推导, 结果同列于表 1。

在表 1 光谱数据基础上, 则可计算  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$  和  $\text{OT}(A^2\Sigma^+)$  的力常数  $f_2$ 、 $f_3$ 、 $f_4$  和系数  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 。具体计算方法参见文献[1], 计算结果列于表 2。而另一两体项  $\text{HT}(X^1\Sigma_g^+)$  的平衡几何、离解能和 Murrell-Sorbie 解析势能函数系数, 文献[1]已作详细计算, 且与本文计算值一致, 现直接引用。

## 3 核运动效应及对离解能和二阶力常数的计算

一般的分子势能函数均未考虑核运动效应, 即仅是 Born-Oppenheimer 近似下电子的本征能量函数, 近似地把电子运动看作不受核运动的影响, 因此, 具有相同电子数和不同质量数的同位素分子势能函数不可区分。实际上, 分子核运动是客观存在的, 并且会不同程度地影响电子运动, 从而导致其势能函数与现行 Born-Oppenheimer 近似下不同程度的差别, 所以, Born-Oppenheimer 近似仅为 1 种有限的近似。为了使势能函数表达的分子性质进一步接近实际值, 并使同位素分子的势能函数体现本身应有的差异, 必须考虑核运动效应对势能函数的影响。其中, 用核的振动、转动和平动能去修正 Born-Oppenheimer 近似下的电子能量, 即是考虑核运动效应的 1 种方法。通过以核运动能量修正电子运动能量, 将使 Born-Oppenheimer 近似下的分子势能值发生变化, 因此, 分子解析势能函数也将发生变化, 相应地, 离解能、力常数等也将发生变化, 结果使这些参量与核运动和核质量建立了联系, 其数值将体现核

表 1 由  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$  光谱数据推导  $\text{OT}(A^2\Sigma^+)$  的光谱数据

Table 1 Spectral data of  $\text{OT}(A^2\Sigma^+)$  derived from that of  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$

两体项	$\mu/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$
$\text{HT}(X^1\Sigma_g^+)^{[1]}$	0.755 403 9	3 597.05	81.678	40.595	1.664 0	0.074 14	4.747 0
$\text{OH}(A^2\Sigma^+)^{[10]}$	0.948 087 1	3 178.86	92.917	17.358	0.786 8	0.101 21	3.368 0
$\text{OT}(A^2\Sigma^+)$	2.537 559 9	1 943.07	34.716	6.485	0.179 7	0.101 21	3.369 8

运动效应,并使同位素分子的离解能、力常数等参量及解析势能函数可以区分,形成核运动效应下的分子势能函数。

以  $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$  为例,我们已得到针对其合理离解极限的多体项展式解析势能函数形式(式(5)),并且用同位素效应已获得所有两体项解析势能函数的参数,如要确定其三体项的解析式,则要进一步计算  $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$  的离解能和二阶力常数。下面用核运动效应进行计算。

在式(4)的离解极限中,第3通道是完全离解通道,对应完全离解能  $D_e$ ,可用核运动效应进行计算:在 B3LYP/6-311++G\*\* 水平上,分别计算  $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$ 、 $\text{H}(^2 S_g)$ 、 $\text{T}(^2 S_g)$ 、 $\text{O}(^1 D_g)$  的电子能量和核的振动、转动、平动能量,并用核的振动、转动、平动能来修正 Born-Oppenheimer 近似下计算得到的电子能量,则  $D_e$  的计算结果列于表 3。

基于核运动效应的  $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$  二阶力常数计算,则可通过计算核的振动、转动和平动能,修正 Born-Oppenheimer 近似下的电子能量,获得修正的分子势能值,并利用势能函数与力常数的关系,即二阶力常数是势能函数对相

关内坐标的二阶导数,把修正的 1 组势能值作为已知条件,用最小二乘法拟合得到。由于要进行大量的电子能量和核振动、转动、平动能量的计算,选用计算效率和精度均较高的密度泛函方法 B3LYP 和 6-311++G\*\* 基组,在  $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$  平衡几何两边小范围选取不少于 50 个点,并使其尽量处于谐性振动范围,以提高力常数拟合的精度,然后,逐一进行单点能和核动能计算,并获得势能修正值,通过最小二乘法拟合,获得了  $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$  6 个二阶力常数  $f_{R_1 R_1}$ 、 $f_{R_2 R_2}$ 、 $f_{\theta\theta}$ 、 $f_{R_1 R_2}$ 、 $f_{R_1 \theta}$ 、 $f_{R_2 \theta}$ 。计算结果列于表 4。由于  $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$  二阶力常数无文献参考值作为比较,为验证计算方法的合理性,用同样的方法计算了  $\text{H}_2\text{O}(\tilde{X}^1 A_1)$  基于核运动效应的二阶力常数。计算结果与文献[11]通过实验光谱数据推导的力常数非常接近(表 4),说明用核运动效应计算的力常数与实际值亦是非常接近的。

#### 4 基于同位素效应和核运动效应的解析势能函数及势能等值图

以  $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$  为例,已经用同位素效应

表 2  $\text{OH}(A^2 \Sigma^+)$ 、 $\text{OT}(A^2 \Sigma^+)$  和  $\text{HT}(X^1 \Sigma_g^+)$  解析势能函数的参数

Table 2 Parameters for analytical potential energy functions of  $\text{OH}(A^2 \Sigma^+)$ ,  $\text{OT}(A^2 \Sigma^+)$ ,  $\text{HT}(X^1 \Sigma_g^+)$

两体项	$a_1/\text{\AA}^{-1}$	$a_2/\text{\AA}^{-2}$	$a_3/\text{\AA}^{-3}$	$f_2/(\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-2})$	$f_3/(\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-3})$	$f_4/(\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-4})$	$R_e/\text{\AA}$	$D_e/\text{eV}$
$\text{HT}(X^1 \Sigma_g^+)^{[1]}$	3.938	3.970	3.469	5.759	-37.406	236.300	0.741 4	4.747 0
$\text{OH}(A^2 \Sigma^+)$	3.972 6	2.660 5	1.988 5	5.644 8	-39.881	233.620	1.012 1	3.368 0
$\text{OT}(A^2 \Sigma^+)$	3.970 5	2.654 9	1.988 7	5.644 8	-39.885	233.704	1.012 1	3.369 8

注:1  $\text{\AA}=0.1 \text{ nm}$

表 3  $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$  的离解能

Table 3 Dissociation energy of  $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$

$\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)/\text{eV}$	$\text{H}(^2 S_g)/\text{eV}$	$\text{T}(^2 S_g)/\text{eV}$	$\text{O}(^1 D_g)/\text{eV}$	$D_e/\text{eV}$
-2 080.013 0	-13.628 7	-13.628 7	-2 041.309 9	11.445 7

表 4  $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$  的二阶力常数

Table 4 Second-order forces of  $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$

同位素分子	$f_{R_1 R_1}^{(1)}$	$f_{R_2 R_2}^{(1)}$	$f_{R_1 R_2}^{(1)}$	$f_{\theta\theta}^{(1)}$	$f_{R_1 \theta}^{(1)}$	$f_{R_2 \theta}^{(1)}$
HTO	0.543 02	0.542 96	-0.006 97	0.160 47	0.032 29	0.031 67
$\text{H}_2\text{O}^{(2)}$	0.543 17	0.543 17	-0.007 20	0.163 57	0.032 78	0.032 78
$\text{H}_2\text{O}^{[1]}$	0.543 00	0.543 00	-0.006 49	0.159 87	0.026 58	0.026 58

注:1) 单位为原子单位 a. u.

2) 考虑核运动效应的计算值

推导了多项式展式势能函数中两体项的光谱数据,进而得到了其 Murrell-Sorbie 势能函数所需的各种参数,并用核运动效应计算获得了 HTO( $\tilde{X}^1 A_1$ ) 的离解能和力常数,在计算离解能的过程中也获得了单体项  $O(^1 D_g)$  的能量。因此,只需进一步确定式(5)中三体项的解析式,则基于同位素效应和核运动效应的解析势能函数便可获得。

由式(2)可知,三体项的解析式取决于  $P(R_i)$  和  $T(R_i)$ 。为了简化计算,先将内坐标  $R_i$  转换为对称内坐标  $S_i$ 。选用  $C_{2v}$  构型的转换矩阵<sup>[12]</sup>,以  $R_{1c} = R_{2c} = 0.096 21$  nm,  $R_{3c} = 0.152 72$  nm 为参考坐标原点,则内坐标向对称内坐标的转换如下:

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix} \quad (9)$$

其中:  $\rho_i = R_i - R_{ic}$  ( $i=1,2,3$ );  $R_i, R_{ic}$  分别为核间距和平衡核间距。

式(2)中的  $P(S_i), T(S_i)$  可写为对称内坐标  $S_i$  的函数<sup>[13]</sup>:

$$P = C_0 + C_1 S_1 + C_2 S_2 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3^2 + C_5 S_1 S_2 + C_6 S_1^2 + C_7 S_1^3 + C_8 S_1 (S_2^2 + S_3^2) + C_9 S_2 S_3^2 \quad (10)$$

$$T = [1 - \tanh(\gamma_1 S_1/2)] [1 - \tanh(\gamma_2 S_2/2)] [1 - \tanh(\gamma_3 S_3/2)] \quad (11)$$

式(10)中 10 个线性系数  $C_0 \sim C_9$  可由前面已得到 HTO( $\tilde{X}^1 A_1$ ) 的离解能、3 个在平衡位置等于零的一阶力常数和 6 个二阶力常数构成的 10 个已知条件,得到 10 个线形方程组求解而得到。式(11)中的 3 个非线性系数  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ , 则可通过对势能表面进行非线性优化确定。计算结果为:  $C_0 = 0.487 3, C_1 = 3.230 3, C_2 = 1.669 3, C_3 = -7.013 2, C_4 = -8.349 7, C_5 = 4.297 3, C_6 = 8.576 2, C_7 = 1.882 1, C_8 = -7.551 7, C_9 = -0.265 1, \gamma_1 = 1.85, \gamma_2 = 1.85, \gamma_3 = 3.85$ 。

通过以上工作,HTO( $\tilde{X}^1 A_1$ ) 基于同位素效应和核运动效应的解析势能函数最终得以确定,其等值势能曲线示于图 1、2。图 1 为固定平衡夹角  $\angle HOT = 105.06^\circ$  时,OH 和 OT 键伸缩振动的等值势能图。从图 1 可见,在  $R_{OH} =$

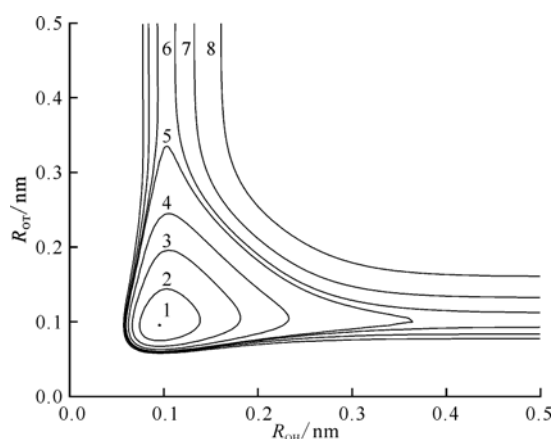


图 1 HTO( $\tilde{X}^1 A_1$ ) 伸缩势能等值图

Fig. 1 Stretching vibration potential contours of HTO( $\tilde{X}^1 A_1$ )

1——11.44 eV; 2——9.5 eV; 3——7 eV;  
4——5 eV; 5——3.5 eV; 6——3.2 eV;  
7——2.5 eV; 8——1.5 eV

$R_{OT} = 0.096 21$  nm 处有一势阱,其值为  $-11.44$  eV,这与基态 HTO 的平衡结构及离解能数值是一致的。在  $H + OT \rightarrow HTO$  和  $T + OH \rightarrow HTO$  的反应途径中不存在鞍点,表明反应是无阈能的放热反应,能够生成稳定的 HTO 分子。图 1 中 OH 键与 OT 键振动势能的非严格对称性表现了 H、T 的同位素效应。

图 2 是固定 HTO( $\tilde{X}^1 A_1$ ) 中 HT 平衡键长  $0.152 72$  nm 在  $x$  轴上,并使其中心位于坐标原点(0,0)、让 O 原子绕 HT 键中心旋转的势能等值图。从图 2 可见,在 O 原子垂直并距离 HT 键中心,即坐标原点(0,0)约  $0.06$  nm 处,出现  $-11.44$  eV 的势阱,这与 HTO 的平衡结构特征  $R_{HO} = R_{OT} = 0.096 21$  nm、 $\angle HOD = 105.06^\circ$ 、O 原子距 HT 键中心  $0.058 53$  nm 是完全相符的。由图 2 可见,在  $O + HT \rightarrow HTO$  的反应途径中也不存在鞍点,反应是易于进行的无阈能反应。HT 键两端近距离处有很高的势垒,O 原子很难在 HT 键两端接近它而形成 HTO 或 THO 线性构型的分子。图 2 中还反映了势能等值线的左右不对称性,也反映了 H 与 T 的同位素效应。

## 5 结论

基于核运动效应,用核的振动、转动和平动

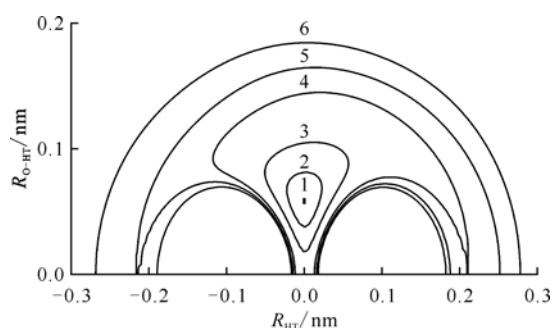


图2 O绕HT键旋转的势能等值图

Fig. 2 Potential contours for atom O rotating about HT bond

1——11.44 eV; 2——10.5 eV; 3——8.5 eV;  
4——5.48 eV; 5——4.35 eV; 6——3.5 eV

能修正 Born-Oppenheimer 近似下的电子能量,可求得同位素分子的离解能和力常数,并以此确定三体项的参数。利用同位素效应,可推导同位素两体项势能函数的各参数,并以此确定两体项的势能函数。因此,同位素分子的多体项展式解析势能函数便可获得。以 $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$ 为例,用核运动效应求得离解能和力常数,经对比说明其力常数计算值非常合理,并由此确定了 $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$ 三体项的参数。利用同位素效应推导了同位素两体项 $\text{OH}(A^2 \Sigma^+)$ 、 $\text{OT}(A^2 \Sigma^+)$ 势能函数的各参数。在此基础上获得了 $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$ 基于同位素效应和核运动效应的多体项展式解析势能函数,其等值势能图正确反映了 $\text{HTO}(\tilde{X}^1 A_1)$ 的平衡构型和离解能, H、T 的同位素效应,及 $\text{H}+\text{OT}-\text{HTO}$ 和 $\text{T}+\text{OH}-\text{HTO}$ 的反应特征。

#### 参考文献:

- [1] 张莉,钟正坤,朱志艳,等. 氢同位素双原子分子的解析势能函数[J]. 化学物理学报, 2003, 16: 455-458.  
ZHANG Li, ZHONG Zhengkun, ZHU Zhiyan, et al. Analytic potential energy functions of hydrogen isotopic molecules[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2003, 16: 455-458 (in Chinese).
- [2] PAOLO B, SERGEI V S, NIKOLAI F Z, et al. CVRQD *ab initio* ground-state adiabatic potential energy surfaces for the water molecule[J]. Journal of Chemical Physics, 2006, 125: 204307\_1-204307\_18.
- [3] SHIRIN S V, POLYANSKY O L, ZOBOV N F, et al. Spectroscopically determined potential energy surfaces of the  $(\text{H}_2\text{O})-\text{O}-16$ ,  $(\text{H}_2\text{O})-\text{O}-17$ , and  $(\text{H}_2\text{O})-\text{O}-18$  isotopologues of water[J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2006, 236 (2):216-223.
- [4] ERNESTO G, AMAIA S, CARLOS S, et al. A multiproperty analysis of the  $\text{OH}+\text{H}_2(\text{D}_2, \text{HD})$  potential energy surface[J]. Chemical Physics, 2005, 308:201-210.
- [5] 朱正和,俞华根. 分子结构与分子势能函数[M]. 北京:科学出版社, 1997: 130-132.
- [6] 朱正和. 原子分子反应静力学[M]. 北京:科学出版社, 1996:30-55.
- [7] LI Quan, LIU Xiaoya, WANG Rong, et al. Study of analytic potential energy function and stability for  $\text{PuO}^{m+}$  with density functional theory [J]. Chinese Physics, 2001, 10:0501-0506.
- [8] 何福城,朱正和. 结构化学[M]. 北京:人民教育出版社, 1979:412-415.
- [9] HERZBERG G. Molecular spectra and molecular structure: I[M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1950:75-141.
- [10] HUBER K P, HERZBERG G. Molecular spectra and molecular structure:IV[M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979: 250-514.
- [11] SORBIE K S, MURRELL J N. Analytical potentials for triatomic molecules from spectroscopic data[J]. Molecular Physics, 1975, 29:1 387-1 407.
- [12] 蒙大桥,蒋刚,刘晓亚,等.  $\text{Pu}_3$ 体系的结构与势能函数[J]. 物理学报, 2001, 50:1 268-1 273.  
MENG Daqiao, JIANG Gang, LIU Xiaoya, et al. Structure and potential energy function of  $\text{Pu}_3$  molecule[J]. Acta Phys Sin, 2001, 50:1 268-1 273(in Chinese).
- [13] 罗德礼,孙颖,刘晓亚,等.  $\text{UH}$ 和 $\text{UH}_2$ 分子的结构与势能函数[J]. 物理学报, 2001, 50:1 896-1 901.  
LUO Deli, SUN Ying, LIU Xiaoya, et al. Structure and potential energy function investigation on  $\text{UH}$  and  $\text{UH}_2$  molecules[J]. Acta Phys Sin, 2001, 50:1 896-1 901(in Chinese).