

基态 H_2S^+ 的几何结构与势能函数的研究

张焕君, 李俊玉

(郑州轻工业学院 技术物理系, 河南 郑州 450002)

摘要:从量子力学出发,使用密度泛函理论 B3LYP, B3P86 方法和二次组态相关 QCISD 方法,在多种基组水平下,对 H_2 , HS^+ 和 H_2S^+ 的结构进行优化,得到了其平衡几何构型、谐振频率和二阶力常数。采用最小二乘法拟合出 H_2 , HS^+ 基态分子离子的解析势能函数,并运用多体项展式理论推导出了基态 H_2S^+ 离子的解析势能函数,势能面正确反映了其平衡构型特征。

关键词:基态 H_2S^+ ; 几何结构; 势能函数; 多体项展式理论

中图分类号: O56.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.022

Study on geometric structure and potential energy function for the ground state of H_2S^+

ZHANG Huan-jun, LI Jun-yu

(Department of Technology and Physics, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Upon quantum mechanics, the equilibrium geometry of H_2 , HS^+ and H_2S^+ had been calculated on the computational levels of density functional theory (DFT) B3P86, B3LYP and QCISD. The possible electronic state and reasonable dissociation limit for the ground state of H_2 , HS^+ and H_2S^+ molecule or ions were determined based on atomic and molecular reaction statics, and Murrell-Sorbie analytic potential energy function of H_2 and HS^+ molecule or ions had been derived through the least-square fitting to ab initio data. Similarly, the harmonic frequency had been calculated, and the analytic potential energy function of H_2S^+ ions had been derived using many-body expansion theory.

Key words: ground state of H_2S^+ ; geometric structure; potential energy function; many-body expansion theory

0 引言

分子的从头算与势能函数是原子分子物理学中重要的研究方向,分子势能函数是在整个空间范围内对分子性质,即几何、能量、力学与光谱性质的完全描述,也是研究分子振动转动、原子分子碰撞和分子反应动力学的基础^[1]。

H_2S 气体是常见的恶臭污染物之一,也是一种高刺激性剧毒气体,其嗅觉阈值极低(0.03 mg/

m^3),浓度在 30 ~ 40 mg/m^3 可引起嗅觉疲劳,300 mg/m^3 时,1 h 内可引起眼和呼吸道黏膜刺激症状,长期接触还可引起肺水肿。据世界卫生组织统计,接触 H_2S 的职业有 70 多种,主要集中在石油、染料、化纤、有色冶金等行业,以及市政工程中污水处理、管道疏通等作业。我国于 1993 年颁布了恶臭污染物排放标准 GB 14554-293,目前常用的治理方法有吸收、吸附、催化燃烧等,但工艺设备复杂、能耗大。因此,在传统方法基础上开发针对恶臭污染

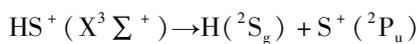
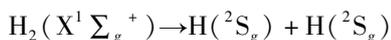
物治理的新技术非常重要,需要对其结构和相关性进行深入研究^[2].

对 H_2S 体系,在 Born-Oppenheimer 近似条件下, J. M. L. Martin 等^[3]报道了从头算势能函数, I. N. Kozin 等^[4]用 MORBID 理论方法优化了 H_2S 的势能面. 而对于 H_2S^+ 的势能函数,目前还未见有文献详细报道.

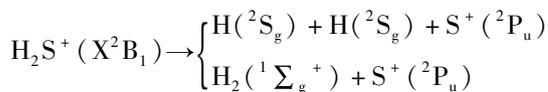
本文拟用 Gaussian03 程序,在密度泛函理论 B3LYP, B3P86^[5]和二次组态相关 QCISD 方法的基础上,运用多种基组对 H_2 , HS^+ 和 H_2S^+ 的构型进行几何优化,通过计算结果与实验值对比,优选出与实验值符合较好的方法和基组进行进一步计算,从而得到 H_2 , HS^+ 和 H_2S^+ 的势能函数,并讨论其静态势能面特征.

1 H_2 , HS^+ 和 H_2S^+ 的离解极限

根据原子分子反应静力学原理^[6], 基态 H_2 , HS^+ 的离解极限为



用量子力学计算,得到 H_2S^+ 离子的基态电子状态为 X^2B_1 , 离子属于 C_{2v} 群,离解通道构成为



2 H_2 , HS^+ 解析势能函数的计算结果与分析

采用密度泛函理论 B3LYP, B3P86 和二次组态相关 QCISD 方法,运用多种基组对 H_2 , HS^+ 分子离子基态的几何构型进行了优化,结果见表 1 和表 2.

表 1 基态 $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的几何构型优化结果

优化方法	6-311G	6-311G(d,p)	6-311G(3df,3dp)	D95(3df,3pd)	实验值
B3LYP	0.074 19	0.074 42	0.074 27	0.073 93	0.074 144 ^[7]
B3P86	0.074 34	0.074 53	0.074 41	0.074 15	
QCISD	0.074 65	0.074 35	0.074 23	0.073 94	

表 2 基态 $\text{HS}^+(X^3\Sigma^+)$ 离子的几何构型优化结果

优化方法	6-311G	6-311G(d,p)	6-311G(3df,3dp)	D95(3df,3pd)	实验值
B3LYP	0.141 74	0.137 47	0.137 00	0.137 21	0.137 44 ^[7]
B3P86	0.141 40	0.137 20	0.136 78	0.137 00	
QCISD	0.142 22	0.136 21	0.136 14	0.136 49	

2.1 基态 $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的解析势能函数

由表 1 可知, $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子在密度泛函 B3P86/D95(3df,3pd) 基组水平下与实验结果最接近,得到 $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的基态平衡核间距 $R_e = 0.074 15 \text{ nm}$, 采用 B3P86/D95(3df,3pd) 基组对基态 $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子进行单点能计算,得到一系列势能值. 采用最小二乘法拟合出 Murrel-Sorbie 势能函数为

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

式中, $\rho = R - R_e$, R 为核间距, R_e 为 R 的平衡值; D_e 为离解能; a_1, a_2, a_3 为拟合参数,结果见表 3,与文献[7]中实验值符合较好. 图 1 所示为基态 $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的势能曲线,图中离散点为单点理论计算势能点,实线为这些单点的势能拟合曲线. 由图 1 可以看出,拟合结果与单点扫描结果完全一致. 这说明拟合出的 Murrel-Sorbie 函数正确地反映了基态 $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的势能函数.

2.2 基态 $\text{HS}^+(X^3\Sigma^+)$ 离子的解析势能函数

由表 2 可知, $\text{HS}^+(X^3\Sigma^+)$ 离子在密度泛函 B3LYP/6-311G(d,p) 基组水平下得到的 $\text{HS}^+(X^3\Sigma^+)$ 离子的基态平衡核间距 $R_e = 0.137 47 \text{ nm}$, 与实验值 $0.137 44 \text{ nm}$ 非常接近. 采用 B3LYP/6-311G(d,p) 基组对基态 HS^+ 离子进行单点能计算,得到一系列势能值. 采用最小二乘法拟合出 Murrel-Sorbie 势能函数(式①),结果见表 4,与文献[7]中实验值符合较好. $\text{HS}^+(X^3\Sigma^+)$ 离子的势能曲线如图 2 所示.

3 基态 $\text{H}_2\text{S}^+(X^2B_1)$ 离子的计算结果与分析

采用密度泛函理论 B3LYP, B3P86 和二次组态

表 3 基态 $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子势能函数的 M-S 参数

电子态	R_e/nm	D_e/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}
$X^1\Sigma_g^+$	0.074 15	4.710 5	41.73	452.44	5 125.8 ^[7]
	0.074 14	4.747	39.61	406.4	4 774.0

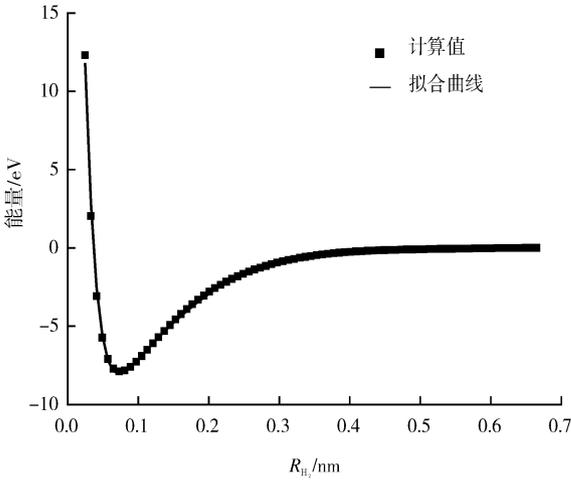


图 1 基态 $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的势能曲线

表 4 基态 $HS^+(X^3\Sigma^+)$ 离子势能函数的 M-S 参数

电子态	R_3/nm	D_e/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}
$X^3\Sigma^+$	0.137 44 ^[7]	3.48 ^[7]	—	—	—
	0.137 47	3.28	37.358	362.4	1 696

相关 QCISD 方法在 5 种基组水平下对基态 H_2S^+ 离子的键长和键角进行了优化和频率计算, 结果见表 5. 通过比较发现, 采用密度泛函方法 B3LYP 在 6-311G(3df,3pd) 基组水平下得到的键角键长值与实验值最接近. 故势能面的计算均采用 B3LYP/6-311G(3df,3pd) 方法, 计算得到的键长、键角、二阶力常数和频率值见表 6. 通过高精度能量计算, 得到 H_2S^+ 离子的离解能为 9.285 2 eV.

表 5 基态 $H_2S^+(X^2B_1)$ 的几何优化结果

基组	B3LYP		B3P86		QCISD	
	键长/nm	键角/(°)	键长/nm	键角/(°)	键长/nm	键角/(°)
6-311G	0.140 63	95.342 0	0.140 35	95.379 3	0.141 05	95.965 7
6-311G(d,p)	0.136 78	93.102 1	0.136 56	92.962 1	0.135 53	93.138 6
6-311G(3df,3pd)	0.136 29	92.995 9	0.136 14	92.819 5	0.135 45	93.288 6
D95(3df,3pd)	0.136 48	92.957 3	0.136 34	92.790 0	0.135 71	93.112 6
实验值 ^[8]	0.136 00	93.000 0				

表 6 基态 $H_2S^+(X^2B_1)$ 的平衡结构与性质

平衡结构	离解能	力常数/a. u.	谐振频率/ cm^{-1}
$R_1 = R_{HS^+} = 0.136 29 \text{ nm}$	$D_e = 9.285 2 \text{ eV}$	$f_{R_1R_1} = 0.244 62$	$\nu_1(A_1) = 1 187.848 7$
$R_2 = R_{S+H} = 0.136 29 \text{ nm}$		$f_{R_1R_2} = 0.000 25$	$\nu_2(B_2) = 2 573.026 1$
$\theta = \angle HS^+H = 92.995 9^\circ$		$f_{R_1a} = 0.005 65$	$\nu_3(A_1) = 2 570.590 3$
		$f_{aa} = 0.173 05$	

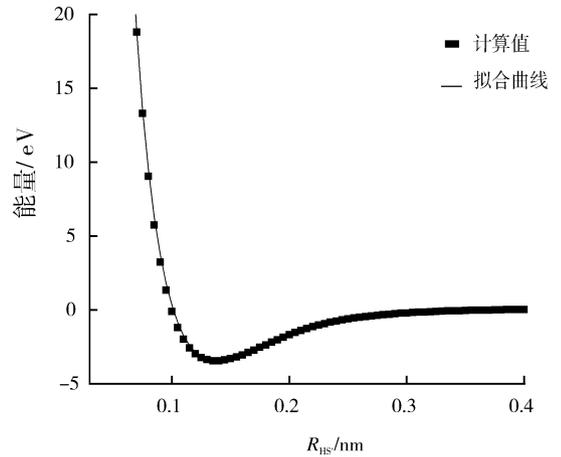


图 2 基态 $HS^+(X^3\Sigma^+)$ 离子的势能曲线

3.1 基态 H_2S^+ 离子的多体项展式分析势能函数

基于多体项展式理论^[9], H_2S^+ 离子的解析势能函数为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{HS^+}^{(2)}(R_1) + V_{S+H}^{(2)}(R_2) + V_{HH}^{(2)}(R_3) + V_{HS+H}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \quad (2)$$

式中, $V_{HS^+}^{(2)}(R_1)$, $V_{S+H}^{(2)}(R_2)$, $V_{HH}^{(2)}(R_3)$ 分别是两体项的势能函数, 采用 Murrell-Sorbie 势能函数, 结果在表 4、表 5 中列出; $V_{HS+H}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 是三体项势能, 采用的形式为

$$V_{HS+H}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P \cdot T \quad (3)$$

基态 H_2S^+ 离子的平衡构型为 C_{2v} 结构, 为了便于研究势能函数, 根据势能面的结构特征, 采用优化内坐标, 取 H_2S^+ 离子的 2 个平衡等长的键长为参考结构, $R_1^0 = R_2^0 = R_{HS^+} = 0.136 29 \text{ nm}$, $R_3^0 = R_{HH} = 0.197 72 \text{ nm}$, 计算中所使用的内坐标经以下变换成为优化内坐标 S_i :

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix} \quad (4)$$

式中, $\rho_i = R_i - R_i^0$ ($i = 1, 2, 3$); S_2 对 R_1, R_2 的交换是反对称的, 但 R_1 和 R_2 交换后离子是相同的, 为了满足这一物理意义, S_2 只能含偶次项.

设 P 为对称内坐标 S_i 的多项式, T 为量程函数, 它们的形式分别为

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3 + C_5 S_1 S_3 + C_6 S_1^2 + C_7 S_3^2 \quad (5)$$

$$T = [1 - \tanh(\lambda_1 S_1/2)] [1 - \tanh(\lambda_3 S_3/2)] \quad (6)$$

式⑤中有 7 个线性系数 $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7$ 和 2 个非线性系数 λ_1, λ_3 . 对势能面进行非线性优化, 可以确定 λ_1, λ_3 , 而 7 个线性系数由 7 个已知条件确定. 依据表 6 数据, 分析势能函数③式的参数可以确定, 基态 H_2S^+ (X^2B_1) 离子的势能函数的三体项参数结果如下: $C_1 = -2.05873, C_2 = -0.630603, C_3 = 0.214096, C_4 = -2.8905, C_5 = -6.22206, C_6 = 2.29379, C_7 = 2.4165, \lambda_1 = 0.98, \lambda_3 = 1.208$.

3.2 基态 H_2S^+ 离子的分析势能函数的等值势能图

为了直观地分析势能函数的物理意义^[10], 展示基态 H_2S^+ 离子的平衡结构与对称性, 由式②—⑥和 $\lambda_1, \lambda_2, C_1 - C_7$ 的数据, 绘出基态 H_2S^+ 离子的等值势能伸缩振动图和旋转图^[11-12] 如图 3—图 5 所示. 其中, 图 3 是固定 $\angle \text{HS}^+\text{H} = 92.9959^\circ$ 时, 表现 $\text{H}-\text{S}^+$ 键和 $\text{H}-\text{S}^+$ 键伸缩振动的等值势能图. 从图 3 中可以准确地分析出 H_2S^+ 离子的平衡结构键长为 0.13629 nm , 键角 $\angle \text{HS}^+\text{H} = 92.9959^\circ$, 在该平衡结构下准确地再现了离解能 $D_e = 9.2852 \text{ eV}$. 而且从图 3 可知, 2 个等价的通道 $\text{H} + \text{HS}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}^+$ 上没有鞍点存在, 这表明当任何 1 个 H 原子向 HS^+ 离子接近时都表现为相同的无阈能反应. 同时, 也充分体现了 H_2S^+ 离子的 H 原子和 H 原子具有交换对称性, 这与优化计算得到的 C_{2v} 结构完全相符.

图 4 是把 $\text{H}-\text{S}^+$ 键 $R_{\text{HS}^+} = 0.13629 \text{ nm}$ 固定在 X 轴上, 让 H 原子绕 $\text{H}-\text{S}^+$ 键转动的等值势能图, 该图也清晰地再现了基态 H_2S^+ 离子的平衡结构特征. 从图 4 可以看出, H 原子绕 $\text{H}-\text{S}^+$ 键转动时, 当 H 原子沿着与 $\text{H}-\text{S}^+$ 键成 93° 角的方向去进攻 $\text{H}-\text{S}^+$ 键时, $\text{H}-\text{S}^+$ 键比较容易断裂, 因而能

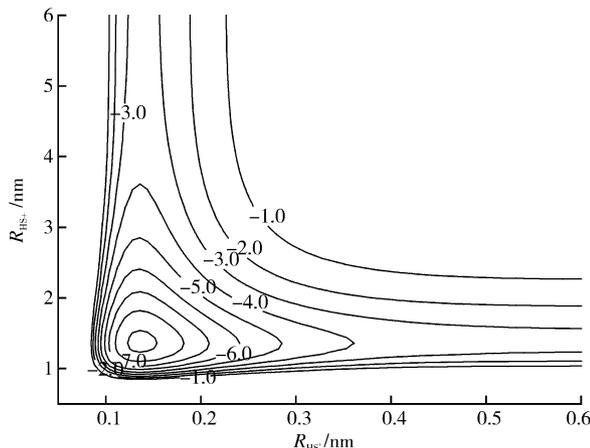


图 3 H_2S^+ 离子的等值势能伸缩振动图 (势能单位是 eV, 等势线的间隔是 1.0 eV)

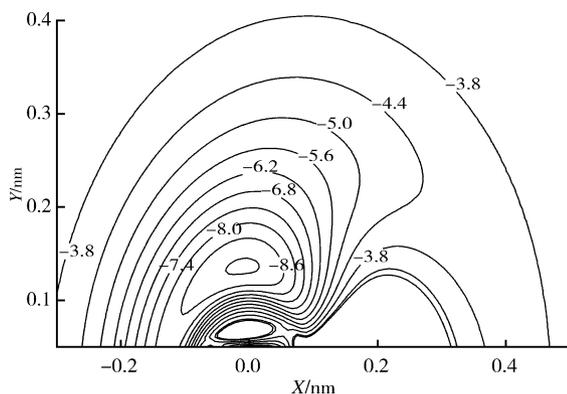


图 4 H_2S^+ 离子的等值势能旋转图 (势能单位是 eV, 等势线的间隔是 0.6 eV)

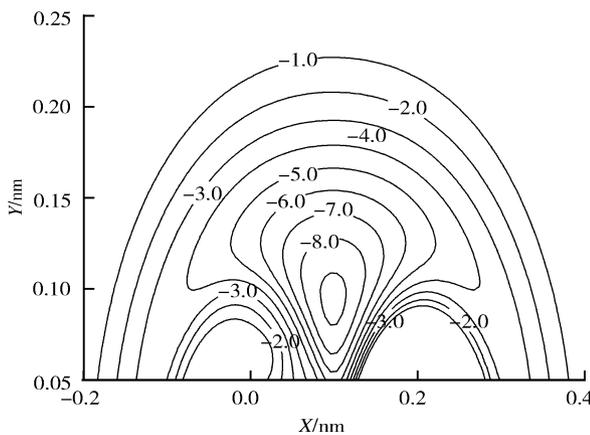


图 5 H_2S^+ 离子的等值势能旋转图 (势能单位是 eV, 等势线的间隔是 1.0 eV)

生成比较稳定的 H_2S^+ 离子, 这与伸缩图得出的结论一致.

图 5 是把 H_2S^+ 离子中 2 个 H 原子固定在 X 轴上, $\text{H}-\text{H}$ 的键长固定为 $R_{\text{HH}} = 0.19772 \text{ nm}$, 让 S^+ 离子绕固定的 2 个 H 原子旋转时的等值势能图. 图

5 也清晰地显示了基态 H_2S^+ 离子的平衡结构特征, 当 S^+ 离子处于 $\angle\text{HS}^+\text{H}$ 平分线即中垂线时, 存在一较深势阱, 分子能量为 9.285 2 eV. 以上分析表明, 得到的基态 H_2S^+ (X^2B_1) 离子的势能函数解析式, 正确地反映了基态 H_2S^+ (X^2B_1) 离子的平衡结构特征.

4 结论

本文从量子力学出发, 使用密度泛函理论 B3LYP, B3P86 方法和二次组态相关 QCISD 方法, 在多种基组水平下计算了 H_2 , HS^+ 和 H_2S^+ 分子离子的平衡结构、力常数与谐振频率. 优选出最精确的方法与基组, 用最小二乘法拟合出 H_2 , HS^+ 的解析势能函数, 并运用多体项展式理论导出了基态 H_2S^+ 离子的解析势能函数, 绘出的等值势能图清晰地再现了基态 H_2S^+ 离子的平衡结构与能量特征, 这为进一步研究 H_2S^+ 体系的分子反应动力学提供了依据.

参考文献:

- [1] Li Q, Wang H Y, Zhu Z H. Structure and analytic potential energy function for ground state of PuN and PuN_2 molecule[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61: 1930.
- [2] 李战国, 胡真, 闫学锋. 低温等离子体治理污 H_2S 染的实验研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006 (10): 106.
- [3] Martin J M L, Faracois J P, Gijbels R. The high level ab initial studies on the H_2S molecules in the electronic ground states[J]. *J Mol Spectrosc*, 1995, 169: 445.
- [4] Kozin I N, Jensen P J. The potential energy surface and the fourfold clustering of the rovibrational energy levels in H_2S molecule[J]. *Mol Spectrosc*, 1993, 163: 483.
- [5] 李俊玉, 陈鹏. S_4^+ 和 S_4^- 同分异构体的密度泛函研究[J]. *郑州轻工业学院学报: 自然科学版*, 2006, 21 (2): 99.
- [6] 朱正和. 原子与分子反应静力学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [7] Hersberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules* [M]. New York: Van Nostrand, 1979.
- [8] Yang C L, Huang Y J, Zhang X, et al. MRCI potential curve analytical potential energy function of the ground state of H_2 [J]. *Mol Struct (Theochem)*, 2003, 625: 289.
- [9] Murrell J N, Farantons S C, Huxley P, et al. *Molecular Potential Energy Functions* [M]. New York: Wiley, 1984.
- [10] 朱正和, 俞华根. 分子结构与势能函数[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [11] 韩晓琴, 肖夏杰, 刘玉芳. OH, OCl, HOCl(1A') 的从头算与势能曲线[J]. *物理学报*, 2012(16): 163101.
- [12] 蒋丽娟, 李树红. 基态的平衡结构与光谱常数[J]. *河南师范大学学报: 自然科学版*, 2012(3): 52.