

# 摘 要

本文主要包括四方面的工作：B 和 Be 的有关化合物的电子结构计算；BF、BeF 等体系的势能曲线构建；HBO 分子的势能面构建；HBO $\leftrightarrow$ HOB 转化的反应速率常数计算。

第一章是理论基础部分，包括精确量子化学计算方法、势能面构建及动力学计算。对于计算方法，我们主要介绍了目前较为流行的几种电子相关方法，重点讨论了 MRCISD 计算中的一些具体问题，如怎样选取参考态空间、对 MRCISD 的各种近似等，并对这些方法的优缺点作了简要评述。接下来，我们详细叙述了势能面的构建过程：数据点的计算、数据点的选取、势能解析函数形式的选择、函数的拟合等等。另外，简单介绍了动力学计算的基础理论。

在第二、三章中，我们用 B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 方法和 G3 方法计算了负离子 BeF<sup>-</sup> (<sup>1</sup> $\Sigma^+$ ), BF<sup>-</sup> (<sup>2</sup> $\Pi$ ), HBO<sup>-</sup> (<sup>2</sup>A'), HBeO<sup>-</sup> (<sup>1</sup> $\Sigma^+$ ), HBeF<sup>-</sup> (<sup>2</sup>A'), BBeB<sup>-</sup> (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>), H<sub>2</sub>BO<sup>-</sup> (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>), H<sub>3</sub>BO<sup>-</sup> (<sup>2</sup>A') 等及其分子 BeF (<sup>2</sup> $\Sigma^+$ ), BF (<sup>1</sup> $\Sigma^+$ ), HBO (<sup>1</sup>A'), HBeO (<sup>2</sup> $\Sigma^+$ ), HBeF (<sup>1</sup> $\Sigma^+$ ), BBeB (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>), H<sub>2</sub>BO (<sup>2</sup>B<sub>2</sub>) 和 H<sub>3</sub>BO (<sup>1</sup>A') 的电子结构，并利用 MRECCISD/CASSCF/6-311++G(3df,3pd) 对 BeF (<sup>2</sup> $\Sigma^+$ )/BeF<sup>-</sup> (<sup>1</sup> $\Sigma^+$ ), BF (<sup>1</sup> $\Sigma^+$ )/BF<sup>-</sup> (<sup>2</sup> $\Pi$ ) 和 BF (<sup>2</sup> $\Pi$ )/BF<sup>-</sup> (<sup>1</sup> $\Sigma^+$ ) 等重要体系进行详尽地计算，构建其势能曲线，并以此为基础讨论了它们的稳定性，对已有的实验测试结果做出了解释和验证。

第四章主要是利用 MRCISD 的近似方法—MRPT2 (基于组态的多参考态二级微扰) 方法计算构建了 HBO 的基态 <sup>1</sup>A' 及其两个激发态 <sup>3</sup>A' 和 <sup>3</sup>A'' 的精确势能剖面，发现了一个有趣的现象—势能面的圆锥相交。在其基础上能够很好地描述直线型 HBO 与弯曲型 BOH 之间的转化过程。

最后一章简单计算了 HBO $\leftrightarrow$ HOB 转化的反应速率常数。

在附录中，给出了本文采用的 MRPT2 方法的部分源程序。

**关键词** DFT G3 MRCISD MRPT2 Be HBO 势能面 圆锥相交

# Abstract

This thesis consists of five chapters.

In chapter 1, the theoretical background is presented, including the construction of the potential energy surface (PES) and the study of chemical dynamics. On the calculations of PES, the most popular and well-developed post HF methods at present are introduced. Some particular problems and the realization and characteristics of MRCISD are discussed as the main subjects.

In the following two chapters, the electronic structures of  $\text{BF}(^1\Sigma^+)$ ,  $\text{BeF}(^2\Sigma^+)$ ,  $\text{HBO}(^1A')$ ,  $\text{HBeO}(^2\Sigma^+)$ ,  $\text{HBeF}(^1\Sigma^+)$ ,  $\text{BBeB}(^1A_1)$ ,  $\text{H}_2\text{BO}(^2B_2)$ ,  $\text{H}_3\text{BO}(^1A')$ ,  $\text{BF}^-(^2\Pi)$ ,  $\text{BeF}^-(^1\Sigma^+)$ ,  $\text{HBO}^-(^2A')$ ,  $\text{HBeO}^-(^1\Sigma^+)$ ,  $\text{HBeF}^-(^2A')$ ,  $\text{BBeB}^-(^2A_1)$ ,  $\text{H}_2\text{BO}^-(^1A_1)$  and  $\text{H}_3\text{BO}^-(^2A')$  are calculated at the B3LYP/6-311++G(3df,3pd) and G3 level. Besides, the potential energy curves of  $\text{BeF}(^2\Sigma^+)$ ,  $\text{BeF}^-(^1\Sigma^+)$ ,  $\text{BF}(^1\Sigma^+)$ ,  $\text{BF}^-(^2\Pi)$ ,  $\text{BF}(^3\Pi)$  and  $\text{BF}^-(^4\Sigma^-)$  are constructed by CASSCF/MRCISD calculations. Stability of these molecules is discussed. The related results observed in measuring  $^{10}\text{Be}$  are well explained.

Chapter 4 constructs the accurate potential energy profile for the  $^1A'$ ,  $^3A'$  and  $^3A''$  states of HBO by using the multi-reference two order perturbation theory (MRPT2), and an interesting thing, a conical intersection, is found. Therefore, the interconversion pathways from the linear HBO to the bend BOH are expounded based on the nature of the surfaces.

The last chapter calculates the rate constant of the reaction of  $\text{HBO} \leftrightarrow \text{HOB}$ .

In appendix, the part codes of MRPT2 employed in the thesis are given.

Peng Qian (Inorganic Chemistry)

Directed by Prof: Wen Zhen-Yi and Shi Qi-Zhen

**Keywords** DFT G3 MRCISD MRPT2 Be HBO

Potential Energy Surface (PES) Conical Intersection

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得西北大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：

签字日期：        年    月    日

# 第一章 理论基础

## § 1.1 精确量子化学计算方法

### 1.1.1 计算电子相关能的方法

1959年 Lowdin 首先给出了电子相关能( $\Delta E_{EC}$ )的定义<sup>[1]</sup>:

$$\Delta E_{EC} = E_{HF\infty} - E \quad (1.1)$$

$E_{HF\infty}$  为 Hartree-Fock 极限本征能量,  $E$  为 Hamilton 算符的非相对论精确本征能量。

由定义可见, 对于一般的多体问题, 式(1.1)仅仅具有理论上的意义, 因为右端的两项都是未知的, 前者不可能采用无穷大基组计算, 后者自然也无法精确求解。因此, 相关能的计算方法成为问题的关键。人们通过详细分析电子相关的物理图像, 已逐渐认识到电子相关的实质, 如 Fermi Hole, Coulomb Hole, 动态、非动态相关等等, 提出了许多行之有效的方法, 其中以“组态相互作用 CI (Configuration Interaction)”<sup>[2-4]</sup>、“多体微扰理论 MRPT (Many body Perturbation Theory)”<sup>[5,6]</sup>、“偶合簇理论 CC (Coupled Cluster)”<sup>[7,8]</sup>、“二次组态相互作用 QCI (Quadratic Configuration Interaction)”<sup>[9]</sup>以及“密度泛函理论 DFT (Density Functional theory)”<sup>[10-13]</sup>等较为充分地考虑了电子相关能并受到重视。上述方法中, 除 DFT 外其余四种均在 Hartree-Fock SCF 计算完成后的基础上来研究问题的, 因此一般称为后自洽场方法或后 Hartree-Fock 方法。下面只简单介绍一下本论文涉及到的方法。

#### I) 组态相互作用 CI (Configuration Interaction)

组态——电子在各个轨道上的一个特定分配, 一种方式称为一个组态。

CI 是一种严格的线性变分方法。对于  $N$  电子体系, 在给定基组下, HF 计算产生一组单电子轨道和电子在轨道上的一种排布, 而考虑电子相关效应就应该允许其它的排布, 即其它组态的存在。一般用 HF 态作为零级波函数, 允许电子任意激发, 因此完备的组态相互作用 (FCI) 波函数可以写为:

$$\Psi = (C_0 + \sum_{i,a} C_i^a a_a^+ a_i + \sum_{i,j,a,b} C_{ij}^{ab} a_a^+ a_b^+ a_j a_i + \dots) |\Phi_0\rangle \quad (1.2)$$

上式是用二次量子化符号标记的,  $a_0^*$  表示在空轨道  $a$  上产生一个电子,  $a_i$  表示从占据轨道  $i$  上湮灭掉一个电子,  $C$  是系数。明显地写出组态, 则有:

$$\Psi = C_0 \Phi_0 + \sum_{i,a} C_i^a (\Phi_0)_i^a + \sum_{i,j,a,b} C_{ij}^{ab} (\Phi_0)_{ij}^{ab} + \dots \quad (1.3)$$

其中,  $\Phi_0$  是 Hartree-Fock 组态, 其它组态可认为是电子从 H-F 态中的占据轨道激发到空轨道而产生, 例如,  $(\Phi_0)_i^a$  被认为是一个电子从  $\Phi_0$  中的占据轨道  $i$  激发到空轨道  $a$  产生的单激发组态,  $(\Phi_0)_{ij}^{ab}$  是两个电子从  $\Phi_0$  中的占据轨道  $i, j$  激发到空轨道  $a, b$  产生的双激发组态, 等等。如果包括所有可能的激发, 则叫做完全组态相互作用 (FCI)。

FCI 能够得到给定基组下的全部相关能, 并具有酉不变性, 是目前最为精确的理论方法。FCI 能量满足变分上限性质, 具有大小一致性。大小一致性<sup>[14]</sup>是指体系的总能量等于其无相互作用的子体系的能量之和。但由于 FCI 展开式中的项数过多, 当基集较大、电子数较多时, 激发组态很多, FCI 计算的工作量非常大, 所以 FCI 计算只能对电子数不多、基组不大时才能实现。

作为近似, 一般地 (1.3) 式取到第三项截止, 即仅考虑单双激发的 CI 计算— CISD。CISD 在理论上存在的一个缺陷是不满足“大小一致性”<sup>[14]</sup>。其原因很容易理解, 同时进行体系 (AB) 和其子体系 (A+B) 的 CISD 计算时, 体系 AB 的激发组态只有一级和二级, 而子体系 A、B 分别都有一级和二级, 与 AB 相比较, 则 A+B 包含了三级和四级激发组态。为消除大小不一致性, 目前已经有了一系列有效的修正方法, 如 Davidson 修正<sup>[15-17]</sup>、Pople 修正<sup>[18]</sup>、Meissner 修正<sup>[19, 20]</sup>、Duch-Dierckson 修正<sup>[21]</sup>等。如 Davidson 修正<sup>[15]</sup>:

$$\Delta E_{DC-1} = E_{CISD} (1 - C_0^2) \quad (1.4)$$

不过, 修正后的能量不再具有上限性质。

- 优点: 理论相对比较简单, 容易实现多参考态计算。
- 缺点: 截断的 CI 计算不满足大小一致性
- 改进: Davidson 修正, Pople 修正等。

## II) 多体微扰理论 (Many-Body Perturbation Theory, MBPT)

设体系的 Hamilton 量  $\hat{H}$  可以分解成主要部分  $\hat{H}_0$  与次要部分 (小量)  $V$  之和:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V \quad (1.5)$$

式中,  $\hat{H}_0$  是无微扰的模型 Hamilton 算符,  $V$  称为微扰项。 $\hat{H}_0$  的本征函数集合  $\psi_i^0 (i=1,2,\dots)$  是很容易得到的 (例如取 HF 方程的单电子波函数, MBPT 则称为 Møller-Plesset 微扰方法, 简称 MP 微扰方法,  $MP_n$  代表  $n$  级微扰)。

微扰理论方法得到的能量在任意微扰级上都具有大小一致性, 但要达到一定精度, 需要较高的展开级别, 如 MP 微扰, 一般要达到四级 (MP4) 以上, 这样其计算量也是较大的。此外, 由于微扰理论不是通过变分原理计算体系能量, 电子能量不具备能量上限性质, 数值可能过高或过低, 因此在反应能量 (产物能量-反应物能量) 计算中, 由理论方法不完善带来的系统误差难以互相抵消。

目前计算量最小、应用最多的是 MP2。在 MP2 不能得到满意的结果时, 可以采用更高级别的 MP 方法。MP3、MP5 等对于 MP2 处理不好的体系一般也无能为力, 所以实际应用上, MP4 是一个较好的选择。

- 优点: 速度快, 满足大小一致性
- 缺点: 分子远离平衡态, 或 HOMO 与 LUMO 接近时, 结果不可靠
- 改进: MRPT2

### 1.1.2 多参考态方法

上述理论方法, 都只有一个参考态  $\Phi_0$ , 故叫作单参考态计算。对基态平衡状态的描述, 单参考态计算常常可以得到满意的结果。但在大多数情况下, 若基态和激发态能量接近时, 特别是对弱键分子的描述、分子解离、化学反应中旧键的断裂和新键的生成、激发态的光谱计算以及整体势能面的构建等等, 由于数据点覆盖面广, 体系常常会出现简并组态, 这时单一参考态计算方法是不恰当的, 像 DFT、CCSD、 $MP_n$  甚至 QCISD(T) 方法也常常得不到可靠的结果<sup>[22]</sup>, 这时就应考虑多参考态计算方法 MRCISD。

在这就简单介绍一下参考态空间的选择和目前流行的多参考态计算方法—MRCI<sup>[23]</sup> 及近似 MRCI 方法如多参考态微扰理论 (MRPT2)<sup>[24]</sup>、外收缩 (MRECCI)<sup>[25-27]</sup>、内收缩 (MRICCI)<sup>[28, 29]</sup>、双收缩 (MRDCCI)<sup>[30]</sup>、可调节收缩 (MRACCI)<sup>[31, 32]</sup> 等方法。

#### I) 参考态空间的选择

多参考态计算中，所选的参考态应包含所有贡献大的电子组态，就是说参考态系数的平方和在总组态波函数中所占比例要足够大，一般应在 0.9 以上。在构建大范围的势能面时，参考态应包含势能面上不同区域的主组态。反应前后体系中，参考态在总组态波函数中所占比例应大体相同。如果差别太大，说明还有重要的组态未包含在参考态中，应重新选态。

参考态的选择方法很多，通过广义价键理论 (GVB) 选态；使用 CAS 选态；可做 CISD 计算，选出其中权重较大的组态；也可基于微扰理论选出与初始参考空间有较大相互作用的组态。

CAS 选态方便简捷，只需指定活性电子数和活性轨道数，活性电子以所有可能的方式在活性轨道上分配从而产生所有的参考组态。缺点是 CAS 方法受计算量及不易收敛的限制，难以充分选择活性空间，因为对一些含重原子的体系，我们不可能将所有价电子都选为活性电子，这样有可能会漏掉一些重要的组态。一般选择的活性空间要尽可能的完全，但增多的活性电子和活性轨道使 CAS 组态数目迅速增加，所以目前 CAS 选态只适用于电子数较少的小体系。一个改善的办法就是从 CAS 产生的所有组态中人为地挑选出权重较大的组态作为参考态。

利用 CISD 计算来选态工作量也很大，而且一般程序输出轨道的对称性是分子实际点群的不可约表示，有时还会出现轨道对称性不确定的情况，如 Gaussian-98 程序<sup>[16]</sup>经常给出一些类似于 (?A) 的轨道信息，而做 MRCISD 的程序 CGUGA<sup>[17]</sup>的输入要求轨道的对称性必须是  $D_{2h}$  点群及其子群的不可约表示，这就需要将用 CISD 计算选出组态的轨道对称性转化为 CGUGA 的输入要求。因为 Meld 程序<sup>[18]</sup>对轨道对称性的编排和 CGUGA 程序一致，所以我们常借助 Meld 程序来转化轨道对称性的编号<sup>[21]</sup>，这是一件较繁琐的工作。所以，利用 CISD 计算来选态也较为麻烦。

比较方便的是用 Meld 微扰选态。对于 HF 态激发后产生的大量组态函数，计算二级微扰能，将与 HF 态相互作用比较大的组态选为参考态，Meld 程序可自动从大到小输出系数较大的 100 个组态。这种选态方法简便快捷，计算量也不大，可用于较大的体系，是目前较为常用的选态方法。

事实上，以什么样的原则来选择参考组态，才能更好地保证计算的精度，还是一个

有待于进一步研究的问题。

## II) MRCISD

多组态波函数的一般形式为,

$$\Psi = \sum_{\mu} C_{\mu} \Phi_{\mu} = \Phi C \quad (1.6)$$

$\Phi$  是组态函数 (CSF: configuration state function), 是电子的全反对称函数并且满足一定的空间和自旋对称性。

多参考态一级和二级激发组态相互作用 (MRCISD) 的波函数为,

$$\Psi = \left( 1 + \sum_{i,a} C_i^a E_{ai} + \sum_{i,j,a,b} C_{ij}^{ab} E_{ai} E_{bj} \right) \Psi_0 \quad (1.7)$$

$$= \sum_{\mu} C_{\mu} \Phi_{\mu} \quad (1.8)$$

其中,

$$\Psi_0 = \sum_{r=1}^{m_r} C_r \Phi_r \quad (1.9)$$

本小组发展的 CCUGA 程序包实现了 MRCISD, 方法简介如下。组态相互作用计算的主要步骤包括  $H_{\mu\nu}$  矩阵元的计算以及 CI 矩阵的对角化。对于前者, 采用了图形酉群方法, 即利用不同行表(DRT)产生和保存 CSF, 并在 DRT 中搜寻 loop(即确定偶合系数)。对于只包含一级和二级激发的 CI 计算, 轨道可分为内空间和外空间两组, 外空间轨道由所有参考态中未占据的(虚)轨道构成, 其余轨道构成内空间。这样划分除了使 DRT 简化外还导致偶合系数的因子化, 即偶合系数可以写成内偶合系数和外偶合系数的乘积。详细的计算过程见文献[4,33,34]。

多参考态组态相互作用方法 (MRCI) 是确定小分子势能面和激发态性质的最有效的方法之一<sup>[35, 36]</sup>。然而, MRCI 计算遇到的严重问题是组态函数的数量或变分参量的数目随着基组的增大和参考态数目的增多而急剧增加, 导致计算上的困难。为了克服这一困难, 研究者提出了许多近似的但仍然比较精确的 CI 计算方法。例如, 在传统的 CI 计算中应用微扰理论选择组态及在直接 CI 计算中采用的的几种收缩方法。下面一一介绍。



### III) MRPT2

基于 Hartree-Fock 参考态的 Moller-Plesset 二级微扰理论 (MP2) 是计算电子相关能最简单、应用最广泛的方法, 然而这个方法仅对平衡位置附近的闭壳层体系才是可靠的。在激发态、自由基和势能面等涉及到开壳层或远离平衡态构型的研究中, 必须采用多参考态计算方法。

在各种多参考态方法中, 多参考态的二级微扰理论 (MRPT2) 是最有可能应用于较大体系的方法。从算法看, 目前的 MRPT2 方法大致可分为两类: 基于组态的方法和基于轨道的方法, 二者的区别来源于零级 Hamilton 算符  $\hat{H}_0$  的定义, 前者的  $\hat{H}_0$  是对角算符, 而后者要求  $\hat{H}_0$  是单电子算符。

我们小组已实现了高效率的 MRPT2 计算, 实际算例表明, 此方法在一般情况下, 即使对于远离平衡的构型, 都能保证 MRPT2 计算的收敛性, 并且只有极小的误差<sup>[24]</sup>。

#### i) 基于组态的 MRPT2

上面已提及, 多体微扰理论将体系的 Hamilton 算符分解成两部分:  $\hat{H} = \hat{H}_0 + V$ , 则  $\hat{H}_0$  应该是  $\hat{H}$  的合理的近似, 而且要能简易处理。设  $\hat{H}_0$  的本征函数集合为  $\{\Psi_i^0\}$ , 在参考态空间的 Hamilton 矩阵对角化, 得到零级近似波函数和零级近似能量:

$$\Psi_0 = \sum_{R \in M_R} C_R \Phi_R, \quad E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (1.10)$$

根据 Feshbach 和 Lowdin<sup>[37]</sup> 建议的“分割技术”,  $\{\Psi_i^0\}$  空间可以划分为两个子空间: 模型空间  $P$  及其补空间  $Q$ 。引入投影算子:

$$P = \sum_{\alpha \in P} |\alpha\rangle\langle\alpha|, \quad Q = \sum_{\beta \in P} |\beta\rangle\langle\beta| \quad (1.11)$$

显然有  $P + Q = 1$ ,  $P$  算子可将任何函数投影出其模型空间的成分,  $Q$  算子投影出补空间的部分。

实际计算时要明确  $\hat{H}_0$  和模型空间  $P$  的选择, 我们提出了三个计算方案。

a) 模型空间  $P$  等同于参考态空间  $M_R$

我们定义零级哈密顿  $\hat{H}_0$ ,

$$\hat{H}_0 = \sum_{\alpha \in P} E_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| + \sum_{\beta \in Q} E_\beta |\beta\rangle\langle\beta| \quad (1.12)$$

$\hat{H}_0$  在  $M$  空间的对角算符, 但  $\Psi_0$  不是  $\hat{H}_0$  的本征函数, 除非参考态能量完全简并,

$$E_0^0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle = \sum_{R \in M_R} C_R^2 E_R = \sum_{R \in M_R} C_R^2 \langle \Phi_R | \hat{H}_0 | \Phi_R \rangle \quad (1.13)$$

利用定义的有效 Hamilton 算符  $H_{eff}$ ,

$$H_{eff} = PHP + PHQ(E - QHQ)^{-1}QHP \quad (1.14)$$

我们可得到精确到二级微扰修正的总能量:

Rayleigh-Schrodinger (RS) 能量:

$$E_{RS}^{(0-2)} = \langle \Psi_0 | H_{eff} | \Psi_0 \rangle = E_0 + \sum_{\beta \in Q} \frac{|\langle \Psi_0 | V | \Phi_\beta \rangle|^2}{E' - E_\beta} \quad (1.15)$$

Brillouin-Wigner (BW) 能量:

$$E_{BW}^{(0-2)} = \langle \Psi_0 | H_{eff} | \Psi_0 \rangle = E_0 + \sum_{\beta \in Q} \frac{|\langle \Psi_0 | V | \Phi_\beta \rangle|^2}{E - E_\beta} \quad (1.16)$$

比较这两个能量式, 差别仅在于二阶微扰能的分母, 前者是已知的确定能量, 后者则包含未知精确能量, 因此为了确定 BW 能量, 必须迭代自恰求解。此外, BW 微扰能不满足大小一致性<sup>[5]</sup>是 BW 微扰理论的主要缺点之一。而 RS 微扰理论的各级微扰能皆满足大小一致性, 前提是必须取完备的参考态空间 (例如取 CAS 参考态) 和  $E'$  的适当形式。RS 微扰公式中  $E'$  可代之以  $E_0$  或者  $E_0^0$ , 取后者可以降低大小不一致误差<sup>[38]</sup>。

b) 模型空间  $P$  不同于参考态空间  $M_R$

为了加快收敛和避免 Intruder 态的出现, 可以扩大模型空间  $P$ , 即我们将能量与零

级能量接近的组态一起并入到模型空间  $P$  中。定义两个阈值  $T_1$  和  $T_2$  如下：

$$\langle \Psi_0 | V | \Phi_\beta \rangle \geq T_1, \quad |E(E') - E_\beta| \leq T_2 \quad (1.17)$$

我们将满足该条件的组态和参考态一起构成新的  $P$  空间，其余态构成  $Q$  空间。使新的  $P$  空间中的 Hamilton 矩阵对角化，得到新的零级波函数及零级能量  $E^0$ ，

$$\Psi'_0 = \sum_{\alpha \in P} C_\alpha \Phi_\alpha, \quad E^0 = \langle \Psi'_0 | H | \Psi'_0 \rangle \quad (1.18)$$

相应地能量公式为：

$$E_{CI-PT2}^{(0-2)} = E^0 + \sum_{\beta \in Q} \frac{|\langle \Psi'_0 | V | \Phi_\beta \rangle|^2}{E^0 - E_\beta} \quad (1.19)$$

### c) 先微扰后对角化

以上两个方案采用的是一种“先对角化后微扰”的模式，多参考态形式上是以单参考态  $\Psi_0$  出现，这种模式一次只能得到一个态和能量，对一般的计算比较适用，但不能用于能谱系列的计算。我们可以采用“先微扰后对角化”模式，即先确定参考态之间精确到二级的有效 Hamilton 算符的矩阵元，然后对角化获得所需能量；有效 Hamilton 算符有多少维，对角化就可获得多少个能量。本方案的零级 Hamilton 算符与方案 a) 相同，我们可以算出以下的矩阵元：

$$(H_{eff})_{\alpha\alpha'}^{(0-2)} = H_{\alpha\alpha'} + \sum_{\beta \in Q} \frac{H_{\alpha\beta} H_{\beta\alpha'}}{E_\alpha - E_\beta} \quad (1.20)$$

$$(H_{eff})_{\alpha\alpha'}^{(0-2)} = H_{\alpha\alpha'} + \sum_{\beta \in Q} \frac{H_{\alpha\beta} H_{\beta\alpha'} (E_\alpha + E_{\alpha'} - E_\beta - E_0)}{(E_\alpha - E_\beta)(E_{\alpha'} - E_\beta)} \quad (1.21)$$

上面二式中，我们应用了微扰矩阵元等于 Hamilton 算符的非对角元这一事实。式 (1.21) 来自文献[38]，但能量的定义不同。

因为  $Q$  空间一般非常大，所以 MRPT2 计算的主要工作量是计算微扰算符的矩阵元，也就是组态空间 Hamilton 矩阵的非对角元，计算这些矩阵元的速度决定着本算法的效率。

## ii) 基于轨道的 MRPT2

基于轨道的微扰方法，零级 Hamilton 算符  $\hat{H}_0$  有多种选择方案，最简单的定义为：

$$\hat{H}_0 = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (1.22)$$

上式中， $\varepsilon_i$  是正则分子轨道的能量，即 Fock 算符的对角元， $n_i$  是占据数算符：

$$n_i = \sum_{\sigma} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma} = E_{ii} \quad (1.23)$$

本方案可以用 Feynman 图和 linked-Diagram 定理简化计算，利用 Lindgren 等<sup>[5]</sup>对开壳层获得的图形。

基于轨道的方法的优点是可以利用图形方法和连接图定理简化微扰计算，但单电子轨道（特别是活性轨道）的能量常常需要重新定义，并且容易出现轨道能量次序的交替而导致收敛困难。

MRPT2 同样具有 MP 的特点，具有大小一致性，但需要较高级别的展开来提高精度；计算的电子能量不具备能量上限的性质，在反应能变计算中，带来的系统误差难以相互抵消。然而 MRPT2 是多参考态理论中最有可能应用于较大体系的方法，采用此微扰方法，参考态空间选择要足够大，即尽可能包括贡献较大的所有组态，计算结果会很好。并且耗时少，是一种行之有效的方法。

本文采用的是基于组态的二阶微扰方法中 BW 方法。

## IV) 外收缩 CI (ECCI) 方法

外收缩方法是将有相同内空间、不同外空间的组态预先组合起来，组合后的外空间组态系数不参与变分。可见在外收缩中变分参量的数目等于内空间组态的数目，而与外空间的轨道数无关，变分参量的数目大大减少。对于外空间轨道数较多的体系，外收缩方法的效率更加明显，所以能处理较大的基组。此外在收缩 CI 的能量表达式的基础上，可以完成解析梯度计算，这就使更加精确地确定势能面成为可能。外收缩 CI 方法得到的势能面与未收缩的 MRCISD 势能面有很好的平行度，而且保持了很高的精度，在第三章，BF 和 BeF 离解曲线构建就是用外收缩 CI 方法完成的。

## V) 内收缩 CI (ICCI) 方法

内收缩方法中, 全内空间组态和外空间单激发组态保持不变, 变分参量的收缩在内空间组态完成。收缩后内空间双激发组态可用未收缩的外空间双激发组态展开, 展开系数就是内空间的收缩系数。可见采用内收缩方法, 参考态空间可以选得很大。

## VI) 双收缩 CI (DCCI) 方法

外收缩 CI 方法对于大的外空间 (即虚轨道空间) 比较有效, 而对于大的内空间, 即电子数和参考态多的体系效率降低。反之, 内收缩 CI 方法非常适于处理大量参考态, 但效率随着外空间的增大而降低。针对以上问题, CGUGA 程序提出一个新的基于空穴-粒子对称的收缩方案-双收缩 CI (DCCI) 方案。由于在 MRCISD 计算时, 空穴 (双占) 轨道与粒子 (外) 轨道的地位是等价的, 新方案将对 CSF 中空穴和粒子轨道部分均做收缩, 极大地减少了变分参量的数目, 从而大大地减少了 CI 计算的存储空间和耗时。算例表明, 此方法具有很好的可行性。

## VII) 可调节的收缩 CI (ACCI) 方法

ACCI 方法首先对组态进行分类, 利用组态相对于参考态空间的一级微扰系数将组态分为不收缩组态、收缩组态和被忽略组态三类。我们设置两个阈值  $tr1$  和  $tr2$  来定义组态的分类: 如果微扰系数大于  $tr1$ , 该组态不收缩, 收缩系数为 1; 如果微扰系数小于  $tr2$ , 该组态被忽略, 收缩系数为 0; 如果微扰系数在  $tr1$  和  $tr2$  之间, 该组态参加收缩。ACCI 方法中, 只要有相同的外空间偶合类型的组态可收缩在一起, 而不象外收缩中要求收缩的组态必须具有相同的内空间分布。而且 ACCI 方法还有一个控制参量即收缩比, 通过调节收缩比可以改变收缩组态的维数, 从而可以得到我们想要指定大小的收缩 CI 空间。这一性质对于传统 CI 对角化模式十分重要, 尝试选取合适的参数, 可以改善 ECCI 中收缩 CI 空间维数过高的限制, 而且对于同等维数大小的收缩 CI 空间 ACCI 比 ECCI 一般可以得到更多的相关能。

### 1.1.3 密度泛函理论 (DFT) [13, 39-40]

密度泛函理论 (Density Functional Theory) 理论是从 20 年代的 Thomas-Fermi-Dirac

模型和后来 Slater, Honberg, Kohn 和 Sham 工作的基础上逐渐发展起来的. 特别在 80 年代后期, DFT 有了突飞猛进的进展.

根据 Kohn 和 Sham 的工作, 体系的能量可写为:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{xc} \quad (1.24)$$

其中  $E^T$  是电子动能项,  $E^V$  包括核-电子吸引项和核-核排斥项,  $E^J$  是电子-电子的排斥项,  $E^{xc}$  是交换-相关项, 这里,  $E^T, E^V, E^J$  和  $E^{xc}$  由  $\rho$  决定:

$$E^T = \sum_i \langle \phi_i^\alpha | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i^\alpha \rangle + \sum_i \langle \phi_i^\beta | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i^\beta \rangle \quad (1.25)$$

$$E^V = -\sum_A Z_A \int \frac{\rho(r)}{|r-r_A|} dr \quad (1.26)$$

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad (1.27)$$

$$E^{xc} = \int f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)) d^3r \quad (1.28)$$

由此, 只要有了体系的密度函数, 我们可通过密度泛函方法求得体系的能量和波函数. 选取不同的初始试探波函数, 不同的  $E^{xc}$  表达式, 可得到不同 DFT 方法.

DFT 对小分子平衡点的优化结果较好, 远离平衡位置点的优化较差. DFT 计算量小, 适用于较大的体系, 并且在一定程度上考虑了电子相关效应, 所以受到了广泛欢迎, Kohn 也因此获得了 1998 年的 Nobel 化学奖. 近年来在生物分子的计算中得到很好的应用; 同分子动力学方法相结合, 在材料设计和模拟计算方面已成为该领域的核心技术. 但目前 DFT 只能计算基态分子.

DFT 方法没有精确的  $E^{xc}(\rho(r))$  解析表达式, 所以严格地说, DFT 不是从头算方法. 但又没有经验参数, 从原理上讲仍属于第一原理方法, 因此 DFT 是介于从头算和半经验之间, 而更接近从头算的量子化学计算方法. DFT 为了获得较好的交换相关泛函,

DFT 必须作一定的近似，所以经验参数和人为因素较多；其次，用不同泛函得到的结果的优劣，很难有一个比较客观的判断标准。

#### 1.1.4 精确模型化学理论方法 G-3<sup>[41,42]</sup>

所谓“模型化学”可以泛指以化学分子为物理模型，以各种量子化学理论方法为理论模型，计算和研究分子的电子结构，分子结构，光谱性质，溶剂效应，以及计算分子和反应的热力学数据，研究反应和机理等一切量子化学理论的建立和应用的领域。本文所讲的“模型化学”方法指“精确模型化学”方法，即达到或接近“化学精度” ( $\pm 1-2$ ) Kcal/mol 地进行定量量子化学计算的高精度理论方法。

Gaussian-n 系列是 Pople 学派建立发展的，有 G-1、G-2、G-3。其中精度更高的 G-3 理论最为流行。Gaussian-n 各版本很类似。这种方法常被用来进行精确能量计算，是在优化好的结构上对能量进行修正。实现过程非常简单。首先，G-n 理论建立在从头算分子轨道理论的基础上，以某一级别后自洽场计算的能量为基本能量；其次，在基本能量的基础上，用较低级别的从头算分别外推，加入一系列基组扩充后和理论方法进一步提高后的能量修正值以模拟较大基组下的 QCISD(T)能量；其所用的分子几何构型通常为 MP2(full)/6-31G\*梯度优化构型，收敛判据键长精确至 0.001Å，键角精确至 0.1°；最后，将 HF/6-31G\*振动频率计算得到的零点振动能 ZPE 和经验的未尽能 HLC（或称高级修正能 High Level Correction）加入，即为分子的总能量。

G3 在对 G1 和 G2 的改进，进一步减少了计算量和存储空间，同时也提高了总体精度。G3 理论方法中引入了旋轨耦合修正、考虑了电子相关能、采用了 G3large 基组使得不同周期原子基组有更合理的搭配等，使得理论方法更加完善。但是，G3 理论也有如下缺点：经验修正量 HLC 增大；基组从 6-31G\*外推到 G3large 等，比 G2 从 6-311G(d,p)到 6-311+G(3df,2p)的外推幅度大，导致不确定因素增大，因此，少数能量计算的偏差还比较大，个别还大于 5kcal/mol。这些问题还有待于理论方法的进一步研究和完善。

采用 G3 方法优化出的分子构型一般，但计算出的能量较好；对一些模型分子的计算结果较好，但对一些分子结果与实验值相差较远。见第二章对分子的优化及分子的离解能计算结果比较。

## §1.2 势能面

### 1.2.1 势能面概述

势能面<sup>[43]</sup>是研究化学反应历程的基础。对一个势能面来说，我们比较关心某些关键点。势能面上的关键点是指势能的极值点，包括反应物 (R)、产物 (P)、中间体 (I) 与过渡态 (TS) 或鞍点 (saddle point) 等。连接反应物、过渡态和产物的反应途径，是一条能量最低的路径 (minimum energy path)，称为反应坐标 (reaction coordinate)。各关键点是通过反应坐标联结起来的，过渡态是其上面的一级鞍点。从数学观点看，分子核运动 Schrodinger 方程在 Born-Oppenheimer 近似下的势能函数，只是  $3N-6$  (对非线性分子) 或  $3N-5$  (对线性分子) 个空间核的内坐标的函数，与分子的平动、转动无关。如果一个反应体系的构型可用  $f$  个广义坐标： $Q_1, Q_2, \dots, Q_f$  来表示，那么对应于某种构型的相互作用势能  $\varphi$  可以表示为这  $f$  个坐标的函数：

$$\varphi = \varphi(Q_1, Q_2, \dots, Q_f) \quad (1.29)$$

关键点的势能  $\varphi$  对于每一个内坐标  $Q_j (j = 1, 2, \dots, f)$  来说都是极值点， $\frac{\partial \varphi}{\partial Q_j}$  均为 0。

中间体对于每一个  $Q_j$  都是极小点， $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial Q_j^2}$  均大于 0；对于过渡态，在反应坐标  $Q_r$  的方向

是极大点， $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial Q_r^2}$  小于 0，而在其它  $Q_j (j \neq r)$  方向是极小点。

不管是用经典力学方法还是用量子力学方法研究体系的动力学，势能函数都是必需的。在分子反应动态学中，化学反应被模拟为代表点在指定势能面上的运动，运动方向从反应物区到产物区，然后可以应用经典力学方法或量子力学方法求解代表点在势能面上的动力学规律。

分子反应动态学是化学反应动力学的一个分支，而势能面是分子反应动态学中一个非常重要的内容，它的主要特征直接影响产物的能量分配、反应模式、平动能和内能对反应的影响等。任何分子动力学研究<sup>[44-47]</sup>，例如简单化学反应的速率计算、分子束散射的交叉、振动转动光谱等等，都需要对该反应势的变化情况有详细的了解。原则上讲，



只要有了反应体系的全部精细势能面知识，理论上对分子反应动态学的计算就可以实现了。势能面的形状，决定了反应体系的结构、动力学和热力学性质。对势能面的构筑以及对势能面上的关键点和反应途径的研究，从来都是理论化学家所热衷于探讨的课题。

20 世纪 30 年代，人们应用势能面直接计算碰撞动力学，进行这样计算的一个重要目的，就是要判断势能面的不同拓扑结构，反应物的初始能量、原子质量变化引起的动态学结果的变化。随后，人们又研究了势能面的结构特征对分子反应动态学的影响，涉及到的势能面特征包括：势能面的吸引型、排斥型或混合型特征，势垒的位置、高度、宽度、坡度，势阱的位置、深度、个数，沿反应坐标势能曲面形状、曲率，势能面入口、出口处与反应坐标正交方向的梯度等；涉及到的反应过程包括交换反应、非反应性散射、反应性散射、异构化反应等；涉及到的体系从一开始最简单的  $H + H_2$  反应体系，一直到包含几百个原子的团簇的异构化过程；所考察的对象包括：反应的启动，产物的平动、振动、转动能级分布，转动取向<sup>[48]</sup>，产物的角分布，速率常数对温度的依赖性<sup>[49]</sup>，反应截面<sup>[50]</sup>，碰撞截面、反应机理，长寿命络合物的寿命<sup>[51]</sup>、形成条件，立体效应等等。

势能面的不同部分对分子反应动态学计算的重要性是不同的，这就需要定量了解势能面的不同部分是如何影响分子反应动态学结果的。所以人们在构造更加精确的势能面的同时，也在用比较简单的模型来研究势能面的哪些部分对动态学有重要作用，然后再对这些部分进行重点构筑。从发展前景看，针对具体反应重点构建局部的势能面比构筑整体的势能面更有利于反应动力学的研究。

近年来，随着计算机水平的迅猛发展，有关势能面的工作逐渐增多起来<sup>[52-59]</sup>。对势能面上反应途径的分叉及一些反应初值变化所引起的性质变化进行研究是分子反应动态学的重点，而对势能面的交叉及激发态势能面的研究则是分子反应动态学的难点。后者将在第四章详细讨论。

## 1.2.2 势能面的性质

### I) 势能面的相交和避免相交

首先引入绝热和非绝热面两个概念。在 Born-Oppenheimer 近似下的势能面称为绝热势能面，它意味着在势能面上如果分子体系的维数沿着某条经典路径连续改变，体系的

热势能面，它意味着在势能面上如果分子体系的维数沿着某条经典路径连续改变，体系的电子波函数也应连续地改变。大多数化学反应是绝热的，就是说，从反应物到产物，任何时候体系的一种电子态只和一个势能面对应。一定条件下非绝热反应也可能出现，它要求体系在两个或多个绝热面之间跃迁。非绝热面不满足 Born-Oppenheimer 近似，非绝热的电子态不是任何一个指定电子 Hamilton 算符的本征态，它可以由近似的 Hamilton 算符定义，或者是体系近似的波函数，也有可能没有物理意义。

20 世纪早期人们开始注意到势能面的相交。1929 年，Neuman 和 Wigner 证明了对二原子的势能曲线，有相同的自旋多重度和空间对称性的不能相交<sup>[60]</sup>，有不同自旋多重度或不同空间对称性的可以相交。

设  $\psi_1$  和  $\psi_2$  是具有相同自旋和对称性的两个电子态的波函数，假定这两个波函数可以写成两个正交基函数  $\Psi_a$  和  $\Psi_b$  的线性组合，那么这两个态的能量是  $2 \times 2$  的 Hamilton 矩阵的本征值：

$$\begin{pmatrix} H_{aa} & H_{ab} \\ H_{ba} & H_{bb} \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

因为  $H_{ab} = H_{ba}$ ，所以上面矩阵的本征值可写为：

$$E = \frac{1}{2} \left\{ H_{aa} + H_{bb} \pm \sqrt{(H_{aa} - H_{bb})^2 + 4H_{ab}^2} \right\} \quad (1.31)$$

两个能量要相等，必须

$$H_{aa} - H_{bb} = 0, \text{ 而且 } H_{ab} = 0. \quad (1.32)$$

若  $H_{aa} - H_{bb}$  和  $H_{ab}$  只是一个核间距  $R$  的独立函数，则两者不可能同时为零。即对只有一个变量（核间距）的二原子体系，对称性相同的两个态 (1.32) 式的两个条件不可能同时满足，所以不能相交。但当  $\Psi_a$  和  $\Psi_b$  有不同的对称性时，对所有的  $R$  值  $H_{ab}$  均为零。这种情况下，就将有一个或多个点可能满足  $H_{aa} - H_{bb} = 0$ ，例如这两个态的能量是相等的，这些点为势能曲线的交点。

双原子的不相交原则不适用于多原子体系<sup>[60]</sup>。Teller<sup>[61]</sup>第一次指出，如果  $H_{aa} - H_{bb}$  和  $H_{ab}$  是两个变量的独立函数，某些情况下就可以同时满足 (1.32) 式的两个条件。更一

般地讲, 如果体系有  $3n-6$  个内坐标, 那么式 (1.32) 将在  $3n-8$  维空间里有可能成立。例如, 对三原子体系, 有相同对称性和相同态的势能面可以在一维空间里交叉, 即沿着一条曲线交于一点。后来 Herzberg 和 Longuet-Higgins<sup>[62, 63]</sup>, 以及 Carrington<sup>[64]</sup>等做了推广。

设有两个核坐标  $Q_1$  和  $Q_2$ , 则会存在  $Q_1^0$  和  $Q_2^0$  满足式 (1.32), 选择该点做原点, 对于原子附近核坐标的微小增量,  $H_{11} - H_{22}$  及  $H_{12}$  是线性的。我们将  $H_{11} - H_{22}$  和  $H_{12}$  做 Taylor 展开, 取前两项, 得:

$$H_{12} = aQ_1 + bQ_2 \quad (1.33)$$

$$H_{11} - H_{22} = cQ_1 + dQ_2 \quad (1.34)$$

$$\frac{b}{a} = \frac{d}{c} = \frac{Q_1^0}{Q_2^0} \quad (1.35)$$

我们总能将  $Q_1$  和  $Q_2$  转化为  $x$  和  $y$ , 以使  $H_{11} + H_{22}$  为零, 且  $H_{12}$  仅是  $y$  的函数<sup>[60]</sup>。方程(1.31)这时转化为一个双圆锥方程, 即证明了当有两个变量时, 对称性相同的态的势能面可以相交, 且只相交为一点, 称为圆锥相交。圆锥相交的一个特点, 就是在相交后, 态发生转变, 波函数要改变符号<sup>[62]</sup>。

势能面圆锥相交大致分为三种类型。(一) 对称诱导圆锥相交: Jahn-Teller 体系的绝热势能面展现的圆锥相交<sup>[65]</sup>。(二) von-Neumann-Wigner(vNW)相交: 与 JT 情况不同, 不受对称性的限制<sup>[60]</sup>, 能在内核坐标高维空间的任何地方出现。因此在多原子分子中, vNW 相交比对称诱导圆锥相交的存在更普遍些。但由于 vNW 相交和高对称性的核构型紧密相连, 此相交比较难以确定。最近, 通过扩展的多组态自洽场计算才明确确定了一些对称性相同的两个态的圆锥相交的例子。(三) 对称允许圆锥相交<sup>[64]</sup>: 介于前两类之间, 是圆锥相交中比较普遍的一种类型<sup>[66, 67]</sup>。沿着一个确定的反应坐标, 体系对称群不同的不可约表示之间相互转化, 电子态的势能函数的允许相交, 即为对称允许圆锥相交。另外, 通过降低对称性的变形一般可引起两个态在转换时发生一级相交, 这样允许势能面相交就转变为圆锥相交<sup>[66, 67]</sup>。近几年已经定义很多这样的对称允许圆锥相交, 通过多维势能面计算已对少数体系进行了精确描述。

势能面相交是由对体系波函数的简化和近似造成的, 运用精确的波函数和精确的哈

密顿这些相交就会消除。因此相交常常不是自然相交，而是人为产生的。

在一个较简单水平的量子力学计算下存在的一个面相交，在一个较成熟水平的量子计算下消失，我们就称之为避免相交。各种模型的缺陷会带来不同类型的避免相交；避免相交区域经常是绝热势能面上重要的自然转变处。（一）在允许相交的对称元素已被破坏的多维空间区域内，相交是禁阻的，即仅仅一个小的微扰（核哈密顿函数稍稍偏离完全对称）就可消除相交，但这两个面仍非常接近，这称为第一种类型的避免相交。（二）在价键理论中，当体系的两个结构的波函数允许混合时相交可避免，称为第二类型避免相交。（三）当一个单电子模型考虑电子间排斥能进行改进，相交可避免，称为第三类型避免相交。（四）一个具有不同的空间特性（非对称性）的轨道（一个 Rydberg 轨道和一个价轨道）相交或接近相交，表征了第四类型避免相交。这种轨道相交是因为 Rydberg 轨道对体系几何构型的变化不敏感，而价轨道恰恰相反。在态水平上，平坦的 Rydberg 态和急剧变化的价态之间就有一个避免相交。当然，通过一个强的轨道收缩（在一个面上，从 Rydberg 到价）或轨道扩展（在另一个面上从价到 Rydberg）来描述避免相交区域。

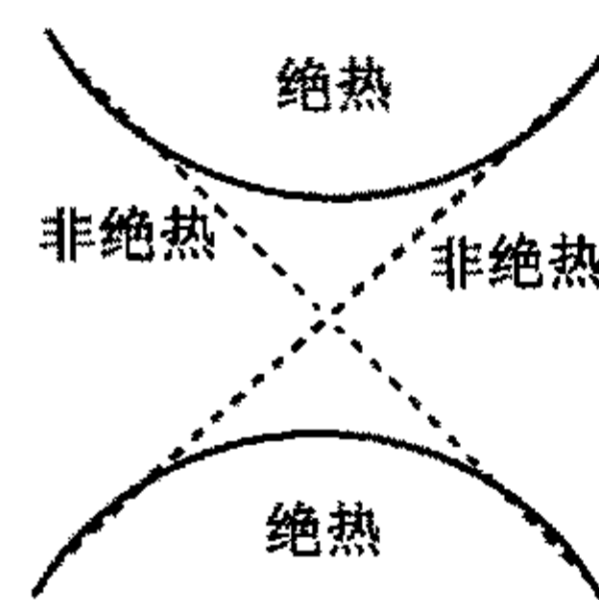
在避免相交区域，不同绝热面有近乎相同的电子波函数，该波函数沿着绝热面改变很剧烈，如图 1.1 所示。

体系电子空间对称性沿着非绝热面保持而沿着绝热面将受到破坏。

那么，核保持在非绝热面上和交叉的几率是多少呢？Landau 和 Zener<sup>[68-70]</sup>给出了答案。这个几率  $P$ ，也就是从一个绝热面到另一个绝热面跃迁的几率，近似给出为：

$$P = \exp\left(\frac{-\pi^2 g^2}{\hbar v \delta s}\right) \quad (1.36)$$

式中， $v$  是沿反应坐标核的运动速度， $\delta s$  是交叉的非绝热态之间斜面之差， $g$  是避免交叉处的能量差。由式 (1.31) 可知，在交叉点处 ( $H_{aa} - H_{bb} = 0$ ) 两个绝热态之间的能量差：



1.1 绝热（精确）面和非绝热（近似）面

$$g = 2 H_{ab} \quad (1.37)$$

大的能差表明非绝热态之间有强烈的相互作用，能差越大，面相交几率  $P$  越小。对小的  $\delta\epsilon$  来说，例如图 1-1 中两个绝热面比较平坦的情况，如果核保持在一个绝热面上，则波函数必须在坐标空间的大范围内随着核而匹配地变化，核将有时间响应电子能量的改变而保持在一个绝热面上，面相交几率  $P$  就比较小；当  $\delta\epsilon$  比较大时，例如图 1.1 中两个绝热面比较弯曲的情况，电子能量的改变仅仅在坐标空间的一个小区域内被核“看见”，则跃迁几率就比较大。沿反应坐标核的运动速度  $v$  同  $\delta\epsilon$  的作用类似，沿交叉区域快的移动将保证核能够忽略电子波函数及其势的变化， $v$  越大， $P$  也越大。

Landau-Zener 公式 (1.36) 是一个半经典公式，它给出了跃迁几率，却没有给出跃迁速率。1977 年，Labhart<sup>[71]</sup> 提出了跃迁速率的公式：

$$k \approx \frac{b}{\hbar} \quad (1.38)$$

式中， $b$  是振动或振动-电子波函数中来自核动能算符的核坐标微分的矩阵元。由此，可以对研究激发态的性质及其与基态之间的转化有所帮助。丁二烯的光激发反应的实际途径就是通过圆锥相交使激发态转变为基态而完成的。

## II) 双值势能面

严格地说，圆锥相交不可能单指分离的面，在相交点低能面和高能面的性质可以转化。也就是说，我们应该用一个双值面来描述圆锥相交。对每一个分子构型而言，势能的两个值都是  $2 \times 2$  的 Hamilton 矩阵 (1.29) 的本征值，即为式 (1.31)。在更复杂情况下， $n$  值面将由  $n \times n$  的矩阵本征值给出；另一个方法就是用单值函数来表示部分的面，或者用不可在相交点微分的非解析函数来描述<sup>[72]</sup>。

## III) 最小运动原理

1924 年，曾经研究过有机小分子热裂解反应<sup>[73]</sup>的法国科学家 Muller 和 Peytral 提出了有关“最小分子形变原理”<sup>[74]</sup>，指出反应的发生是以原子的键合与初态或者终态差别尽可能地小这一方式进行的。1938 年，Rice 和 Teller 提出“最小运动原理”<sup>[75, 76]</sup>，

给出了有助于降低活化能的条件。他们指出，原子的最小运动，其位置应尽可能小地改变，电子的最小运动，从旧键到生成新键，其轨道不应变化太大。

Rice 和 Teller 通过将反应物和产物附近沿着反应坐标的势能变化看作抛物线来描述“最小运动原理”。两条抛物线互相靠近，两个极小点离得越近，其间的路径越短，它们的交叉就越低，反应活化能越小。但问题是，在多维势能面上，直接连接反应物和产物的直线路径很少是最小能量路径。

#### IV) Wigner-Witmer 规则

Wigner 和 Witmer<sup>[77]</sup> 于 1928 年推导出了由给定分离原子的态来决定二原子分子态的类型的规则。这一规则很容易推广到多原子体系。

我们先来看自旋多重度。如果两个碎片有自旋量子数  $S_1$  和  $S_2$ ，则耦合后的总自旋量子数  $S$  为：

$$S = (S_1 + S_2), (S_1 + S_2 - 1), (S_1 + S_2 - 2), \dots, |S_1 - S_2| \quad (1.41)$$

这个规则对决定势能面渐近线的自旋限制比较有用。

二原子分子电子态的空间对称性由量子数  $\Lambda$  来描述，它是轨道角动量沿着核间轴向的模。态根据量子数标记如下：

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\text{标记符号: } \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$$

$\Sigma$  态是非简并的，其它都是二重简并的，因为非零轨道角动量沿着核间轴的取向有两种情况。根据对含核的平面反映是对称的还是非对称的， $\Sigma$  态可以分为两类： $\Sigma^+$  和  $\Sigma^-$ ，对称的为  $\Sigma^+$ ，非对称的为  $\Sigma^-$ 。

Wigner-Witmer 规则可以用来排除某些不满足对称性要求的反应通道。

#### V) 不同类型的反应坐标<sup>[78]</sup>

我们常说的反应坐标、最小能量路径等用语，严格地说，是有一定区别的。

(1) 最速下降路径 也称最小陡降路径。从过渡态出发，体系会沿着最陡的斜坡向反应物深谷和产物深谷移动，移动路径与等能量面正交，方向与势能梯度相反。这条路径的任何地方，其垂直方向有一极小点，就是垂直切割最速下降路径的交点。

(2) 内禀反应坐标 (IRC) 内禀反应坐标就是连接反应物、过渡态和产物的最速下降路径。

(3) 最小能量路径 (MEP) 通常选定一个反应坐标，使能量相对于其它坐标为最小。这样的反应路径，常常会引起弯曲甚至不连续，特别地与最速下降路径偏离甚远，而后者是真正的最小能量路径。

(4) 经典轨迹 上述路径在势能面上对应着一组原子无限缓慢地移动(零动量)，而轨迹是通过在包括核最初动量的合适初始条件下求解反应物的运动方程得到的。动力学效应，例如离心力，将使分子沿着不同于最速下降的路径移动。随着分子象台球一样从势能山脊上弹起又滑下山坡，轨迹可能十分繁长。

### 1.2.3 势能面的拟合

#### I) 坐标的选择

在定义多原子体系的构型时，没有哪套坐标能都很方便地用于所有类型的动力学计算。例如，光谱上常用价坐标，混合使用键长和键角；而非反应性散射则用质心之间的距离和碰撞分子的内坐标比较方便。

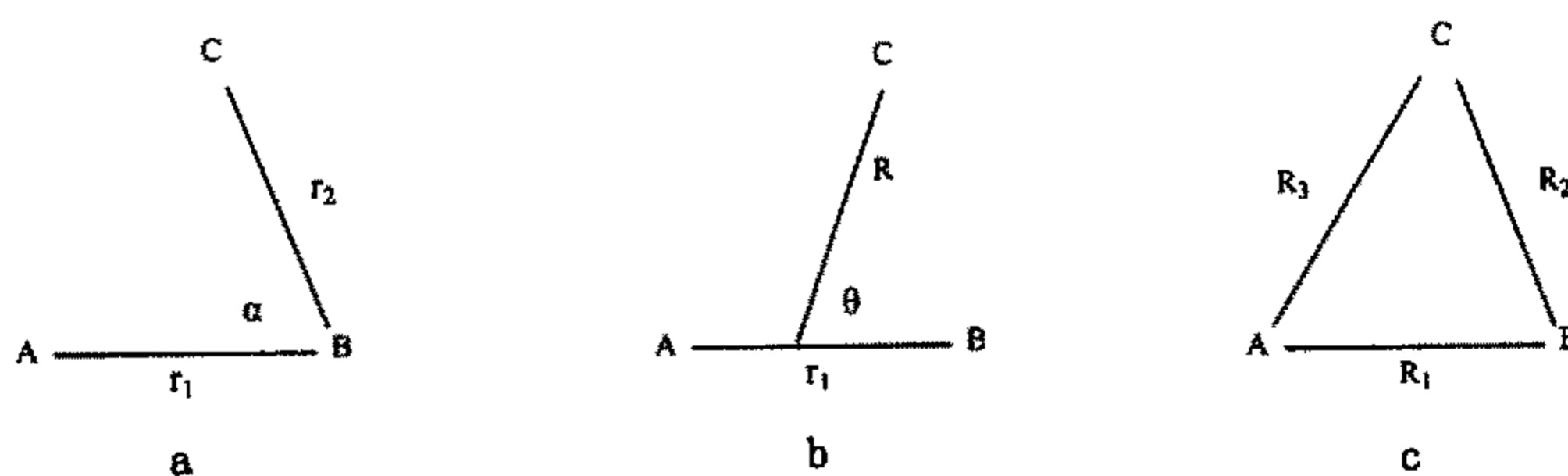


图 1.2 三原子体系势函数常用坐标

我们首先考察三原子的情况。图 1.2 为三种常用的坐标体系。前两种将一个原子和剩余两个原子区别对待，(a) 中有一中心原子，线段符合一般的规则来表示化学键；(b)

中相对于二原子分子 AB 有一分离的原子 C,  $R$  是原子 C 到 AB 质心的距离; 在 (c) 中, 我们将三个原子等同对待。当然还有其它的坐标来定义三原子体系, 如用两个键角和一个键长, 但上述三种坐标是动力学研究很重要的三种定义。

坐标 (a) 是一种常用的坐标形式, 在运用 Extended Rydberg (ER) 函数和 Aguado-Paniagua (AP) 多体展开函数等多种函数形式来进行势能面拟合时, 均可选用此坐标形式。

对一个原子和一个二原子分子的非反应性散射理论来说, 使用 (b) 类坐标较为方便。碰撞时二原子的转动-振动态的改变可以通过下面势能表达式非常简单地计算出来:

$$V = \sum_{\lambda} F_{\lambda}(r, R) P_{\lambda}(\cos \theta) \quad (1.40)$$

式中,  $P_{\lambda}(\cos \theta)$  是关于  $\cos \theta$  的 Legendre 多项式,  $F_{\lambda}(r, R)$  仅仅是两个距离参量的函数。在刚性转子近似下,  $r$  固定在二原子的平衡距离, 从而  $F_{\lambda}$  仅是  $R$  的函数。另外, 当三个原子中有一个较轻原子时, 可以看成轻原子绕着另两个原子旋转, 此时选用这种坐标形式比较方便。例如 HBO 中, BOH 是直线型 HBO 中的氢原子从 B 原子转移到 O 原子而形成的。

对光谱和散射研究, 在整个组态空间得到体系某个区域的势常常就足够了, 例如研究非反应性散射  $AB + C$ , 通常知道在非常大的 AB 间距下体系的势用处不大, 对这类研究, 常常用图 (a) 和 (b) 的坐标来推导势能函数是最方便的。然而, 如果想用于体系的任何动力学研究, 就必须得到体系在整个组态空间的势, 这时用 (c) 类坐标定义较为方便。

除了以上的三种坐标定义外, 还有一些比较常用的坐标定义方法。

因为图 1.2 中 (b) 类坐标将原子 C 区别开来对待, 所以反应性散射计算 ( $AB + C \rightarrow A + BC$ ) 要求在反应物通道和产物通道附近坐标要做变换。为了避免这个麻烦并保持散射坐标的优点, 将内部变量  $r$  和外部变量 ( $R, \theta$ ) 能分离处理, Marcus<sup>[79, 80]</sup>引入了自然反应坐标。自然反应坐标是一条曲线的反应路径, 它沿着势能面底部从反应物到产物深谷, 对排斥型面要经过鞍点。以  $C$  来描述这条曲线, 则点  $P$  的自然反应坐标  $P(p, s)$  定义  $p$  为从  $P$  到  $C$  的法线长, 距离  $s$  为沿着曲线  $C$  到该法线的距离。



Marcus 坐标体系的一个缺点是面上的点可以有不同的坐标  $(p, s)$ , 因为从一点到曲线  $C$  不止一条垂直的  $p$ 。对此, Light<sup>[81]</sup> 建议  $C$  不必要与正常定义的反应路径相一致, 而可以是有相同渐近极限的不很强烈的曲线路径。自然反应坐标广泛用于量子共线反应散射计算中<sup>[81, 82]</sup>, 但其共线能量比三个分离原子的势能稍微低点, 要么就是散射波函数在反应坐标不唯一的区域有特别大的数值, 而且对 IHI 这种中心原子远远轻于边端原子的体系得到的结果较差。对三维体系, 反应坐标方法很是复杂, 因为要找到能对角化动能算符的一套坐标是比较困难的。超球坐标<sup>[83-85]</sup>的引入, 使这些数值问题得以解决。

Delves 超球坐标能较好地描述三个原子远离的区域以及反应物和产物深谷, 而且成功地应用于中心原子远远轻于边端原子的情形<sup>[86, 87]</sup>。另一个优点是对于对称性的原子交换反应, 对称和反对称的散射波函数可以沿着坐标  $r$  独立地拓展, 这将大大简化数字运算<sup>[88]</sup>。

四原子体系的势是六个内坐标的函数, 通常选取六个核间距离。而光谱坐标的选择依赖于分子的平衡结构, 例如  $\text{NH}_3$  分子一般选择三个核间距和三个键角。散射坐标也依赖于具体的体系, 对单-三原子和二-二原子散射应选用不同的坐标。

对较多原子数的体系也应同样地挑选坐标。当体系包含的原子数  $n \geq 5$  时, 核间距的数目为  $n(n-1)/2$  个, 已大于独立变量的数目  $3n-6$ , 这时我们挑选坐标的余地就更大了。

如果体系含有两个或更多相同的原子, 则体系的势能面对这些原子的交换应该是不变的。利用置换群的性质, 我们可将核间距变量转化为包含有对称性的坐标或优化的内坐标, 这样就将体系的对称性质隐含在了所选的坐标上<sup>[49]</sup>。这一做法得到了广泛应用。

## II) 数据点的计算

构造势能面时, 先要计算数据点。数据点的个数越多越好, 数据点的覆盖区域随着我们想要得到的是整体势能面还是局部势能面而有所不同。对整体势能面, 数据点要能照顾到各个反应通道; 对局部势能面而言, 数据点可以比较稠密地集中在目标通道附近。但不管整体势能面还是局部势能面, 数据点必须稠密覆盖在反应坐标附近, 在远离反应坐标时可相对稀疏一些。更一般地说, 就是在各关键点附近, 即反应物、产物、过渡态

附近必须稠密选点。数据点计算水平的高低是势能面好坏的基础。一般地，基组越大越好，并要考虑电子相关能，因此需要用后 HF 方法计算。和体系的总能量相比，相关能大小很小，但与化学反应的离解能、活化能等属于同一个数量级。所以，除了电子对的数目守恒及邻近电子对的空间分布基本不变等这类化学过程而言，体系的相关能近似保持不变之外，构建其它精确的势能面计算都需要考虑相关能。所以构建精确势能面一般需要采用多参考态计算方法。

### III) 势能面的拟合

#### i) 势能函数

将势能面拟合成具有许多参数的已知函数形式，是构造势能面的难点所在。一个无法避免的缺点是所选择的有限个参数的势函数形式是对势能形式的人为限制，改善的关键就是对不同的体系要选择其合适的势函数形式。

势函数一般要选取尽可能方便的形式，以使在任何构型下分子势能及其对坐标的微分能够简单准确地计算出来。Connor 等人<sup>[89-92]</sup>指出，一般理想的势函数应满足以下条件：

- 1) 它能准确地描述反应物和产物通道的渐近性质；
- 2) 它能正确地显示出体系的对称性；
- 3) 在有实验数据或者（非经验的）理论数据的反应区域它能准确地描述体系的势能；
- 4) 在没有实验数据和理论数据的反应区域它能合理地描述体系的行为；
- 5) 它能以物理学上合理的路径光滑地连接相互作用区和反应物及产物的渐近区；
- 6) 势函数及其微分的代数式尽可能地简单以方便拟合；
- 7) 它只需要尽可能少的数据点就能达到准确地拟合；
- 8) 它能收敛于可得到更多数据的真实的面；
- 9) 它能显示出在哪儿计算数据点是最有意义的；
- 10) 它应有最小限度的“特殊”或“拼凑”的性质。

在过去四十年中几乎没有什么函数形式能对所有体系满足上述所有标准。通常地，对一种体系较为合适的函数形式对其他体系就不是很合适了<sup>[93]</sup>。

目前，已报道的势能函数种类繁多，下面对常见的几种做以介绍。

### a) 二原子体系常用的函数形式

二原子势函数最常用的是 Morse 函数<sup>[94]</sup>:

$$V = D\{\exp[-2\alpha(r - r_e)] - 2\exp[-\alpha(r - r_e)]\} \quad (1.41)$$

和 Lennard-Jones (LJ) 函数<sup>[95]</sup>:

$$V = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (1.42)$$

前者适用于形成化学键的两个原子, 如基态的两个氢原子; 后者适用于不形成化学键但在较大的核间距离时有一个浅的范德华极小点, 如两个氦原子。

Morse 函数在平衡位置附近能得到比较满意的结果, 但在远离平衡时不能产生正确的渐近性质。对此, 出现了好多修正函数<sup>[96-101]</sup>。其中一个, Hulbert 和 Hirschfelder<sup>[86]</sup> 引入了一个修正排斥项的乘因子:

$$V = D[1 + g(r - r_e)^3 + h(r - r_e)^4]\{\exp[-2\alpha(r - r_e)] - 2\exp[-\alpha(r - r_e)]\} \quad (1.43)$$

选择合适的  $g$  和  $h$ , 我们可以得到好于 Morse 函数的结果。但由于没有考虑吸引项的修正, Hulbert 和 Hirschfelder 函数在大于平衡键长时对 Morse 函数改进不大。

一个比较满意的修正是 Rydberg 函数<sup>[102]</sup>:

$$V = -D(1 + a\rho)\exp(-a\rho) \quad (1.44)$$

式中,  $D$  为势阱深度,  $\rho = r - r_e$ 。Murrell 和 Sorbie<sup>[103]</sup> 对上式进一步改进, 即为 Extended Rydberg (ER) 函数:

$$V = -D\left(1 + \sum_k a_k \rho^k\right)\exp(-\gamma\rho) \quad (1.45)$$

式中常取  $\gamma$  为  $a_1$ ; 为和光谱参数联系起来,  $k$  一般取到 3。有时还将核间距  $r$  分成两部分, 内层用 ER 函数, 而外层用反多项式扩展函数, 这样可以更灵活地照顾到平衡位置和解离极限<sup>[104]</sup>。

Huber 和 Herzberg<sup>[105]</sup> 将振动量子数和转动量子数引入势能函数表达式, 提出了针对振转光谱能级研究的函数形式; Dunham<sup>[106]</sup> 由微扰理论推导出了振转能级对平衡位置势能微分的函数形式。将两者作以比较, 我们推导得到了一些常用光谱参量和势能微分

的关系式:

$$\text{谐性振动频率: } \omega_e = \sqrt{\frac{f_2 \cdot 10^{23}}{4\pi^2 uc^2}} \quad (1.46)$$

$$\text{转动常数 } B_e = \frac{h \cdot 10^{23}}{8\pi^2 cuR_e^2} \quad (1.47)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left( \frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right) \quad (1.48)$$

$$\text{非谐性振动频率: } \omega_e \chi_e = \frac{B_e}{8} \left[ -\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \cdot \left( 1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2} \right) \right] \quad (1.49)$$

上面四式中,  $c$  为光速, 单位取  $cm/s$ ;  $u$  为折合的原子质量, 单位取  $g$ , 即为折合原子量乘以  $1.6605655 \cdot 10^{-24}$ ;  $R_e$  为平衡键长,  $f_2$ 、 $f_3$ 、 $f_4$  为势能对核间距的二阶、三阶、四阶微分在平衡位置的值, 单位均取原子单位。光谱常数为  $cm^{-1}$ 。

其中二原子 ER 函数较为常用, 它对价相互作用 (短程作用) 能得到满意的结果, 如果能加进去  $r^{-n}$  展开式, 它也能较好地描述长程相互作用, 而且它还能比较方便地推广到高维空间。

#### b) Sorbie-Murrell (SM) 函数

对多原子分子, 常用多体展开函数来拟合势能面。多体展开有一个特点, 就是当体系中一个原子移向无限远时, 多体项必需渐近地趋于零。为此, Sorbie 和 Murrell<sup>[107]</sup> 提出可将势函数写成一个多项式和一个范围函数的乘积:

$$V^{(n)} = P(\rho_i)T(\rho_i), \quad (1.50)$$

二原子 ER 函数, 实际就是上述形式的一维函数  $V^{(2)}$ 。

范围函数按要求需是指数递减的, 最简单的可以选为:

$$T = \exp\left(-\sum_{i=1}^{3n-6} \gamma_i \rho_i\right) \quad (1.51)$$

式中,  $R_i$  是定义  $n$  原子体系构型的一组核间距。该范围函数在核间距小于平衡距离时的急剧增加对二原子体系较为适合, 因为这时二原子体系的势主要是互斥作用, 但它对多原子体系是不恰当的。例如, 水分子中, H—H 平衡键长为 1.5 Å,  $H_2$  分子的平衡间距为 0.74 Å, 而  $H_2$  分子是水分子势能面上的一个产物, 若以水分子的 H—H 平衡键长计算, 显然对  $H_2$  分子是不合适的。

一个没有上述缺点, 而且对较大核间距也能以指数递减的是双曲正切形式的函数:

$$T = \prod_{i=1}^{3n-6} [1 - \tanh(\gamma_i \rho_i / 2)] \quad (1.52)$$

其中,  $\rho_i = R_i - R_i^0$ ,  $R_i^0$  是体系的平衡核间距,  $\gamma_i$  是待拟合的参数。

Sorbie-Murrell 函数最初是用来拟合三原子光谱的, 后来也成功用于构建有一个或多个极小点和有不同对称性体系的势能面。它有很大的灵活性, 可用于短距离的排斥势, 可以应用合适的对称性坐标将体系的对称性隐含在坐标里, 还可以推广到四原子或更高的体系以及双值面的构建。但用 Sorbie-Murrell 函数构建势能面的一个缺点是在缺少数据点或数据点不充分的区域容易产生虚假的峰或者阱<sup>[90]</sup>, 一个改进的办法是增加或减去合适的高斯函数, 例如研究反应  $Li + HF$  时可以通过减去中心在鞍点的高斯函数来降低势垒高度<sup>[108]</sup>。

### c) Aguado-Paniagua (AP) 多体展开函数

势能函数多体展开的一般形式为<sup>[109-111]</sup>:

$$V_{ABC\dots N} = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA}) + \dots + V_{ABC\dots N}^{(n)}(R_i) \quad (1.53)$$

$V_A^{(1)}$  是在体系绝热地离解生成单体时  $A$  的能量, 单体一般是原子, 对离子体系也有可能是单体的离子;  $V_{AB}^{(2)}$  是二体能量项, 二原子势能曲线在  $R_{AB} \rightarrow \infty$  时渐近趋于 0, 当  $R_{AB} \rightarrow 0$  时二体势趋于无穷大;  $V_{ABC}^{(3)}$  代表三体势, 在任何一个三体断裂时该三体势都为 0。  $V_{ABC\dots N}^{(n)}$  是  $n$  体项, 对  $n$  原子体系当任何一个原子无限远离时该项为零。式中求和取遍体系所有的可能。

多体展开中，各项可以选用不同的函数形式，例如，二体项可选用 Morse 函数，也可选用 ER 函数，或者可将一些二体项选用 Morse 函数，其它的选成 ER 函数。每一项的函数都比较复杂，而不易收敛更是应用多体展开函数拟合的瓶颈。但多体展开将势写成各分体势之和，保证了各离解通道极限的正确拟合；它可很方便地推广到高维空间，所选变量仅仅是各核之间的距离。多体展开还有一个好处，就是一个体系得到的分体势可以用于另一个包含该分体项的体系，这样，将各分体项收集整理，便可以建立多体拟合的数据库；不同分体项的组合，可提供不同体系的近似能量。

除了以上介绍的常用拟合函数外，还有几种也比较常见。LEPS (London, Eyring, Polanyi, Sato) 函数<sup>[112-114]</sup>建立在对要讨论态的电子波函数的量子机理描述的基础上，作为内插函数来连接可得到光谱数据的反应物和产物，广泛使用于双态原子的相互作用研究。但 LEPS 函数拟合从头算势能面时不够灵活，有时产生虚假的谷<sup>[115]</sup>；对 Li + HF<sup>[116]</sup> 和 Be + HF<sup>[117, 118]</sup> 体系甚至不能定性地重现其突然的性质。LEPS 函数在拟合 AB<sub>2</sub> 型体系的势能面时还出现了不连续的现象<sup>[119]</sup>。

DIM (Diatomics-in-Molecules) 方法首先是由 Kuntz<sup>[120]</sup> 提出的来拟合线形的 H<sub>2</sub>He<sup>[121]</sup> 体系，同 LEPS 函数一样，DIM 函数在没有从头算数据的区域可以产生合理的势能数值。推广的 DIM 理论还能用于拟合 H<sub>3</sub> 的势能面，但 DIM 函数不能很好地拟合 H<sub>2</sub>Ne<sup>[122]</sup> 以及 H<sub>2</sub>He<sup>[123-126]</sup> 体系高精度的 CI 势能面，在描述内层排斥墙的形狀上存在偏差<sup>[126, 127]</sup>。

我们本论文的势能面工作，采用多体展开函数来拟合从头算数据点。具体的各分体拟合函数选用 Aguado 和 Paniagua (AP) 提出的多体展开函数<sup>[128]</sup>。AP 函数能很好地重现反应体系的势能面，不会带来虚假的性质；在短距离、中间和远程距离都能合理地反映体系的行为，适合用来构建全局的大范围势能面。我们将在第三、四章详细介绍。

## ii) 拟合的一般方法

在拟合势能面之前，先要对数据点进行初步筛选，将能量很高、结构又不合理的数据点先行剔除。然后确定独立变量数目，考查数据点，让其它变量保持恒定，检查体系的势与其中一个独立变量的依赖关系；对所有的独立变量都重复该操作，这样可确定体

系的势相对各变量依赖关系的强弱，也能检查对各变量的变化而言数据点的数目是否足够。接着检查独立变量及体系的势能变化范围，确定出体系势在哪些区域需要精确产生，在哪些区域可以近似地拟合。

在对数据点初步的筛选和定量分析势能和变量的关系之后，我们根据研究的体系，再选择合适的函数形式，例如  $e^x$ 、 $\sin x$ 、 $\cos x$ 、 $\tanh x$ ，或多项式等等，或者它们的组合。参考过去不同工作者对不同体系研究的经验，选择试探函数来拟合数据点。可以选择整体函数拟合，也可以选择一组局部函数，前者一般都是解析的函数表达式而后者通常要用数值的内插方法。对前者，我们应检查函数是否可以线性化，如果可以，那么线性函数表达式可用线性的最小二乘 (LLS) 方法<sup>[129]</sup>来拟合。但往往将数据点拟合成线性形式比较困难，例如有可能各数据点的权重不一样。此外，我们可直接应用非线性最小二乘 (NLLS) 方法<sup>[129]</sup>来拟合。LLS 方法只需输入函数形式，而 NLLS 方法还需输入一组初始的猜测参数。

初始参数，至少有一部分初始参数可由势能对独立变量的关系或从线性形式的 LLS 拟合定出。对有对称性的体系，有的函数的参数还需要将对称性也考虑进去。比如多体展开函数，对  $AB_2$ 、 $A_3$ 、 $AB_3$  等含相同原子的体系，要求拟合的参数对相同原子的交换项要相等。如果有可能，最好做敏感度分析<sup>[130]</sup>，对那些对拟合结果影响较大的参数要“精确”定出。

当 NLLS 收敛时，我们应该改变参数的初始猜想值，看其能否收敛于同一组参数。一般地，对某组收敛的参数而言偏差的平方和可能是收敛于局部最小点，并不一定就是整体最小点。那么，如何知道我们拟合好了？

我们发现残差方法<sup>[129]</sup>比均方偏差 (rms) 及其修正要好。以残差 (代数偏差) 对势能  $V$  作图，如果残差分散在零线的同一边，则说明拟合地较好；如果残差簇状出现，则说明拟合还有一定的偏差；如果残差图是楔形的，则可改用修改的势能  $V$  作为变量，例如可改用  $\ln V$ 。应用残差改进拟合的例子可以参考文献[131]。

另一个检查拟合结果的方法就是以拟合势和原始势对不同独立变量作图，每次一个变量，或者两个变量 (这时是三维图形，或者可做成轮廓线图)。比较原始势能和拟合势能对同一独立变量的图形，检查两者是否相似。

如果两个（或更多）函数产生相同的可以接受的结果，目前还没有一个确切的方法来选择它们。我们可以分别在两个面上研究其动力学来比较结果，不幸的是不能得到“真实”面上的动力学结果。如果可得到实验结果，我们可以比较拟合面和实验结果，两者要能一致。特别是一些很重要的特征，如极小点和鞍点的位置、势垒高度、面上能量变化的急缓等等，任何情况下，这些性质都是很重要的，是需要精确重现的。为了保证这些性质的精确重现，在拟合时可以对关键点和反应路径附近加上适当的权重，以保证其精确拟合。

其实对一些反应势能面，拟合结果的好坏除了上述检验途径外，最有说服力的就是依据拟合函数的动力学计算结果了。下一节我们就对动力学计算作以介绍。

### § 1.3 化学反应动力学计算基础

化学反应动力学的基本任务就是研究反应历程以及了解反应的速率，了解各种因素（如分子结构、温度、压力、浓度、介质、催化剂等等）对反应速率的影响，从而给人们提供选择反应条件，掌握控制反应进行的主动权，使化学反应按我们所希望的速率进行。在化学反应速率理论的发展过程中，先后形成了碰撞理论、过渡态理论和单分子反应理论，这些理论是与体系的势能面有关的；此外还有随机碰撞理论和基于非平衡态统计力学的反应速率理论，它们是与势能面无关的。

这里我们主要讨论过渡状态理论。过渡态理论又称活化络合物理论、绝对反应速率理论，是 1935 年后 Eyring、Polanyi 等人在过渡态、活化能和统计力学基础上提出的半经验理论。过渡态理论认为，任何绝热反应过程，均要历经一能量高于反应物和产物的过渡态，并且过渡态与反应物分子之间建立化学平衡，进而生成产物；反应物之间的相互作用势能是分子间相对位置的函数，在由反应物经过渡态转变为产物的过程中，体系的势能不断变化。过渡状态理论的发展主要有以下几个阶段：传统过渡态理论（Conventional TST），变分过渡态理论（Variational TST，也称广义过渡态理论 Generalized TST），和统一统计理论（Unified Statistical）。再考虑到量子效应的修正，就可得到相应的反应速率常数， $k_{TST}$ 、 $k_{CVT}$ 、 $k_{US}$  等。下面分别介绍。



### 1.3.1 传统过渡态理论

传统过渡态理论有三个基本假设：

- 1) Born-Oppenheimer 近似，认为反应的分子体系是核运动绝热的，即反应物分子体系的核间相对运动可以和其他运动分离；
- 2) 反应体系中的反应物状态维持 Boltzmann 分布；
- 3) 穿越分隔面的轨线只通过分隔面一次。分隔面 (dividing surface) 是指垂直于反应路径的势能剖面，它将势能面分为反应物区和产物区。

由以上假设，根据反应速率常数是反应轨线通过分隔面的净流量，就可得到传统过渡态理论的速率常数  $k_{TS}$ ，该速率常数给出了反应速率的一个上限值。

基元反应速率常数的表达式—Eyring 公式为：

$$k_c(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{\ddagger}}{\prod_i Q_i} \exp\left(\frac{-\varepsilon_q^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (1.54)$$

式中  $Q_{\ddagger}$  为活化络合物除反应坐标方向以外的配分函数， $Q_i$  是反应物的单位体积的经典配分函数， $\varepsilon_q^{\ddagger}$  为反应活化能或经过量子效应校正的量子能垒。

考虑到微正则系综和正则系综，我们可以得到相应的微正则与正则反应速率常数。微正则系综是由粒子数与能量固定的孤立体系构成的，微正则反应速率常数  $k(\varepsilon)$  是体系能量  $\varepsilon$  的函数，它反映了具有指定能量  $\varepsilon$  的反应体系所具有的反应能力；而正则系综是由粒子数与温度固定的封闭体系作为单位构成，由此提供的正则反应速率常数  $k(T)$  是体系温度  $T$  的函数，反映了恒温下体系所具有的反应能力。两者关系表达式为：

$$k_c(T) = \frac{\int k_c(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon}{\int f(\varepsilon, T) d\varepsilon} \quad (1.55)$$

其中  $f(\varepsilon, T)$  是体系温度为  $T$  时的能量分布函数。

### 1.3.2 变分过渡态理论

传统过渡态理论认为过渡态与势能面上的鞍点构型是同一的，分隔面通过鞍点，这

样只提供了反应速率常数的上限值。变分过渡态理论不认为过渡状态与势能面鞍点的构型是同一的，它采用变分的方法来确定分隔面（过渡态）。由所采用的变分函数的不同，可分为正则变分过渡态理论（CVT）、改进的正则变分过渡态理论（ICVT）和微正则变分过渡态理论（ $\mu VT$ ）。按定义正则变分过渡态理论的速率常数为：

$$k_c^{CVT}(T) = \min_s k_c^{GT}(T, s) = k_c^{GT}[T, s_c^{CVT}(T)] \quad (1.56)$$

$k_c^{GT}(T, s)$  是温度为  $T$ 、沿最小能量路径（MEP）反应坐标为  $s$  的广义过渡态速率常数。

$s_c^{CVT}(T)$  是温度为  $T$  时 CVT 过渡态的反应坐标位置，亦可做如下处理：

$$\left. \frac{\partial k_c^{GT}(T, s)}{\partial s(T)} \right|_{s=s_c^{CVT}(T)} = 0 \quad (1.57)$$

对于体系总能量  $\varepsilon$  一定的微正则系综，由于体系内不同运动自由度的能量分配以及内能态的分布有所不同，因此其反应活性有所不同，它通过分隔面的几率或通量也是不同的。考虑微正则系综具有指定内运动状态的轨线越过分隔面的通量和具有指定能量的不同内运动状态的轨线越过分隔面的通量，可得：

$$k(\varepsilon) = \frac{N(\varepsilon)}{h\rho(\varepsilon)} \quad (1.58)$$

$N(\varepsilon)$  称为累积反应几率，表示过渡状态能量为  $\varepsilon$  的内态的总数，与通过分隔面  $s(q) = 0$  的微正则通量成正比， $h$  为 *Plank* 常数。 $\rho(\varepsilon)$  为单位能量与单位长度的经典态密度，是一个按微正则系综求统计平均的量，且有：

$$f(\varepsilon, T)d\varepsilon = \rho(\varepsilon) \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (1.59)$$

如果考虑相空间中分隔面的各种形式的任意变分，原则上可以得到任意趋近经典的精确反应速率。但要实现任意变分是不现实的，一般仅考虑有限几个分隔面的变分条件。对应于不同分隔面（反应坐标  $s$  值不同）， $k^{\mu VT}(\varepsilon)$  和累积反应几率  $N(\varepsilon)$  不同，它们是  $s$  的函数  $k(\varepsilon, s)$  和  $N(\varepsilon, s)$ 。对  $s$  变分：

$$\left. \frac{\partial N(\varepsilon, s)}{\partial s} \right|_{s=s^{\mu VT}(\varepsilon)} = 0 \quad (1.60)$$

在固定体系总能量  $\varepsilon$  的条件下, 当  $s = s^{\mu VT}(\varepsilon)$  (即为  $\mu VT$  的分隔面) 时,  $N(\varepsilon, s)$  有极小值  $N^{\mu VT}(\varepsilon)$ 。可得微正则反应速率常数  $k^{\mu VT}(T)$  为:

$$k^{\mu VT}(T) = \frac{Q_{el}^{GT}(T) I^{\mu VT}(T)}{h \prod_i Q_{A_i}^{\alpha_i}} \quad (1.61)$$

$$I^{\mu VT} = \int \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) N^{\mu VT}(E) dE \quad (1.62)$$

式中,  $Q_{el}^{GT}(T)$  是  $s = s^{\mu VT}(\varepsilon)$  上处于过渡态的配分函数。

微正则变分过渡态理论的计算结果较好, 但计算量较大, 而正则变分过渡态理论计算量不大, 但结果较差。为此, 一种折衷的处理方法, 就是改进的正则变分过渡态理论 (ICVT), 它考虑到正则变分过渡态理论中不恰当地混入了低于阈能的部分所作的贡献而除去了该部分, 这样  $ZVT$  有和  $\mu VT$  相同的阈能, 但计算和  $CVT$  一样简单:

$$k^{ICVT}(T) = \text{MIN}_S k^{IGT}(T, S) \quad (1.63)$$

$$k^{IGT}(T, S) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{IGT}(T, S)}{\prod_i Q_{A_i}^{\alpha_i}} \exp\left(-\frac{V_{MEP}(S)}{k_B T}\right) \quad (1.64)$$

$Q^{IGT}$  为由  $Q^{GT}(T, S)$  中扣除掉低于阈能的电子配合物函数。

### 1.3.3 统一统计理论

化学反应中, 反应轨线仅穿过分隔面一次而不返回, 这相应于短寿命中间络合物的直接型反应。对轨线来回多次穿过分隔面, 相应于长寿命中间络合物的复合型反应。针对这种情况, Miller 提出了统一统计理论 (Unified Statistical), 选择不止一个分隔面, 可得到统一统计理论的正则反应速率常数:

$$k^{\mu s}(T) = \frac{1}{hQ(T)} \int \frac{N_2(\varepsilon) N_1(\varepsilon) \exp(-\varepsilon/k_B T)}{N_2(\varepsilon) + N_1(\varepsilon) - [N_2(\varepsilon) N_1(\varepsilon) / N_M(\varepsilon)]} d\varepsilon \quad (1.65)$$

其中,  $N_1(\varepsilon)$ 、 $N_2(\varepsilon)$ 、 $\dots$ 、 $N_M(\varepsilon)$  分别为势能面上的鞍点和顶端势阱极小点处的累积反应几率。

### 1.3.4 过渡态理论的量子效应修正

过渡态理论认为化学反应沿反应轨线运动,意味着可以同时确定反应体系(代表点)在构型空间运动的坐标和动量,违反了量子力学中的测不准原理。因此不能在完全严格的量子力学基础上建立完整的过渡态理论,而应该用局部量子化的过渡态理论对传统过渡态理论进行如下修正:

- 1) 不用经典势垒,改用量子能垒,并引入零点能修正;
- 2) 反应坐标仍依经典力学处理,但内部运动的能态量子化,用量子的配分函数代替经典的配分函数;
- 3) 考虑隧道效应。

用量子配分函数代替经典配分函数,如果忽略电子运动、振动、转动能量间的耦合,广义过渡态(GTS)理论的配分函数可写为:

$$Q^{GT}(T, s) = Q_{el}^{GT}(T, s) Q_{vib}^{GT}(T, s) Q_{rot}^{GT}(T, s) \quad (1.66)$$

式中,  $Q_{vib}^{GT}(T, s)$ ,  $Q_{rot}^{GT}(T, s)$  为振动和转动的配分函数,电子配分函数为:

$$Q_{el}^{GT}(T, s) = \sum_{\alpha} d_{\alpha}^{GT}(s) \exp\{-[\varepsilon_{el}^{GT}(\alpha, s) - V_{MEP}(s)]/k_B T\} \quad (1.67)$$

$\alpha = 0, 1, \dots$ ,  $d_{\alpha}^{GT}(s)$  是简并度,  $\varepsilon_{el}^{GT}(\alpha, s)$  是  $\alpha$  电子态相对于总能量零点的值,且有  $\varepsilon_{el}^{GT}(\alpha = 0, s) = V_{MEP}(s)$ 。由于转动能级通常是紧密的排布着,用经典的转动配分函数代替量子转动配分函数不会导致大的偏差:

$$Q_{rot}^{GT}(T, s) = \left[ \left( \frac{2}{\hbar^3 \beta} \right)^3 \pi I_A(s) I_B(s) I_C(s) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (1.68)$$

$$I_A(s) I_B(s) I_C(s) = \mu^3 \det[I_o^{\alpha}(s)] \quad (1.69)$$

$$\mu = \frac{\prod_i m_i}{\sum_i m_i} \quad (1.70)$$

$$I_o^x(s) = \sum_{i=1}^N \begin{pmatrix} x_{iy}^2 + x_{iz}^2 & -x_{ix}x_{iy} & -x_{ix}x_{iz} \\ -x_{ix}x_{iy} & x_{ix}^2 + x_{iz}^2 & -x_{iy}x_{iz} \\ -x_{ix}x_{iz} & -x_{iy}x_{iz} & x_{ix}^2 + x_{iy}^2 \end{pmatrix} \quad (1.71)$$

$$\beta = -\frac{1}{k_B T} \quad (1.72)$$

对于振动的配分函数:

$$Q_{vib}^{GT}(T, s) = \prod_{m=1}^{F-1} Q_{vib,m}^{GT}(T, s) \quad (1.73)$$

$$Q_{vib,m}^{GT}(T, s) = \sum_{n,m} \exp[-\beta \varepsilon_{vib,m}^{GT}(n_m, s)] \quad (1.74)$$

$$\varepsilon_{vib}^{GT}(n_1, n_2, \dots, n_{F-1}, s) = \sum_{m=1}^{F-1} (n_m + \frac{1}{2}) \hbar \omega_m(s) \quad (1.75)$$

以上讨论的是谐频振动, 还可进一步考虑非谐频振动的情况。

隧道效应是微观粒子运动的一种特有现象, 它是指对于一个高于粒子能量的势垒, 粒子仍有一定的几率越过势垒。根据经典力学, 如果反应体系能量小于势垒高度, 反应物状态就不可能转变为产物状态, 反应不能进行。而量子力学认为, 如果反应体系能量小于势垒高度, 反应仍有一定的实现几率。这样, 应在反应速率常数前乘一修正系数, 即穿透系数  $K(T)$ 。原则上, 求  $K(T)$  需求解相应势垒的 Schrodinger 方程, 实际计算中常采用近似方法。由 Brillouin, Wentzel, Kramers, Jeffreys 等人发展起来的一种一般的近似方法称为 JWKB 近似, 给出  $K(T)$  的计算公式为:

$$k(T) = \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} (V - \varepsilon)^{\frac{1}{2}} dx\right] \quad (1.76)$$

式中,  $V$  为反应势垒,  $\varepsilon$  为越过势垒的粒子的能量。

## 参考文献

1. P. O. Löwdin, in *Advan. Chem. Phys.*, Vol.2, edited by I. Prigogine, Interscience, New York, 1959, 207-322
2. J. A. Pople, R. Seeger and R. Krishnan, "Variational Configuration Interscience Methods and Comparison with Perturbation Theory", *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1977, 11, 149.
3. R. Krishnan, H. B. Schlegel and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 1980, 72, 4654.
4. 文振翼, 王育彬, 酉群方法的理论和应用, 上海科学技术出版社, 1994
5. I. Lindgren, J. Morrison, *Atomic Many-Body Theory*, Springer-Verlag, Berlin, 1982
6. J. Paldus, J. Cizek, *Advan. Quantum Chem.* 1975, 9, 105.
7. J. Cizek, *Adv. Chem. Phys.* 1969, 14, 35.
8. J. Paldus, in *Method in Computational Molecular Physics*, Eds. S. Wilson and G. H. F. Diercksen, Plenum Press, New York, 1992, 99-194
9. J. A. Pople, M. H. Gordon, K. Raghavachari. *J. Chem. Phys.*, 1987, 87(10), 5968.
10. P. Hohenberg, W. Kohn. *Physical Review*, 1964, 136, B864.
11. W. Kohn, L. J. Sham. *Physical Review* 1965, 140, A1133.
12. D. R. Salahub, M.C. Zerner, Eds., *The Challenge of d and f Electrons* (ACS, Washington, D. C., 1989)
13. R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1989)
14. A.P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100: 16502.
15. 魏俊, 西北工业大学硕士论文, 2001.
16. Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
17. CGUGACI is a package of graphical unitary group configuration interaction programs written by our research groups.
18. Meld is a package of ab initio programs written by Davidson E.R. and Feller D., with contributions from Daasch R., *et al.*.
19. S.R. Langhoff, E.R. Davidson. *Int. J. Quant. Chem.*, 1978, 14, 561.

20. E.R. Davidson, D. Feller, L.E. McMarchie, et al., MELD, Bloomington, Indiana Univ., 1994.
21. J.A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan. *Int. J. Quant. Chem.*, 1977, S11: 149.
22. P.M.W. Gill. *Mol. Phys.*, 1996, 89, 433
23. Wang, Y-B.; Zhai, G.-H.; Suo, B.-B.; Gan, Z.-T.; Wen, Z.-Y. *Chem. Phys. Lett.* 2003, 375, 134
24. Yubin Wang, Zhenting Gan, Kehe Su and Zhenyi Wen, *Science in China* 2000, 43(6), 567.
25. P.E.M. Siegbahn, *Int. J. Quant. Chem.*, 1983, 23, 1869.
26. T.J. Lee. *J. Chem. Phys.*, 1987, 87, 2825.
27. Wang, Y.-B.; Gan, Z.-T.; Su, K.-H.; Wen, Z.-Y. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 312, 277.
28. H.J. Werner, P.J. Knowles. *J. Chem. Phys.*, 1988, 89(9), 5803.
29. A.J. Dobbyn, P.J. Knowles, R.J. Harrison. *J. Comput. Chem.*, 1998, 19, 1215.
30. Y. B. Wang, B. B. Suo, G. H. zhai, Z.Y. Wen. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 389, 315-320.
31. 王育彬, 甘正汀, 苏克利, 文振翼, *中国科学, B 辑*, 1999, 29, 489.
32. Y.B. Wang, Z.T. Gan, K.H. Su, Z.Y. Wen. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 312, 277.
33. Y.B. Wang, Z.Y. Wen, Z. Y. Zhang, Q. S. Du, *J. Comput. Chem.*, 1992, 13, 187
34. GAN Z.-T., Su K.-H., WANG Y.- B., WEN Z. – Y., *Sci. China (B)*, 1998, 28, 421(in Chinese).
35. C. W. Bauschlicher, S. R. Longhoff, P. R. Taylor. *Accurate quantum chemical calculations. Advances in Chemical Physics*, 1990, 77, 103.
36. M. Urban, I. Cernusak, V. Kello, et al. *Electron correlation in molecules*. In: S. Wilson, ed. *Methods in Computational Chemistry*. New York: Plenum Press, 1984, 117-250.
37. P. O. Löwdin, *J. Math. Phys.* 1962, 3, 969.
38. P. M. Kozłowski, E. R. Davison. *J. Chem. Phys.* 1994, 100, 3672.
39. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr. *Phys. Rev.*, 1988, B37, 785.
40. A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 1988, 88, 1053.
41. 苏克利, 博士毕业论文, 模型化学精确计算方法研究, 1999, 10, 西北大学博士毕业论文。
42. L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 109(18), 7764, 1998
43. 赵学庄, 罗渝然等, 《化学反应动力学原理》, 下册, 高等教育出版社, 北京, 1990
44. W.H. Miller, ed., *Dynamics of Molecular Collisions, Part A and B* (Plenum, New York, 1976).
45. R.B. Bernstein, ed., *Atom-Molecule Collision Theory, a Guide to Experimentalist* (Plenum, New York, 1979).
46. D.G. Truhlar, ed., *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations* (Plenum, New York, 1981).
47. M. Baer, ed., *The Theory of Chemical Reaction Dynamics* (CRC, Boca Raton, USA, 1984).
48. H. Keli, G.H. He, N.Q. Lou. *J. Chem. Phys.*, 1996, 1059(19), 8699.
49. M. Henchman. *Advances in classical Trajectory Methods*. 1994, Volume 2, JAI Press Inc, 255.
50. F.J. Aoiz, L. Banares, T. Diez-Rojo, et al. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100(10): 4071~4083.
51. E.K. Corneliu, J. Polach. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99(42): 15396.

52. Y.B. Wang, X.J. Hong, Z.Y. Wen. An Ab Initio Sorbie-Murrell Potential Energy Surface of Carbon Disulfide. *Chin. Chem. Lett.* 1995, 6(5), 411.
53. Y.B. Wang, Z.Y. Wen, X.J. Hong. *J. Molec. Sci.* 1995, 11(2), 108.
54. Y.B. Wang, X.J. Hong, J. Liu, Z.Y. Wen. *J. Molec. Struct.(Theochem)*. 1996, 369, 173.
55. D. Skouteris, D.E. Manolopoulos, W.S. Bian, et al., *Science*. 1999, 286, 1713.
56. W.S. Bian, H.J. Werner. *J. Chem. Phys.* 2000, 112(1): 220.
57. G. S. Wu, G.C. Schatz, G. Lendvay, et al. *J. Chem. Phys.* 2000, 113(8), 3150.
58. T. Takayanagi, A. Wada. *Chem. Phys.* 2001, 269(1): 37.
59. M.H. Yang, D.H. Zhang, M.A. Collins, S.Y. Lee. *J. Chem. Phys.* 2001, 115(1), 174.
60. J. von Neumann and E.P. Wigner. *Z. Phys.*, 1929, 30, 467
61. E. Teller. *J. Phys. Chem.*, 1937, 41, 109.
62. G. Herzberg, and H.C. Longuet-Higgins. *Transact. Faraday Soc.*, 1963, 35, 77.
63. G. Herzberg. *The Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand, Princeton. 1966, 442.
64. T. Carrington. *Disc. Faraday Soc.*, 1972, 53, 27.
65. D.R. Yarkony, *J. Phys. Chem.* 1995, 107, 597
66. G. Herzberg, H. C. Longuet-Higgins, *Discuss. Faraday Soc.* 1963, 35, 77
67. H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* 1984, 57, 59
68. L. Landau. *Phys. Z. Sowjet.* 1932, 2, 46.
69. C. Zener. *Proc. Roy. Soc.*, 1932, A137, 696.
70. E.C.G. Stueckelberg. *Helv. Phys. Acta.* 1933, 5, 369.
71. H. Labhart. *Chem. Phys.*, 1977, 23, 1.
72. J.N. Murrell, S. Carter, S.C. Farantos, P. Huxley and A.J.C. Varandas. *Molecular Potential Energy Functions*. Mid-County Press and St. Edmundsbury Press Ltd., London. 1984, 17
73. J.-A. Muller. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1886, 45: 438; E. Peytral. *ibid.* 1921, 29, 39.
74. J.-A. Muller, and E. Peytral. *Comptes Rendus Acad. Sci*, 1924, 179, 831.
75. F.O. Rice, and E. Teller. *J. Chem. Phys.*, 1938, 6: 489; *ibid.* 1939, 7, 199.
76. J. Franck, and E. Rabinowitch. *Z. Elektrochem.* 1930, 36, 794.
77. E.P. Wigner, and E.E. Witmer. *Z. Phys.*, 1928, 51, 859.
78. L. Salem. *Electron in Chemistry Reactions: First Principles*. USA. 1982, 38.
79. R.A. Marcus. *J. Chem. Phys.*, 1966, 45, 4493.
80. R.A. Marcus. *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, 2610.
81. J.C. Light. *Methods Comput. Phys.*, 1971, 10, 111.
82. J.C. Light, and R.B. Walker. *J. Chem. Phys.*, 1976, 65, 1598.
83. A. Kuppermann, J.A. Kaye, and J.P. Dwyer. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 74, 257.
84. L.M. Delves. *Nucl. Phys.*, 1959, 9: 391; 1960, 20, 275.
85. V. Aquilanti, G. Grossi, and A. Lagana. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 93, 174.
86. J.A. Kaye, and A. Kuppermann. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 77: 573; 1981, 78, 546.



87. J. Manz and J. Romelt. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 77, 172.
88. G. Hauke, J. Manz and J. Romelt. *J. Chem. Phys.*, 1980, 73, 5040.
89. N. Sathyamurthy and L.M. Raff, *J. Chem. Phys.* 1975, 63, 464.
90. P.J. Kuntz, in: *Dynamics of Molecular Collisions*, part B, ed. W.H. Miller (Plenum, New York, 1976) chap. 2.
91. S.K. Gray and J.S. Wright, *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 2867.
92. J.N.L. Connor, *Comput. Phys. Commun.* 1979, 17, 117.
93. N. Sathyamurthy. *Computational Fitting of Ab Initio Potential Energy Surfaces*. Elsevier Science Publishers B.V., 1985.
94. P.M. Morse. *Phys. Rev.*, 1929, 34, 57.
95. J.E. Lennard-Jones. *Proc. Roy. Soc.*, 1924: A106, 463.
96. H.M. Hulbert and J.O. Hirschfelder. *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, 61.
97. J.G. Schubert and P.R. Certain, unpublished; cited in E. Herbst, *Chem. Phys. Lett.*, 1977, 47, 517.
98. O. Kafri and M.J. Berry. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1977, 62, 127.
99. O. Kafri. *Chem. Phys. Lett.*, 1979, 61, 538.
100. P.J. Kuntz and A.C. Roach. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1972, 68, 259.
101. B.S. Navati and V.M. Korwar. *Pramana*. 1983, 20: 457.
102. R. Rydberg. *Z. Phys.*, 1931, 73: 376.
103. J.N. Murrell and K.S. Sorbie. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1974, 70, 1552.
104. A.J.C. Varandas. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1980, 76, 129.
105. K.P. Huber and G. Herzberg. *Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand, Princeton, 1979.
106. J.L. Dunham. *Phys. Rev.*, 1932, 41, 721.
107. K.S. Sorbie and J.N. Murrell. *Mol. Phys.*, 1975, 19, 1387.
108. S. Carter and J.N. Murrell. *Mol. Phys.*, 1975, 29, 1387.
109. A.J.C. Varandas and J.N. Murrell. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1977, 62, 92.
110. J.N. Murrell. *Isr. J. Chem.*, 1980, 19, 283.
111. S. Carter, I.M. Mills and J.N. Murrell. *Mol. Phys.*, 1980, 39, 203.
112. F. London. *Z. Electrochem.*, 1929, 35, 552.
113. J.C. Polanyi. *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*. 1963, 3, 471.
114. J.C. Polanyi and J.L. Schreiber. in: *Physical Chemistry, an Advanced Treatise*, Vol. 6A, *Kinetics of Gas Reactions*, Eds. H. Eyring, W. Jost and D. Henderson (Academic Press, New York, 1974) chap.6.
115. C.A. Parr and D.G. Truhlar. *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 1844.
116. I. NoorBatcha and N. Sathyamurthy. *J. Chem. Phys.*, 1982, 76, 6447.
117. H. Schor, S. Chapman, S. green, and R.N. Zare. *J. Chem. Phys.*, 1978, 69, 3790.
118. H. Schor, S. Chapman, S. green, and R.N. Zare. *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 920.
119. P.J. Kuntz. *Dynamics of Molecular Collisions*. Ed. W.H. Miller (Plenum, New York, 1976), Part B.
120. P.J. Kuntz. *Chem. Phys. Lett.*, 1972, 16, 581.

121. P.J. Brown and E.F. Hayes. *J. Chem. Phys.*, 1971, 55, 922.
122. C. Stroud and L.M. Raff. *Chem. Phys.*, 1980, 46, 313.
123. D.R. McLaughlin and D.L. Thompson. *J. Chem. Phys.*, 1979, 70, 2748.
124. N. Sathyamurthy, R. Rangarajan and L.M. Raff. *J. Chem. Phys.*, 1976, 64, 4606.
125. C. Stroud, N. Sathyamurthy, R. Rangarajan and L.M. Raff. *Chem. Phys. Lett.*, 1977, 48, 350.
126. N. Sathyamurthy, J.W. Duff, C. Stroud and L.M. Raff. *J. Chem. Phys.*, 1977, 67, 3563.
127. N. Sathyamurthy. *Chem. Phys. Lett.*, 1978, 59, 95.
128. A. Aguado and M. Paniagua. A new functional form to obtain analytical potentials of triatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 1992, 96(2), 1265.
129. C. Daniels and F.S. Wood. *Fitting Equations to Data* (John Wiley, New York), 1980.
130. H. Rabitz. *Computers and Chemistry*. 1981, 5, 167.
131. C.P. Shukla, A.K. Bachhawat and N. Sathyamurthy. *Chem. Phys.*, 1982, 70, 83.

## 第二章 B 和 Be 有关化合物的电子结构

### § 2.1 引言

从加速质谱议问世以来,人们就开始用于  $^{10}\text{Be}$  的测定<sup>[1]</sup>,但一直不能有效地解决同量异位素  $^{10}\text{B}$  对  $^{10}\text{Be}$  检测的干扰问题。目前,最好的解决办法是用终端电压为 5 MV 或者更高的大串联加速器对此进行分离。这样,大量存在的终端电压为 3 MV 的串联加速器就无能为力了。因此,实现在较低的能量下分离  $^{10}\text{B}$  和  $^{10}\text{Be}$ ,成为人们探讨的热点。例如,Zhao 等<sup>[2]</sup>研究了用  $\text{BeF}^-$  对  $^{10}\text{Be}$  的 AMS 分析方法,并作了初步测试。在测定  $^{10}\text{Be}$  实验中,注入加速质谱议的质谱源是  $^{10}\text{B}$  和  $^{10}\text{Be}$  的各种负离子化合物,要想达到分离目的,必须对  $^{10}\text{B}$  和  $^{10}\text{Be}$  的负离子化合物性质有很好的了解。因此,对  $^{10}\text{BF}^-$ ,  $^{10}\text{BeF}^-$  及其它质量数为 29 的离子  $\text{HBO}^-$ ,  $\text{HBeO}^-$ ,  $\text{HBeF}^-$ ,  $\text{BBeB}^-$ ,  $\text{H}_2\text{BO}^-$ ,  $\text{H}_3\text{BO}^-$  和对应的分子  $\text{BF}$ ,  $\text{BeF}$ ,  $\text{HBO}$ ,  $\text{HBeO}$ ,  $\text{HBeF}$ ,  $\text{BBeB}$ ,  $\text{H}_2\text{BO}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}$  等的电子结构和性质的研究显得非常必要。然而,现有的文献报道多是关于上述分子体系的实验和理论研究,而对负离子体系,仅对  $\text{BF}^-$ <sup>[3,4]</sup> 和  $\text{BeF}^-$ <sup>[3]</sup> 有报道,对  $\text{BBeB}^-$ ,  $\text{H}_2\text{BO}^-$ ,  $\text{H}_3\text{BO}^-$  只有一些定性判断和性质预测,其它负离子体系的研究极其缺少,实验数据几乎是空白。因此,本文对于这些可能干扰  $^{10}\text{Be}$  质谱检测的体系的电子结构进行了较系统的计算,以此为基础讨论了它们的稳定性,对已有的测试结果<sup>[2]</sup>做出解释和验证。其中的几个重要体系,在第三章做较详尽地研究。

### § 2.2 计算方法

本文采用了 B3LYP 方法和大基组 6-311++G(3df,3pd)对各化合物进行电子结构优化及电子亲和能的计算。并用模型化学方法—G3 方法做了比照计算。

计算均用 GAUSSIAN-98 完成<sup>[5]</sup>。

### § 2.3 结果和讨论

表 2.1 列出了负离子及其相应的分子体系  $\text{HBO} (^1\text{A}')/\text{HBO}^- (^2\text{A}')$ ,  $\text{HBeO} (^2\Sigma^+)/\text{HBeO}^- (^1\Sigma^+)$ ,  $\text{HBeF} (^1\Sigma^+)/\text{HBeF}^- (^2\text{A}')$ ,  $\text{BBeB} (^1\text{A}_1)/\text{BBeB}^- (^2\text{A}_1)$ ,  $\text{H}_2\text{BO} (^2\text{B}_2)/\text{H}_2\text{BO}^- (^1\text{A}_1)$  和

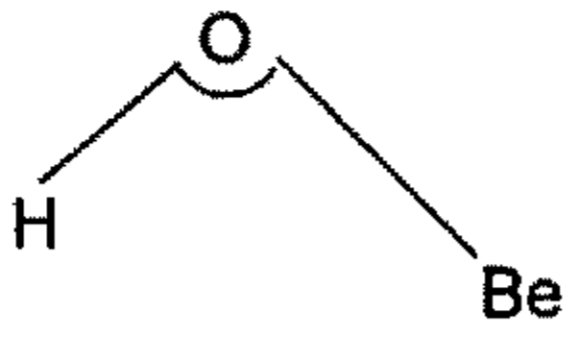

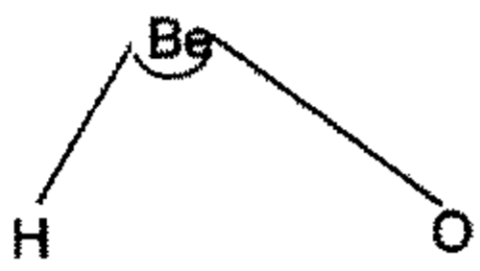

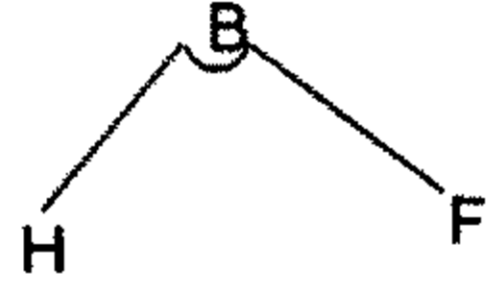
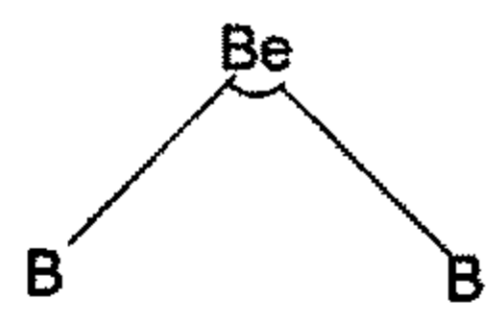
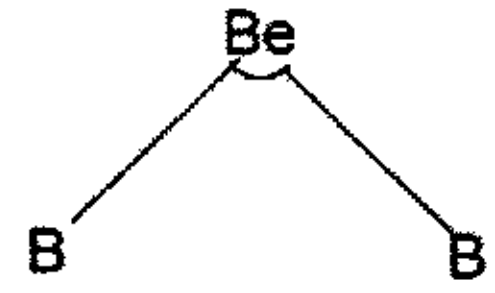
其电子态.表中没有列出 G3 的构型,这是由于 G3 的构型是由 MP2(FULL)/6-31G(d) 优化确定的,对于双原子和三原子分子而言,MP2(FULL)/6-31G(d) 优化一般不如 B3LYP 方法的优化结果好<sup>[6]</sup>.在确定了各个化合物的最稳定构型之后,我们进一步计算了相应的能量值和分子的绝热电子亲和能 (E. A.), 结果列于表 2.2.两种方法计算的结果,除了 H<sub>3</sub>BO (<sup>1</sup>A')/H<sub>3</sub>BO<sup>-</sup> (<sup>2</sup>A') 体系有很大偏差之外,其它结果都比较一致.

表 2.1 在 B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 水平上的优化构型<sup>a</sup>

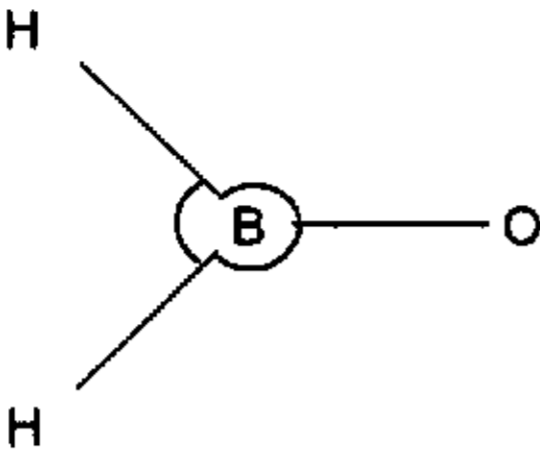
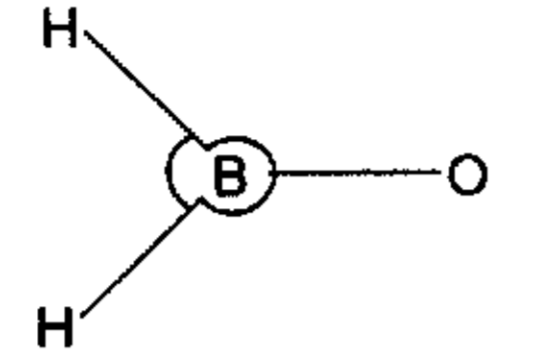
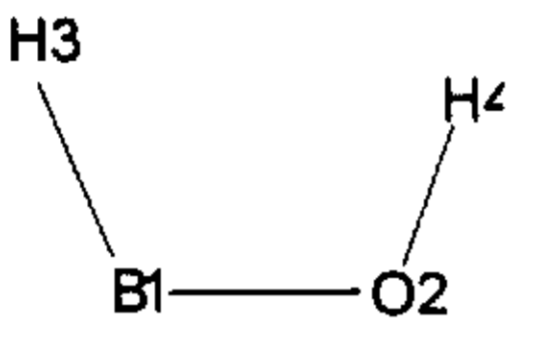
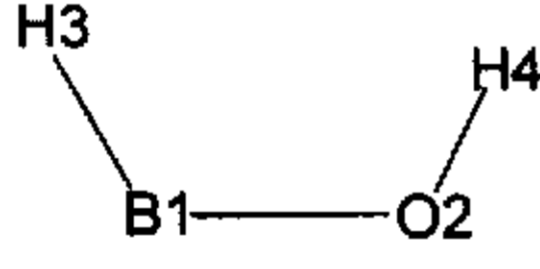
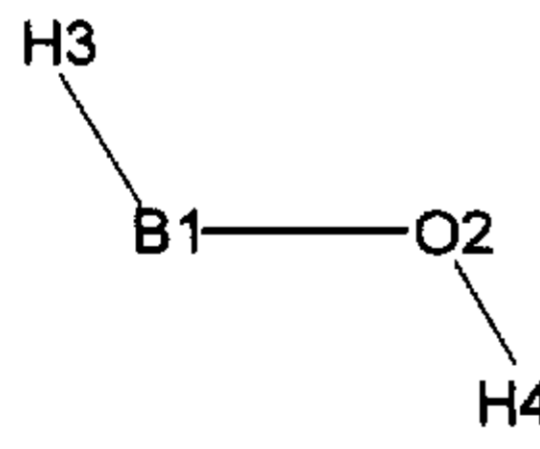
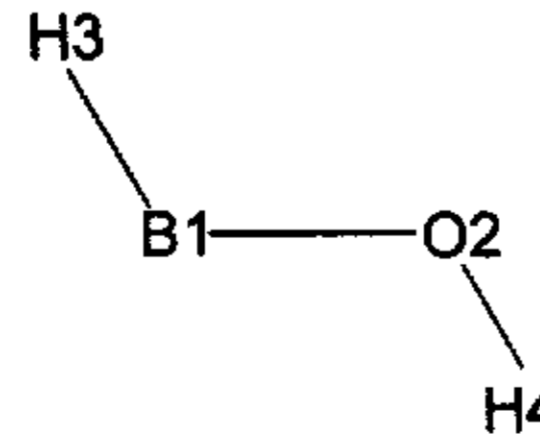
Table 2.1 Optimized geometries at B3LYP/6-311++G(3df,3pd) level

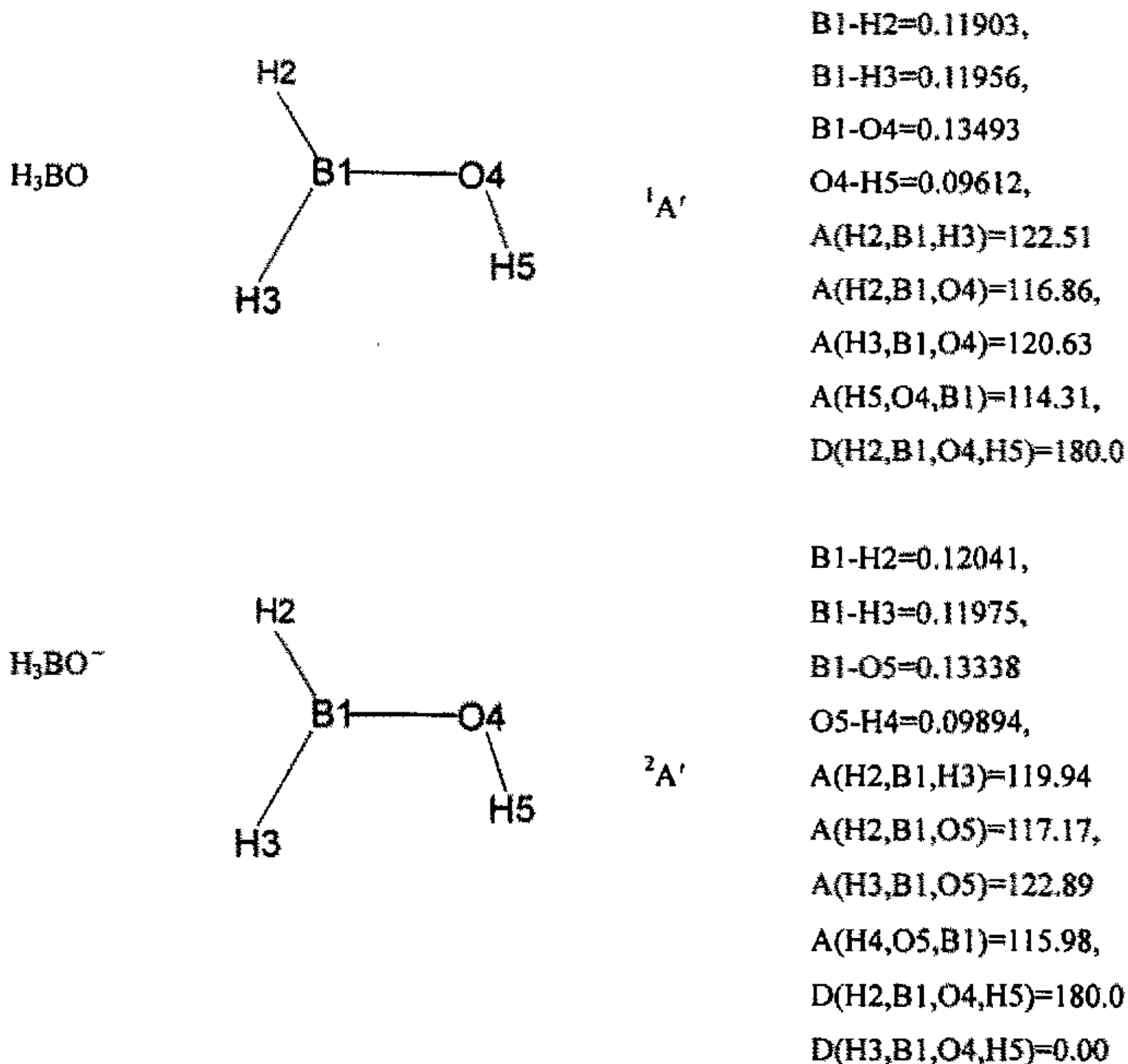
分子式	分子构型	电子态	构型参数
HBO		<sup>1</sup> A'	B-H=0.11665, B-O=0.11975, A(H,B,O)=179.99  <sup>1</sup> (B-H=0.11694, B-O=0.12064, A(H,B,O)=180) <sup>[7]</sup>  <sup>2</sup> (B-H=0.11681(10), B-O=0.12004(3) , A(H,B,O)=180) <sup>[8]</sup>  <sup>2</sup> (B-H=0.116667(41), B-O=0.120068(10), A(H,B,O)=180) <sup>[9]</sup>
HOB		<sup>1</sup> A'	O-H=0.09644, O-B=0.12932, A(H,O,B)=125.14
HBO <sup>-</sup>		<sup>2</sup> A'	B-H=0.12328, B-O=0.12472, A(H,B,O)=134.84
HOB <sup>-</sup>		<sup>2</sup> A'	O-B=0.12709, O-H=0.10447, A(H,O,B)=135.43
HBeO		<sup>2</sup> Σ	Be-H=0.13258, Be-O=0.14104, A(H,Be,O)=180.00

---

H <sub>2</sub> O		<sup>2</sup> A'	O-H=0.09508, O-Be=0.13945, A(H,O,Be)=142.60
HBeO <sup>-</sup>		<sup>1</sup> A'	Be-H=0.13756, Be-O=0.13656, A(H,Be,O)=179.99
HOBe <sup>-</sup>		<sup>1</sup> A'	O-H=0.09627, O-Be=0.14545, A(H,O,Be)=116.50
HBeF		<sup>1</sup> Σ	Be-H=0.13212, Be-F=0.13667, A(H,Be,F)=180.00 <sup>1</sup> (Be-H=0.1332, Be-F=0.1376, A(H,Be,F)=180.0) <sup>[10]</sup>
HBeF <sup>-</sup>		<sup>2</sup> A'	Be-H=0.13733, Be-F=0.14168, A(H,Be,F)=133.78
BBeB		<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	Be-B=0.17665, A(B,Be,B)=51.01
BBeB <sup>-</sup>		<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	Be-B=0.17589, A(B,Be,B)=52.05

---

BH(OH)		$^2B_2$	B-H=0.12082, B-O=0.12775, A(H,B,O)=120.37 A(H,B,H)=119.26, D(O,B,H,H)=180.00
BH(OH) <sup>-</sup>		$^1A'$	B-H=0.12584, B-O=0.12828, A(H,B,O)=124.15 A(H,B,H)=111.70, D(O,B,H,H)=180.00
<i>cis</i> - BH(OH)		$^2A'$	B1-O2=0.13288, B1-H3=0.11994, O2-H4=0.09673 A(H3,B1,O2)=125.58, A(H4,O2,B1)=117.42
<i>cis</i> - BH(OH) <sup>-</sup>		$^1A'$	B1-O2=0.13930, B1-H3=0.12553, O2-H4=0.09778 A(H3,B1,O2)=110.07, A(H4,O2,B1)=115.32
<i>trans</i> - BH(OH)		$^2A'$	B1-O2=0.13330, B1-H3=0.11955, O2-H4=0.09619 A(H3,B1,O2)=121.17, A(H4,O2,B1)=115.67
<i>trans</i> - BH(OH) <sup>-</sup>		$^1A'$	B1-O2=0.14645, B1-H3=0.12899, O2-H4=0.09659 A(H3,B1,O2)=99.67, A(H4,O2,B1)=101.31



<sup>a</sup>AB 表示 A 和 B 两个原子之间的距离；A(A, B, C)表示 A, B, C 三个原子之间的夹角；D(A, B, C, D) 表示 A, B, C 所成的面与 B,C,D 所成的面的夹角；键长单位：nm；键角和两面角单位：(°)。  
<sup>1</sup> 是表示其它理论计算值，<sup>2</sup> 表示是实验值。

### 2.3.1 HBO ( ${}^1A'$ ) / HBO<sup>-</sup> ( ${}^2A'$ ) 体系

优化得到两种构型 HBO 和 HOB, 直线型 HBO 的能量比弯曲型 HOB 的能量低 828.0 kJ/mol, 零点能校正后为 835.1 kJ/mol; G3 计算得出相同结论, 仍以直线型 HBO 更稳定. HBO 和 HOB 分子的电子亲和能均为负值, 说明 HBO<sup>-</sup> 和 HOB<sup>-</sup> 不是稳定的负离子, 在质谱检测的最后阶段不存在 HBO<sup>-</sup> 和 HOB<sup>-</sup>。

### 2.3.2 HBeO ( ${}^3\Sigma^+$ ) / HBeO<sup>-</sup> ( ${}^1\Sigma^+$ ) 体系

与 HBO( ${}^1A'$ )/HBO<sup>-</sup>( ${}^2A'$ ) 情况类似, 有两种异构体, 不同的是 HBeO 和 HOBe 的电子亲和能均为正值, 故其负离子都能稳定存在。如果以 BeO<sup>-</sup> 做测量源利用 AMS 测定

$^{10}\text{Be}$  时,  $\text{HBeO}^-$  和  $\text{HOBe}^-$  可能存在并会影响  $^{10}\text{Be}^{+2}$  的测定, 虽然通过适当的技术处理可以解决这一问题, 但应用  $\text{BeF}^-$  将不会产生类似的干扰, 这也是文献 2 中建议采用  $\text{BeF}^-$  的原因。

### 2.3.3 $\text{HBeF} (^1\Sigma^+)/\text{HBeF}^- (^2A')$ 体系

只有直线型  $\text{HBeF} (^1\Sigma^+)$  和弯曲型  $\text{HBeF}^- (^2A')$  存在, 由表中数据可知  $\text{HBeF}^- (^2A')$  是不稳定的, 在质谱加速后  $\text{HBeF}^- (^2A')$  被分离, 从而在双层剥离器中无  $^9\text{BeH}^{+2}$  的干扰。

### 2.3.4 $\text{BBeB} (^1A_1)/\text{BBeB}^- (^2A_1)$ 体系

$\text{BBeB}^-$  能够稳定存在的计算结果非常支持实验<sup>[2]</sup>结论, 与先前有关理论研究<sup>[17]</sup>结论也保持一致。但是, 反应源中 B 极其微量, 很难形成两个 B 的化合物 ( $\text{BeB}_2$ )。

### 2.3.5 $\text{H}_2\text{BO} (^2B_2)/\text{H}_2\text{BO}^- (^1A_1)$ 体系

计算了三种构型,  $\text{H}_2\text{BO} (^2B_2)$  和相应构型的离子  $\text{H}_2\text{BO}^- (^1A_1)$  与其它构型相比较, 能量最低。再将二者相比,  $\text{H}_2\text{BO} (^2B_2)$  的电子亲和能为正值, 故  $\text{H}_2\text{BO}^- (^1A_1)$  是稳定的。此结论与实验<sup>[2]</sup>现象和有关理论研究<sup>[11]</sup>结果相符。

### 2.3.6 $\text{H}_3\text{BO} (^1A')/\text{H}_3\text{BO}^- (^2A')$ 体系

对于  $\text{H}_3\text{BO}^- (^2A')$ , B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) 和 G3 两种方法得出相反的结论。B3LYP 计算所得  $\text{H}_3\text{BO}^-$  的不稳定性与实验推断相符, 也与其它理论计算<sup>[12]</sup>结果相同, G3 方法得出的结论是不正确的。

## § 2.4 结论

本文用 G3, B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) 方法对 B 和 Be 其它化合物的平衡构型进行优化, 并计算了相应构型的能量及其分子电子亲和能, 分析了其负离子的稳定性, 得出与实验现象一致的结论:  $\text{HBO}^-$ ,  $\text{HOB}^-$ ,  $\text{HBeF}^-$ ,  $\text{H}_3\text{BO}^-$  不稳定;  $\text{HBeO}^-$ ,  $\text{HOBe}^-$ ,  $\text{HBF}^-$ ,  $\text{BBeB}^-$ ,  $\text{H}_2\text{BO}^-$  是稳定的, 很好地解释了  $^{10}\text{Be}$  质谱测量方法中的有关结果。



表 2.2 在 B3LYP/6-311++G(3df,3pd)的能量值<sup>a</sup>

Table 2.2 Energy values of molecules at B3LYP/6-311++G(3df,3pd)

分子式	$E_0/\text{a.u.}$	ZPVE/(kJ/mol)	$E_1/\text{a.u.}$	E.A. /eV
BF	-124.712408	8.41465	-124.709203	-0.5846
BF <sup>-</sup>	-124.690179	6.45713	-124.687720	
BeF	-114.659620	7.45773	-114.656778	1.0853
BeF <sup>-</sup>	-114.699104	6.408131	-114.696661	
HBO	-100.754161	33.19862	-100.741516	-0.6259
HBO <sup>-</sup>	-100.728789	26.97006	-100.718516	
HOB	-100.678717	34.81147	-100.665458	-0.3184
HOB <sup>-</sup>	-100.663024	24.33117	-100.653757	
HBeO	-90.518361	25.8311	-90.508523	4.2172
HBeO <sup>-</sup>	-90.672293	23.07673	-90.663502	
HOBe	-90.616395	33.68137	-90.603567	0.8110
HOBe <sup>-</sup>	-90.645751	32.50374	-90.633371	
HBeF	-115.312759	26.95609	-115.302492	-0.2711
HBeF <sup>-</sup>	-115.300366	20.56921	-115.292531	
BBeB	-64.206623	16.48965	-64.200342	2.3450
BBeB <sup>-</sup>	-64.292464	15.60285	-64.286521	
H <sub>2</sub> BO	-101.290098	52.51221	-101.270097	2.3031
H <sub>2</sub> BO <sup>-</sup>	-101.374935	53.03371	-101.354735	
<i>cis</i> -BH(OH)	-101.279547	61.34895	-101.256181	0.0024
<i>cis</i> -BH(OH) <sup>-</sup>	-101.277071	54.62011	-101.256268	
<i>trans</i> -BH(OH)	-101.282251	62.60101	-101.258408	0.0643
<i>trans</i> -BH(OH) <sup>-</sup>	-101.283524	59.73986	-101.260770	
H <sub>3</sub> BO	-101.957291	92.85568	-101.921765	-0.7754
H <sub>3</sub> BO <sup>-</sup>	-101.927091	88.79762	-101.893269	

<sup>a</sup>  $E_0$  是 Hartree-Fock 能量值; ZPVE 是零点振动能;  $E_1$  为总能量; E.A.为分子的电子亲和能。

1a.u.=2625.510 kJ/mol= 27.2116 eV。

表 2.3 在 G3 水平上的能量值<sup>a</sup>

Table 2.3 Energy values of molecules at G3 level

分子式	$E_2/a.u$	E.A. /eV
HBO	-100.656166	-0.8109
HBO <sup>-</sup>	-100.626265	
HOB	-100.584252	-1.0802
HOB <sup>-</sup>	-100.544557	
HBeO	-90.420086	4.2115
HBeO <sup>-</sup>	-90.574858	
HOBe	-90.518165	0.9138
HOBe <sup>-</sup>	-90.551745	
HBeF	-115.200528	-0.4332
HBeF <sup>-</sup>	-115.184607	
BBeB	-64.151715	2.1805
BBeB <sup>-</sup>	-64.231848	
H <sub>2</sub> BO	-101.173444	2.4858
H <sub>2</sub> BO <sup>-</sup>	-101.264796	
<i>cis</i> -BH(OH)	-101.166516	0.0096
<i>cis</i> -BH(OH) <sup>-</sup>	-101.166868	
<i>trans</i> -BH(OH)	-101.169432	0.1004
<i>trans</i> -BH(OH) <sup>-</sup>	-101.173121	
H <sub>3</sub> BO	-101.834362	1.0334
H <sub>3</sub> BO <sup>-</sup>	-101.793860	

$E_2$  为 G3 能量；E.A. 为分子的电子亲和能。1 a.u. = 2625.510 kJ/mol = 27.2116 eV。

## 参考文献

- 1 Raisbeck, G. M.; Yiou, F.; Fruneau, M.; Loiseaux, J. M. *Science*. 1978, 202, 217.
- 2 Zhao, X. L.; Litherland, A. E.; Doupe, J. P.; Kieser, W. E. *Nucl. Instrum. Meth. B* 2002 (in press).
- 3 Li, Z.-L.; Su, K.-H.; Wang, Y.-B.; Wen, Z.-Y. *J. Mol. Sci* 1998, 4 (14), 242 (in Chinese).  
(李兆龙, 苏克和, 王育彬, 文振翼, 分子科学学报, 1998, 4(14), 402.)
- 4 Dreuw, A.; Sommerfeld, T.; Cederbaum, L. S. *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 6039.
- 5 Gaussian 98, Revision A.7, Frisch, M. J. et. al Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998
- 6 Su, K.-H.; Wei, J.; Hu, X.-L. *Acta Phy.-Chim. Sin.* 2000, 16, 718. (in Chinese).  
(苏克和, 魏俊, 胡小玲等, 物理化学学报, 2000, 16, 718)
- 7 Richards, Jr. C. A.; Vacek, G.; Deleeuw, B. J.; Yamaguchi, Y.; Schaefer III, H. F.  
*J.Chem.Phys.*1995, 102 (3), 1280-1287(Eng).
- 8 Kawashima, Y.; Endo, Y.; Kawaguchi, K.; Hirota, E. *Chem. Phys. Lett.* 1987, 135, 441.
- 9 Kawashima, Y.; Endo, Y.; Hirota, E. *J. Mol. Spectrosc.* 1989, 133, 116.
- 10 Hashimoto, K.; Osamura, Y.; Iwatam S. *THEOCHEM* 1987, 37 (1-2), 101-107 (Eng.).
- 11 Safonov, A. A.; Khrustov, V. F.; Stepanov, N. F. *Russian J. Phys. Chem.* 1985, 59 (8), 1166.
- 12 Pakerson, K. A.; Woods, R. C. *J. Chem. Phys.* 1989, 12 (90), 7239.

## 第三章 BF 和 BeF 离解曲线的比较

### § 3.1 计算方法

关于电子结构计算, 本文采用了 B3LYP 方法和大基组 6-311++G(3df,3pd)<sup>[1]</sup>。并用模型化学方法—G3 方法<sup>[1]</sup>做了比照计算。势能曲线则在上述基组下用 CASSCF/MRCISD 计算。为了减少计算工作量, 我们采用了新的外收缩 CI 方案<sup>[2]</sup>。最终的能量考虑了 Davidson 修正。曲线的拟合应用了 Aguado-Paniagua (AP) 多体展开函数<sup>[6]</sup>

$$V_{AB} = \sum_A V_A^{(1)} + \sum_{A,B} V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$$

这里,  $V_A^{(1)}$  是原子在给定电子态时的能量;  $V_{AB}^{(2)}$  是二体能量,

$$V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) = \frac{c_0 e^{-\alpha_{AB} R_{AB}}}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N c_i \rho_{AB}^i$$

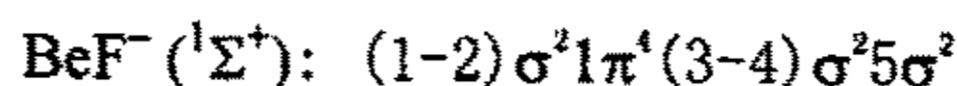
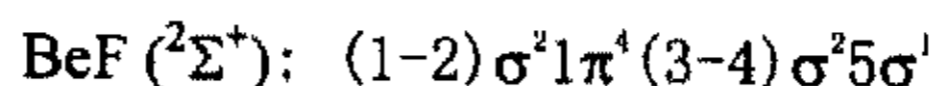
$$\rho_{AB} = R_{AB} e^{-\beta_{AB} R_{AB}},$$

线性参量  $c_i$  和非线性参量  $\alpha$  和  $\beta$  由拟合定出, 进而可以计算出光谱参量。通过与光谱实验值比较, 可以判断计算势能函数的精度。

### § 3.2 结果与讨论

#### 3.2.1 BeF(<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>)/BeF<sup>-</sup>(<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) 体系

由三种方法得到的 BeF 分子和 BeF<sup>-</sup> 离子的稳定构型和能量列于表 3.1。按约定, G3 的构型是由 MP2 (FULL) /6-31G 优化确定的, 而 MRCISD 方法得到的平衡键长取自势能曲线上能量极小点的核间距。从表 3.1 可以看出, BeF<sup>-</sup> 离子是稳定的, 因为三种方法计算的 BeF 分子绝热电子亲和能 (分子与离子之间的能量差) 均为正值, 且以 G3 最大, B3LYP 次之, MRCISD 最小, 与三种方法得到的键长之差的预期次序相一致。BeF<sup>-</sup> 离子态的稳定性也可以通过比较分子和离子的电子组态看出。B3LYP 计算得到的分子和离子组态分别为:



MRCISD 是多组态计算, 但上列组态在 MRCISD 参考函数中的权重均占 0.99 以上。考查轨道能量可以看出,  $5\sigma$  是成键的, 它的双占据可以补偿增加一个电子产生的排斥, 因此得到稳定的负离子态,  $\text{BeF}^-$  能够进入最后的质谱检测。

在完成 MRCISD 计算时, F 和 Be 的各一个内层轨道被冻结, 参考态取 CAS (9,8) (对分子) 或 CAS (10,8) (对离子), 但其中的  $1\pi$  轨道在参考态中永远是双占据的, 故计算的步骤为, 首先完成 CASSCF 计算, 然后取所有 CAS 组态的一级和二级激发执行外收缩 CI (ECCISD) 计算, 最后利用 Davidson 修正得到最终的能量。这也是势能曲线上所采用的能量值。每条曲线均选了 100 个计算点, 图 3.1 是直接从计算点的能量绘出的。为了获得所需的光谱参量并与实验值比较, 我们仅对分子的势能函数利用 AP 多体函数完成解析拟合。拟合得到的参数列在表 3.2, 从函数算得的光谱参量列在表 3.3。可以看出, 计算值与实验值之间的吻合良好, 特别是谐性和非谐振动频率与转动常数, 计算值十分接近实验值。离解能有 5.4 和 5.8 eV 两个实验值, 计算值支持后者。

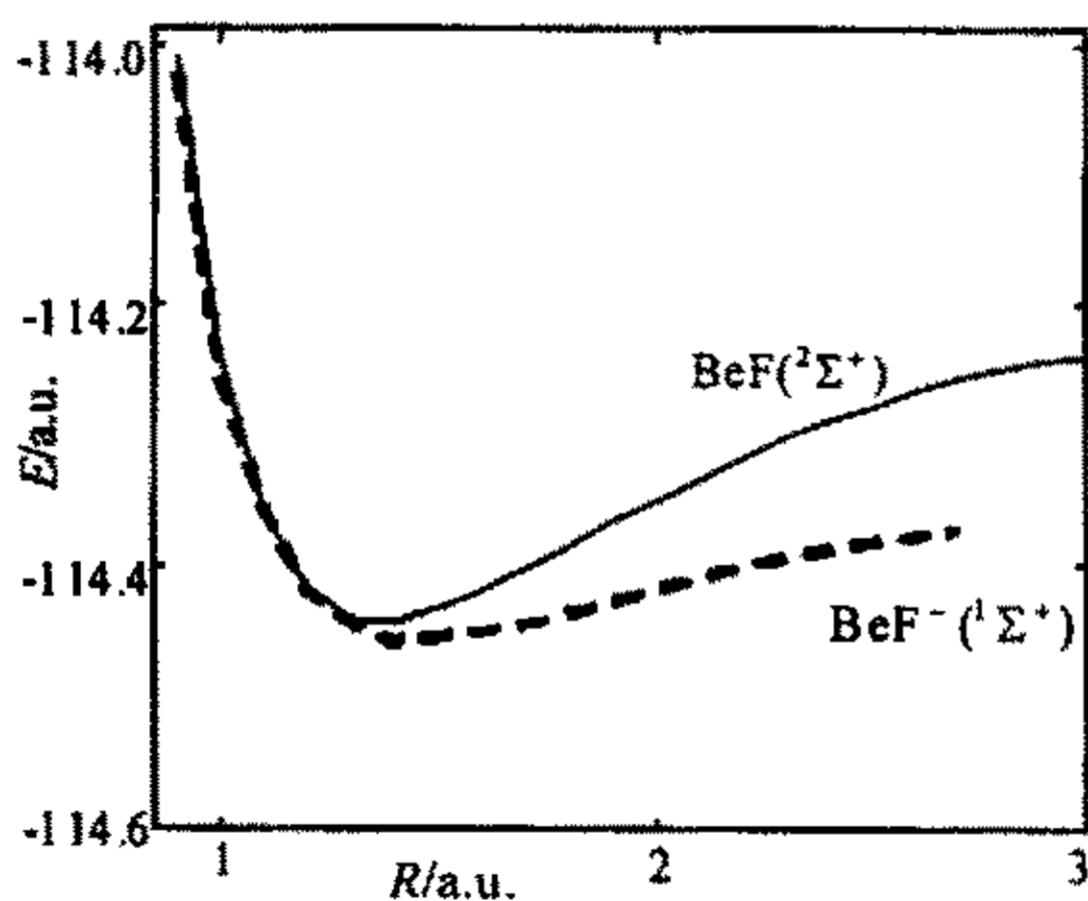


图 3.1  $\text{BeF} (^2\Sigma^+)$  和  $\text{BeF}^- (^1\Sigma^+)$  的势能曲线  
Fig. 3.1 Potential energy curves of  $\text{BeF} (^2\Sigma^+)$   
and  $\text{BeF}^- (^1\Sigma^+)$

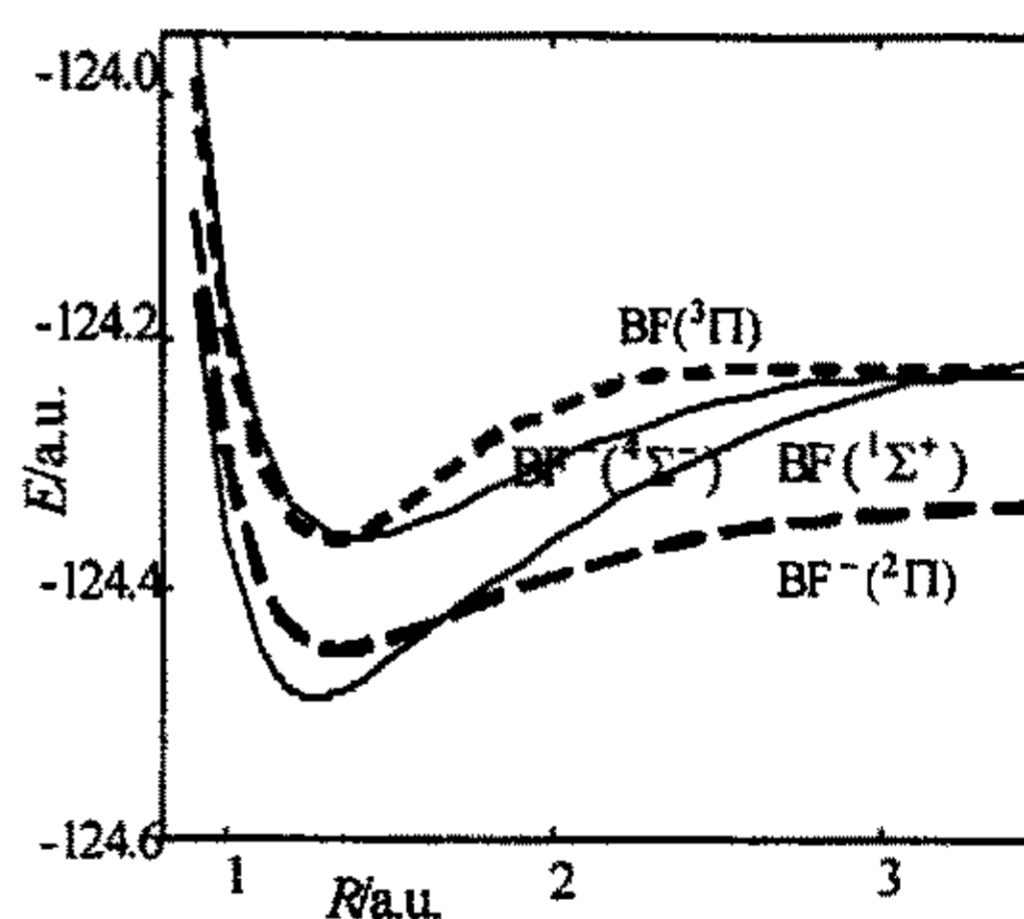


图 3.2  $\text{BF} (^1\Sigma^+)$ ,  $\text{BF}^- (^2\Pi)$ ,  $\text{BF} (^3\Pi)$  和  $\text{BF}^- (^4\Sigma^-)$   
的势能曲线  
Fig. 3.2 Potential energy curves of  $\text{BF} (^1\Sigma^+)$ ,  
 $\text{BF}^- (^2\Pi)$ ,  $\text{BF} (^3\Pi)$  and  $\text{BF}^- (^4\Sigma^-)$

表 3.1 BeF 和 BF 分子及其离子的计算结果<sup>a</sup>

Table 3.1 Calculated results of BeF and BF molecule and their corresponding ions

	平衡键长 ( $r_e$ /nm)			能量 ( $E/a.u.$ )			电子亲和能 (EA/eV)		
	G3	B3LYP	MRCISD	G3	B3LYP	MRCISD	G3	B3LYP	MRCISD
BeF( $^2\Sigma^+$ )	0.1378	0.1365	0.1366	-114.55563	-114.65962	-114.44175	1.2015	1.0853	0.5075
	<sup>1</sup> (0.1361) <sup>[6]</sup>								
BeF( $^1\Sigma^+$ )	0.1435	0.1405	0.1396	-114.59979	-114.69910	-114.46040			
	<sup>2</sup> (0.1435, 0.1417) <sup>[4]</sup>								
BF( $^1\Sigma^+$ )	0.1279	0.1260	0.1267	-124.61439	-124.71241	-124.48848	-0.9134	-0.5846	-1.0296
	<sup>1</sup> (0.1262 <sup>[6]</sup> , 0.1263 <sup>[7]</sup> )								
BF( $^2\Pi$ )	0.1421	0.1325	0.1341	-124.58082	-124.69018	-124.45064			
	<sup>2</sup> (0.1309 <sup>[5]</sup> , 0.1421 <sup>[4]</sup> )								
BF( $^3\Pi$ )	0.1329	0.1309	0.1314	-124.48129	-124.58693	-124.36116	0.0289	0.0671	0.0358
	<sup>2</sup> (0.1317 <sup>[5]</sup> )								
BF( $^4\Sigma^-$ )	0.1463	0.1381	0.1393	-124.48235	-124.58881	-124.359841			
	<sup>2</sup> (0.1388 <sup>[5]</sup> )								

<sup>a</sup> 左上标号<sup>1</sup>表示实验值, 左上标号<sup>2</sup>表示其它理论方法或基组的计算值。

表 3.2 BeF 和 BF 的拟合参数

Table 3.2 Fitted parameters of BeF and BF

	BeF	BF
$\alpha_{AB}$	0.101 035 703 (+01)	0.205 323 463 (+01)
$\beta_{AB}$	0.122 401 499 (+01)	0.113 819 520 (+01)
$C_0$	0.139 239 264 (+02)	0.311 687 294 (+02)
$C_1$	-0.524 841 070(+01)	-0.359 124 868 (+01)
$C_2$	0.243 430 884 (-06)	0.167 473 724 (+02)
$C_3$	-0.267 816 679 (+02)	-0.797 959 149 (+02)
$C_4$	0.204 591 824 (-06)	0.116 137 164 (+03)
$C_5$	0.903 937 049 (-06)	0.673 885 092 (+02)
$C_6$	0.132 235 076 (+04)	0.299 242 100 (+03)

表 3.3 BeF 和 BF 的拟合和实验光谱常数的比较

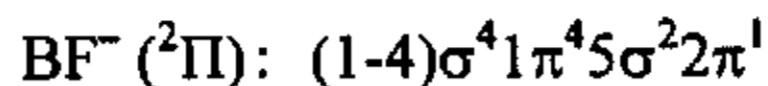
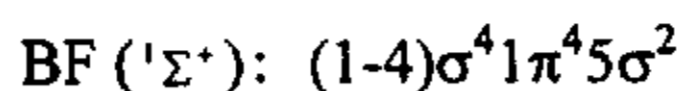
Table 3.3 Comparison between fitted parameters and experimental values

		$D_0/\text{eV}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e$
BeF	fit.	5.72	1263.5	9.12	1.4775	0.0176
	exp.	5.4 <sup>[6]</sup>	1265.6 <sup>[6]</sup>	9.12 <sup>[6]</sup>	1.4877 <sup>[6]</sup>	0.01685 <sup>[6]</sup>
		5.8±0.1 <sup>[8]</sup>				
BF	fit.	7.67	1417	11.6	1.506	0.0189
	exp.	4.3 <sup>[7]</sup>	1300.8 <sup>[6]</sup>	11.3 <sup>[6]</sup>	1.518 <sup>[6]</sup>	0.017 <sup>[6]</sup>
			1402 <sup>[9]</sup>	11.8 <sup>[9]</sup>		

### 3.2.2 BF (<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)/BF<sup>-</sup> (<sup>2</sup>Π) 和 BF (<sup>3</sup>Π)/BF<sup>-</sup> (<sup>4</sup>Σ<sup>-</sup>) 体系

用 BeF<sup>-</sup> 对 <sup>10</sup>Be 进行 AMS 分析时, BF<sup>-</sup> 是主要干扰成分, 故我们对 BF/ BF<sup>-</sup> 体系的电子结构做了较为详尽的研究。计算方法与上节对 BeF/BeF<sup>-</sup> 的处理相同。计算结果

也列在表 1~3。我们讨论 BF/ BF<sup>-</sup> 体系的稳定性。首先考虑基态，BF 与 BF<sup>-</sup> 的电子组态为，



与 BeF/BeF<sup>-</sup> 体系不同的是，现在分子是闭壳层，离子是开壳层。离子中多出的一个电子在反键的  $\pi$  轨道上，这是 BF<sup>-</sup> 容易失去一个电子形成分子态的主要原因。

同样，BF/ BF<sup>-</sup> 体系的基态势能曲线是由 CASSCF-MRCISD 计算得到的。参考态分别取 CAS (10,8) (分子) 和 CAS (11,8) (离子)，轨道优化则分别由 CASSCF (8,7) 和 CASSCF (9,7) 计算确定。势能曲线见图 3.2。我们注意到，BF<sup>-</sup> (<sup>2</sup> $\Pi$ ) 有一个很浅的束缚势阱，然后是较平坦的能量变化，象是一个中性分子与一个电子的松弛结合体。这样的离子在加速器中容易被剥去一个电子，难以进入最后的检测区，从而难以对 Be 的检测产生干扰。

现在我们讨论基态 BF 的计算和实验光谱常数的比较。从表 3.3 可见，振动频率和转动常数的计算值与实验值符合良好，只有离解能相差很大，MRCISD 计算值比开始找到的实验值高 3.37 eV。不只 MRCISD 计算，G3 与 B3LYP 计算值也比实验值分别高 3.52 eV 和 3.45 eV。考虑到基组的大小和方法的级别，这样大的差距出乎意料。此外，我们在考查 BF 和类似分子 BeF 的键级时发现，前者的键级为 1.5，后者为 0.7。按通常的理解，类似分子中，键级大者应该有更大离解能，BF 的键级较大，其离解能理应大于 BeF 的离解能，但实验值反而小于后者，因此我们认为 BF 离解能实验值是有疑问的。后来找到另一实验值 7.81 eV<sup>[7]</sup>，与计算值 7.67 eV 一致。

除了基态外，我们还考查了体系的低激发态 BF(<sup>3</sup> $\Pi$ )/ BF<sup>-</sup>(<sup>4</sup> $\Sigma^-$ )。BF(<sup>3</sup> $\Pi$ ) 的绝热电子亲和能为很小的正值，且由于激发态 BF<sup>-</sup>(<sup>4</sup> $\Sigma^-$ ) 回到基态 BF<sup>-</sup>(<sup>2</sup> $\Pi$ ) 的跃迁是自旋禁阻的，说明离子态 BF<sup>-</sup>(<sup>4</sup> $\Sigma^-$ ) 基本上稳定的。这样，最后 Be 检测中 B 不能完全被分离，但 BF<sup>-</sup>(<sup>4</sup> $\Sigma^-$ ) 的形成条件比 BF<sup>-</sup>(<sup>2</sup> $\Pi$ ) 更苛刻，微量的 BF<sup>-</sup>(<sup>4</sup> $\Sigma^-$ ) 存在不致影响 Be 的检测。

总之，通过对 BF<sup>-</sup>(<sup>2</sup> $\Pi$ ) 和 BF<sup>-</sup>(<sup>4</sup> $\Sigma^-$ ) 的电子结构研究，证明了选用 BeF<sup>-</sup> 作为 <sup>10</sup>Be 的 AMS 分析是有利的，与迄今的实验观察相一致。



### § 3.3 结论

本文用 G3, B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 和 MRCISD 三种方法对  $\text{BeF} (^2\Sigma^+)/\text{BeF}^- (^1\Sigma^+)$  和  $\text{BF} (^1\Sigma^+)/\text{BF}^- (^2\Pi)$  体系的电子结构做了较详尽的计算。通过对其势能曲线, 电子组态, 分子电子亲和能的分析比较, 三种方法得出一致的结论,  $\text{BeF}^- (^1\Sigma^+)$  是稳定的, 可以作为  $^{10}\text{Be}$  质谱检测的质谱源,  $\text{BF}^- (^2\Pi)$  的不稳定性排除了检测中的主要干扰因素, 很好地重现了  $^{10}\text{Be}$  质谱测量方法<sup>[10]</sup>中的有关现象, 印证了用  $\text{BeF}^-$  对  $^{10}\text{Be}$  的 AMS 分析方法的可行性。

## 参考文献

1. Gaussian 98, Revision A.7, Frisch, M. J. *et. al* Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998
2. Wang, Y.-B.; Gan, Z.-T.; Su, K.-H.; Wen, Z.-Y. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 312, 277 (in Chinese).  
(王育彬, 甘正汀, 苏克和, 文振翼, *Chem. Phys. Lett.* 1999,312,277.)
3. Aguado, A.; Paniagua, M. J. *Chem. Phys.* 1992, 96 (2), 1265.
4. Li, Z.-L.; Su, K.-H.; Wang, Y.-B.; Wen, Z.-Y. *J. Mol. Sci* 1998, 4 (14), 242 (in Chinese).  
(李兆龙, 苏克和, 王育彬, 文振翼, *分子科学学报*, 1998, 4(14), 402.)
5. Dreuw, A.; Sommerfeld, T.; Cederbaum, L. S. *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 6039.
6. Gerhard Herzberg, F. R. S. *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1957, pp. 508~509
7. Gerhard Herzberg, F. R. S. *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1979, pp. 84~87.
8. Hidenbrand, D. L.; Murad, E. J. *Chem. Phys.* 1966, 44, 1524.
9. Wong, M. W.; Nobes, R. H.; Bouma, W. J. *J. Chem. Phys.* 1989, 91, 2917.
10. Zhao, X. L.; Litherland, A. E.; Doupe, J. P.; Kieser, W. E. *Nucl. Instrum. Meth. B* 2002.

## 第四章 HBO 的势能面

### § 4.1 引言

近几年 HBO 及其同分异构体 BOH 在实验和理论方面都得到了广泛的研究。这与硼化物的多种用途和功能是密切相关的。像硼化物可用于电池方面，在高温状态下能在石墨电极表面形成连续防氧化保护膜堵塞表面孔隙，延长或抑制石墨电极氧化；固体硼和硼化物的有关材料也是火箭应用方面的最佳选择材料<sup>[1, 2]</sup>；另外，硼的氧化物可用作能量的临时储存源，之后释放出大量的能量<sup>[3]</sup>。

实验方面：1971 年 Lory 和 Porer 第一次通过实验方法定义了 HBO<sup>[4]</sup>；1986 年 Kawashima 等人用可调节的红外线二级管激光器分光镜在气相中研究了 HBO 分子，观察到了 HBO 分子的弯曲性频率<sup>[5]</sup>。接下来的几年，Kawashima 等人又用微波光谱确定了 HBO 分子的构型是直线型的一直线型 HBO<sup>[6-8]</sup>。

理论方面：早期从头算理论研究<sup>[9-14]</sup>预测了 HBO 的电子结构；进一步的理论研究提供了 HBO 分子的片断势能面的一些信息<sup>[15-18]</sup>；近几年的高水平从头算计算确定了 HBO 分子势能面上的全部稳定构型及其过渡态<sup>[19]</sup>；文献 3 对 HBO 分子的势能面做了更详尽的研究，他们通过比较其基态<sup>1A'</sup>和第一激发态<sup>3A'</sup>的特性提出了直线型 HBO 与弯曲性 BOH 之间的转化路径；最新的理论研究<sup>[20]</sup>给出了平坦的 BOH 异构体的振动能级。

由上述的理论研究可得出如下结论：基态 HBO 分子有两个异构体，直线型 HBO 和弯曲型 BOH，这两个异构体由一个高的能垒分开（即能量很高的过渡态）。此结论与现有的实验结果<sup>[4-8]</sup>相一致。但是，据我们了解，对 HBO 分子的理论研究用到的方法均为单参考态计算方法。众所周知，单参考态计算方法只对体系的基态势能面上的平衡点及其附近的点的计算较方便和可靠，而对体系的激发态和基态势能面上距平衡点较远的点的描述往往是不正确的。例如，文献 3 用单参考态计算方法 MP2 或 QCISD(T)都不能正确构建出 HBO 分子的激发态<sup>3A'</sup>的势能面。

基于此，我们用多参考态计算方法构建出基态<sup>1A'</sup>及其两个激发态<sup>3A'</sup>和<sup>3A''</sup>的更精确的势能面，更好地描述直线型 HBO 与弯曲型 BOH 之间的转化过程。

### 4.1.1 Ab initio 电子结构计算方法

能量是在 MRPT2/CASSCF (8, 8) 水平上用 cc-PVTZ (6d, 10f) 基组计算得到。为保证所有不同电子态之间的一致性, 所有计算点的构型都为  $C_s$  对称性。

本文所用的 MRPT2<sup>21</sup> 实质上是用酉群方法表述的近似 MRCISD 方法 -  $A_k$  方法<sup>22</sup>。微扰部分是由迭代 Brillouin-Wigner (BW) 或非迭代 Rayleigh-Schraedinger (RS) 方案得到。我们对一些有代表性的关键点做了 MRCISD 和 MRPT2 方法的比较, 结果列于表 4.1 (对基态  $^1A'$  势能面上的计算结果的比较)。

表 4.1 一些基态  $^1A'$  关键点 MRCISD 与 MRPT2 计算结果的比较

Table 4.1 The comparison of MRPT2 and MRCISD energies for the ground state  $^1A'$

Geometry	Energy (a.u.)		
	MRCISD	MRPT2-RS	MRPT2-BW
R(B-O)=1.22 Å, R(B-H)=1.16 Å, ∠HBO = 179.99°	-100.562073	-100.563455	-100.552837
R(B-O)=1.22 Å, R(B-H)=1.16 Å, ∠HBO = 90°	-100.472398	-100.474823	-100.463189
R(B-O)=1.22 Å, R(B-H)=1.16 Å, ∠HBO = 0.01	-100.480148	-100.479920	-100.467861
Deviation (mH) <sup>a</sup>	0	-1.4, -2.4, 0.23	9.2, 9.2, 12.3
Time for a complete calculation <sup>b</sup>	46353 (15) sec.	70 sec.	70 sec.

<sup>a</sup> -1.4, -2.4 和 0.23 分别是三个构型的 MRCISD 与 MRPT2-RS 计算的能量差。同样 MRPT2-BW 一行的值具有同样的意义。

<sup>b</sup> CSFs 数是 36 225 316; CPU: P-4-2.4 GHz; 时间仅为第一个构型的计算时间, 括号内数字是迭代次数。

可以看出, 同 MRCISD 方法相比, 对势能面上不同的区域, 两种方法计算的能量差基本恒定, MRPT2-BW 方法的最大误差是 12.2 mH, 而最大的相对误差只有 3 mH。在化学精度之内, 说明用 MRPT2 方法不会影响势能面上各驻点的相对高度以及势能面的大致形状, 同时也说明了 MRPT2 方法的合理性。而 MRPT2 计算速度比相应的

MRCISD 快 600 倍。

结果表明：MRPT2 是一个行之有效的处理多参考态问题的计算方法。本文采用的是 BW 能量。

数据点覆盖了势能面上所有区域，特别是反应入口、出口及各中间体、过渡态附近必须稠密选点，因此对单体（B、O 和 H）、二体（BO、BH 和 OH）、三体（HBO）均要完成 MRPT2/CASSCF (8, 8) 计算，计算点的总数超过了 2000 个。

#### 4.1.2 Ab initio 能量点的拟合

我们将获得的能量数据点应用 Aguado-Paniagua (AP) 多体展开函数<sup>[29]</sup>

$$V_{ABC} = \sum_A V_A^{(1)} + \sum_{A,B} V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum_{A,B,C} V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) \quad (4.1)$$

完成解析拟合。在上式中，R 表示原子间距， $V_A^{(1)}$  是单体 A 在其合适粒子状态时的能量； $V_{AB}^{(2)}$  是二体能量，二原子势能曲线在  $R_{AB} \rightarrow \infty$  时逐渐趋于 0，当  $R_{AB} \rightarrow 0$  时二体势趋于无穷大； $V_{ABC}^{(3)}$  代表三体势，在所有离解极限以及至少有一个 R 为 0 时三体也为 0。

二体势可展开为：

$$V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) = \frac{c_0 e^{-\alpha_{AB} R_{AB}}}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N c_i \rho_{AB}^i \quad (4.2)$$

其中变量  $c_0$  必须满足： $c_0 > 0$ ，以保证当  $R_{AB} \rightarrow 0$  时二体势趋于无穷大；变量  $\rho$  定义为：

$$\rho_{AB} = R_{AB} e^{-\beta_{AB}^{(i)} R_{AB}}, \quad i = 2, 3 \text{ or } 4 \quad (4.3)$$

线性参量  $c_i$  ( $i = 0, 1, \dots, N$ ) 和非线性参量  $\alpha$  和  $\beta$  可由拟合定出。

三体势也可展开为相同变量  $\rho$  的 M 次多项式：

$$\sum_{ABC} V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{i,j,k}^M d_{ijk} \rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k \quad (4.4)$$

式中， $i+j+k \neq i \neq j \neq k$  且  $i+j+k \leq M$ 。

另外，我们对二体势能曲线的拟合又应用了 Rydberg (ER) 函数<sup>[30]</sup>、Sorbie-Murrell (SM) 函数<sup>[31]</sup>。

Rydberg (ER) 函数：

$$V = -D \left( 1 + \sum_k a_k \rho^k \right) \exp(-\gamma \rho) \quad (4.5)$$

式中，取  $\gamma$  为  $a_1$ ， $k$  取到 3， $D$  为势阱深度， $\rho = r - r_e$ ，即为：

$$V = -D \left( 1 + \sum_{k=1}^3 a_k \rho^k \right) \exp(-a_1 \rho) \quad (4.6)$$

Sorbie-Murrell (SM) 函数：

$$V^{(n)} = P(\rho_i) T(\rho_i) \quad (4.7)$$

$$T = \prod_{i=1}^{3n-6} [1 - \tanh(\gamma_i \rho_i / 2)] \quad (4.8)$$

其中， $R_i$  是定义  $n$  原子体系构型的一组核间距， $\rho_i = R_i - R_i^0$ ， $R_i^0$  是体系的平衡核间距， $\gamma_i$  是待拟合的参数

对 HBO 体系，我们主要关心三个离解通道：



下面几节我们将对 HBO 势能面详细讨论。

## § 4.2 二体的势能曲线

我们将 BH、BO 和 OH 的 ab initio 数据点拟合成 (4.2) 的函数形式，利用拟合后的解析函数表达式对一些光谱常数做了计算。我们将二体的拟合参数列于表 4.2，光

谱常数计算值与实验值的比较列于表 4.3, 图 4.1 为拟合的势能曲线图。

表 4.2 二原子体系的拟合参数

Table 4.2 Fitted parameters of the diatom systems

	BH	BO	OH
$\alpha_{AB}$	0.174 255 408 (+01)	0.851 881 287 (+00)	0.272 188 795 (+01)
$\beta_{AB}$	0.119 480 507 (+01)	0.145 450 427 (+01)	0.208 995 861 (+01)
$C_0$	0.506 650 593 (+01)	0.117 267 202 (+02)	0.301 115 821 (+01)
$C_1$	-0.165 275 984 (+01)	-0.147 204 815 (+02)	-0.684 840 626 (+01)
$C_2$	0.427 583 652 (+01)	0.302 768 326 (+02)	0.105 628 420 (+03)
$C_3$	-0.646 107 316 (+01)	-0.133 021 459 (+03)	-0.381 258 218 (+03)
$C_4$	0.377 692 503 (+00)	0.399 403 657 (+03)	0.310 095 395 (-06)
$C_5$	0.187 388 172 (+03)	0.483 258 501 (+03)	0.654 336 647 (+03)
$C_6$	0.503 160 322 (+03)	0.488 180 734 (+03)	0.687 133 252 (+05)
Rms/a.u.	1.705 (-04)	1.479 (-04)	9.213 (-04)
max. err. /a.u.	3.876 (-03)	4.572 (-03)	3.576 (-03)

注: 各参数均以原子单位给出, 括号中为指数。

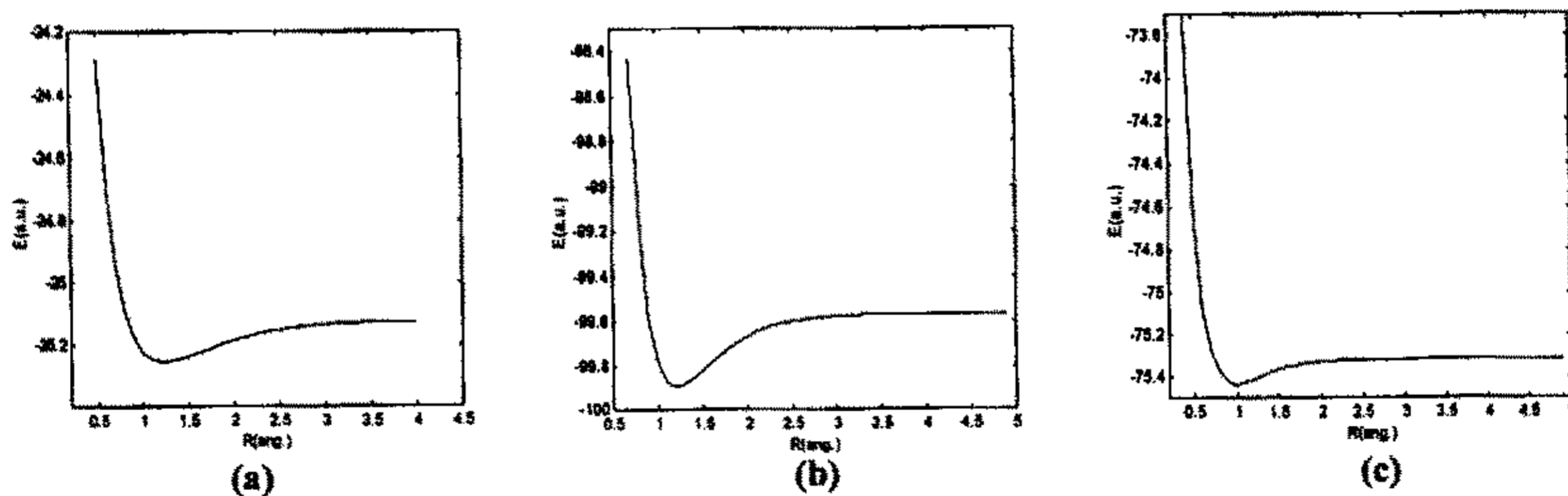


图 4.1 BO (a)、BH (b)和 OH (c)的势能曲线拟合

Fig. 4.1 Fitted curves of BO (a), BH(b) and OH (c)

表 4.3 二原子体系计算和实验光谱常数的比较

Table 4.3 Comparison between fitted parameters and experimental values

		$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$
BH	fit.	0.1233	3.52	2374.32	49.11	12.010	0.416
	exp. <sup>a</sup>	0.1232	3.46	2368.00	49.39	12.021	0.412
BO	fit.	0.1213	8.91	1831.81	11.26	1.7564	0.01676
	exp. <sup>a</sup>	0.1205	9.10	1885.44	11.77	1.7803	0.01648
OH	fit.	0.9960	4.389	3731.54	86.34	17.92	0.6992
	exp. <sup>a</sup>	0.9699	4.392	3737.76	84.88	18.91	0.7242

a) Ref. 32

可以看出，二体势的拟合精度很高，所计算的光谱数据与实验光谱数据吻合得很好。利用 Extended Rydberg (ER) 函数对三个二体项作了拟合。拟合结果列于表 4.4。

表 4.4 ER 拟合和 AP 拟合结果的比较

Table 4.4 Comparison of between fitted results using ER and that using AP

		$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	rms /a.u.	max. err. /a.u.
	fit (ER)	2365.39	47.37	4.14	12.009	3.805 (-04)	4.846 (-03)
BH	fit (AP)	2374.32	49.11	0.416	12.010	1.705 (-04)	3.876 (-03)
	exp. <sup>a</sup>	2368.00	49.39	0.412	12.021		
	fit (ER)	1857.32	10.68	0.01552	1.7561	2.415 (-04)	7.054 (-03)
BO	fit (AP)	1831.81	11.26	0.01676	1.7564	1.479 (-04)	4.572 (-03)
	exp. <sup>a</sup>	1885.44	11.77	0.01648	1.7803		
	fit (ER)	3591.73	95.26	0.7077	17.82	1.017 (-03)	3.991 (-03)
OH	fit (AP)	3731.54	86.34	0.6992	17.92	9.213 (-04)	3.576 (-03)
	exp. <sup>a</sup>	3737.76	84.88	0.7242	18.91		

a) Ref. 32

b) 各参数均以原子单位给出，括号中为指数。

可以看出，同 AP 拟合结果比较，ER 拟合结果较差，rms 误差较大；同实验值比较，ER 拟合的光谱常数偏差也比较大。这可能是因为 ER 函数中可调节的参数个数较少的缘故所致。



## §4.3 三体势能面

### 4.3.1 HBO $^1A'$ 、 $^3A'$ 和 $^3A''$ 的势能剖面

本文的势能面是势能面上的沿着角 $\angle\text{H-B-O}$ 变化的能量最小路径, 也称势能剖面。即势能面上的点是在给定一个角度下对  $R_{\text{BO}}$  和  $R_{\text{BH}}$  两个键长优化而得到的最小能量点。优化方案运用 SIMPLEX 程序完成。一个优化点大概需要三十个计算点, 一个势能面包括 80 多个点, 即一个势能面需要计算 2400 多个点。

#### I) HBO ( $^1A'$ )的势能面

在参考态空间 CAS (8, 8)中, (4-9)  $a'$  和 (1-2)  $a''$  作为活性轨道, 实际上这些活性轨道的组成在不同的构型下不尽相同。三个电子态的稳定构型及其能量列于表 4.5。三个剖面在图 4.4 中给出。

表 4.5 HBO 势能面的优化结构及其相对能量<sup>a</sup>

Table 4.5 The optimized structures and relative energies on PESs of HBO<sup>a</sup>

	$^1A'$	$^3A'$	$^3A''$
Global minimum (HBO)	$R(\text{BO}) = 1.2093 \text{ \AA}$ , $R(\text{BH}) = 1.1590 \text{ \AA}$ , $\text{Ang}(\text{H-B-O}) = 180.0^\circ$ $E = 0.0 \text{ eV}$	$R(\text{BO}) = 1.3475 \text{ \AA}$ , $R(\text{BH}) = 1.2124 \text{ \AA}$ , $\text{Ang}(\text{H-B-O}) = 109.1^\circ$ $E = 4.801 \text{ eV}$	$R(\text{BO}) = 1.3406 \text{ \AA}$ , $R(\text{BH}) = 2.0443 \text{ \AA}$ , $\text{Ang}(\text{H-B-O}) = 22.3^\circ$ $E = 5.417 \text{ eV}$
Local minimum (HOB)	$R(\text{BO}) = 1.2946 \text{ \AA}$ , $R(\text{BH}) = 1.9963 \text{ \AA}$ , $\text{Ang}(\text{H-B-O}) = 23.5^\circ$ $E = 2.362 \text{ eV}$	$R(\text{BO}) = 1.3409 \text{ \AA}$ , $R(\text{BH}) = 1.9340 \text{ \AA}$ , $\text{Ang}(\text{H-B-O}) = 27.3^\circ$ $E = 4.888 \text{ eV}$	$R(\text{BO}) = 1.3914 \text{ \AA}$ , $R(\text{BH}) = 1.1797 \text{ \AA}$ , $\text{Ang}(\text{H-B-O}) = 120.1^\circ$ $E = 5.458 \text{ eV}$
Transition state	$R(\text{BO}) = 1.2563 \text{ \AA}$ , $R(\text{BH}) = 1.2796 \text{ \AA}$ , $\text{Ang}(\text{H-B-O}) = 65.9^\circ$ $E = 3.588 \text{ eV}$	$R(\text{BO}) = 1.3379 \text{ \AA}$ , $R(\text{BH}) = 1.3227 \text{ \AA}$ , $\text{Ang}(\text{H-B-O}) = 53.9^\circ$ $E = 6.073 \text{ eV}$	$R(\text{BO}) = 1.3223 \text{ \AA}$ , $R(\text{BH}) = 1.2971 \text{ \AA}$ , $\text{Ang}(\text{H-B-O}) = 66.7^\circ$ $E = 7.190 \text{ eV}$
Exp.	$R(\text{BO}) = 1.2007 \text{ \AA}$ , $R(\text{BH}) = 1.1667 \text{ \AA}$ , $\text{Ang}(\text{H-B-O}) = 180.0^\circ$		

<sup>a</sup> Energies relative to -100.546998 hartree.

表 4.6 基态<sup>1</sup>A'的最小能量路径Table 4.6 The minimum energy path of the ground state <sup>1</sup>A'

$\angle\text{HBO}$ (degree)	$R_{\text{BO}}$ (Å)	$R_{\text{BH}}$ (Å)	$E$ (a.u.)
0.00	1.2680	2.2173	-100.458585
10.0	1.2759	2.1820	-100.458633
20.0	1.2900	2.0606	-100.459898
23.5 <sup>a</sup>	1.2946	1.9963	-100.460169
30.0	1.2979	1.8523	-100.458709
40.0	1.2847	1.6068	-100.447902
50.0	1.2733	1.4033	-100.430414
60.0	1.2332	1.3183	-100.416936
65.9 <sup>b</sup>	1.2563	1.2796	-100.415158
70.0	1.2547	1.2562	-100.418767
80.0	1.2501	1.2261	-100.433425
90.0	1.2473	1.2028	-100.450773
100.0	1.2409	1.1912	-100.468113
110.0	1.1916	1.1818	-100.486630
120.0	1.2287	1.1728	-100.499805
130.0	1.2211	1.1698	-100.513213
140.0	1.2168	1.1666	-100.524379
150.0	1.2134	1.1623	-100.533378
160.0	1.2082	1.1599	-100.540035
170.0	1.2079	1.1610	-100.545026
180.0 <sup>c</sup>	1.2093	1.1590	-100.546998

<sup>a</sup>BOH local minimum. <sup>b</sup>Transition state. <sup>c</sup>HBO global minimum.

由图 4.4 中<sup>1</sup>A'的势能面明显看出, 直线型 HBO 是全局最小值; 另一个角度为 23.5 的异构体 HOB 比直线型 HOB 略低 0.043 eV 或 4.16 kJ/mol, 为次最小点; 势能面在 0° 到 23.5 °之间比较平缓 (能量变化不大); 两最小点之间的能量差是 2.36 eV 或

227.9kJ/mol, 比之前文献的结果高出了 1.987 eV 或 197.9 kJ/mol<sup>3</sup>; 两点之间的过渡态能量比直线型 HBO 高 3.59 eV (346.25 kJ/mol), 比弯曲型 HOB 高 1.22 eV (118.18 kJ/mol), 其中后者比文献报道的数值小, 这更说明了两异构体之间热转化的可能性。

表 4.6 显示出, 键长  $R_{BO}$  随着  $\angle H-B-O$  的增大而加长。例如,  $R_{BO}$  在弯曲型 BOH 中等于 1.2946 Å 而在直线型 HBO 中为 1.2093 Å。根据 Pauling's 对硼、氧的共价键键长原理<sup>26</sup> 知, 前者为双重键, 后者为三重键, 这恰好证明了直线型 HBO 比弯曲型 BOH 稳定。B-H 键长随着  $\angle H-B-O$  增加大幅度地减少, 从 0° 时的 2.2173 Å 减少到 180° 时的 1.1590 Å, 这表明 BOH 是直线型 HBO 中的氢原子从 B 原子转移到 O 原子而形成的。

## II) 激发态 $^3A'$ 的势能面

对于激发态  $^3A'$ , 采用了同样大小的参考态空间 CAS (8, 8)。但发现对于  $^3A'$  势能面上的某些点, 两个组态  $(4a')^2 (5a')^2 (1a')^2 (6a')^1 (7a')^1$  和  $(4a')^2 (5a')^1 (1a')^2 (6a')^2 (7a')^1$  皆具有相当大的权重。例如, 在  $\angle H-B-O=53.9^\circ$  时, 这两个组态的权重分别是 0.9446 和 0.2192, 而在  $\angle H-B-O=180.0^\circ$  时两者的权重分别变为 0.5708 和 0.6996。这样, 对激发态  $^3A'$  势能面的描述就需要考虑多参考态计算方法。 $^3A'$  势能面上的一些点的构型和能量列于表 4.7。

$^3A'$  的势能面在图 4.2 中给出。 $^3A'$  势能面也显示出了同样的现象: 两个最小点和一个过渡态。 $\angle H-B-O$  为  $109.1^\circ$  时的弯曲型 HBO 是全局最小点。局部最小点是在  $\angle H-B-O$  等于  $27.3^\circ$  的弯曲型 BOH。不同于  $^1A'$  势能面上的两个最小点的能量悬殊,  $^3A'$  的势能面上的两个最小点的能量是非常相似 (微小的差异 0.087 eV (8.35 kJ/mol))。此外, 与  $^1A'$  从弯曲型 BOH 到直线型 BOH 之间的平缓势能面相反, 这儿有一个高度为 0.802 eV (77.34 kJ/mol) 的上坡。过渡态的构型是  $\angle H-B-O=53.9^\circ$ ,  $R_{BO}=1.3379$  Å,  $R_{BH}=1.3227$  Å; 其能量与全局最小点和局部最小点的能量差值分别是 1.27 eV (122.76 kJ/mol) 和 1.18 eV (114.41 kJ/mol)。比较  $^1A'$  与  $^3A'$  的势能面的 BOH  $\rightarrow$  HBO 转化的势垒, 后者更小, 表明在  $^3A'$  势能面上两者的转化较容易些。

表 4.7 激发态<sup>3</sup>A'的最小能量路径

Table 4.7 The minimum energy path of the excited state <sup>3</sup>A'

$\angle$ HBO (degree)	$R_{BO}$ (Å)	$R_{BH}$ (Å)	$E$ (a.u.)
0.00	1.3079	2.2448	-100.337923
10.0	1.3130	2.2060	-100.345500
20.0	1.3283	2.0807	-100.361277
27.3 <sup>a</sup>	1.3409	1.9340	-100.367382
30.0	1.3408	1.8669	-100.366617
40.0	1.3327	1.6033	-100.347923
50.0	1.3354	1.3743	-100.325585
60.0	1.3354	1.2888	-100.327473
53.9 <sup>b</sup>	1.3379	1.3227	-100.323806
70.0	1.3159	1.2884	-100.341869
80.0	1.3103	1.2861	-100.354332
90.0	1.3222	1.2821	-100.363604
100.0	1.3422	1.2312	-100.369109
109.1 <sup>c</sup>	1.3475	1.2124	-100.370561
110.0	1.3497	1.2090	-100.370535
120.0	1.3635	1.2008	-100.368424
130.0	1.3661	1.1831	-100.358656
140.0	1.3738	1.1787	-100.350408
150.0	1.3809	1.1734	-100.341735
160.0	1.3838	1.1683	-100.330789
170.0	1.3898	1.1497	-100.321067
180.0	1.3885	1.1495	-100.317448

<sup>a</sup>BOH local minimum. <sup>b</sup>Transition state. <sup>c</sup>HBO global minimum

在局部最小点处, BOH 从 <sup>1</sup>A' 到 <sup>3</sup>A' 的激发能是 2.60 eV (59.89kcal/mol); 在直线型 BOH 处 其激发能是 3.28eV (75.72kcal/mol). 如果用适当的能量把 <sup>1</sup>A' BOH ( $\angle$ H-B-O

在  $0^\circ - 23.5^\circ$  之间) 激发到  $^3A'$  电子态, 并且在此范围 ( $\angle\text{H-B-O}$  在  $0^\circ - 23.5^\circ$  之间) 的  $^3A'$  势能面是一个下坡过程, BOH 容易转化到  $^3A'$  势能面的局部最小点。此分析可知, BOH 从  $^1A'$  到  $^3A'$  的激发过程是可能发生的。与文献 3 报道的结果比较知, 采用单参考态计算方法或多参考态计算方法对  $^3A'$  势能面特性无影响, 所以通过激发态  $^3A'$  的从 HOB 到 HBO 的转化路径的分析是类似的, 并且用后一种计算方法得出的结果加强了前者方法的分析结果。数据比较: 文献 3 中,  $^1A'$  势能面的局部最小点的能垒和直线型 HOB ( $^1A' \rightarrow ^3A'$ ) 的垂直激发能分别是 1.223 eV 和 3.71 eV, 而本文的计算结果分别是 1.186 eV 和 3.283 eV。

### III) 激发态 $^3A''$ 的势能面

激发态  $^3A''$  势能面上一些点的构型和能量列于表 4.8。与  $^1A'$  和  $^3A'$  不同的是  $(4-8)a'$  和  $(1-3)a''$  作为活性轨道。此时我们发现了一件比较有趣的事情, 体系的主组态组成随着  $\angle\text{H-B-O}$  的改变而有很大的不同。例如, 当  $\angle\text{H-B-O}$  在  $0^\circ - 12^\circ$ 、 $141^\circ - 180^\circ$  和  $81^\circ - 140^\circ$  之间, 单组态  $(1-5a')^2 (1a'')^2 (6a')^1 (2a'')^1$  或  $(1-6a')^2 (1a'')^1 (7a')^1$  在 CASSCF 函数中贡献极大 (权重高于 0.97), 而在其它角度范围内没有哪一个单组态是主要的。例如, 在过渡态 ( $\angle\text{H-B-O} = 66.7^\circ$ ) 附近, 下列四个组态

$$(1-5a')^2 [(6a')^2 + (2a'')^2] (1a'')^1 (7a')^1$$

$$(1-5a')^2 [(1a'')^2 + (2a'')^2] (6a')^1 (1a'')^1$$

的权重均大于 0.11。这样, 对激发态  $^3A''$  的势能面的描述必须是多参考态计算方法, 否则不可能得到正确的结果。

表 4.8 激发态<sup>3</sup>A'的最小能量路径

Table 4.8 The minimum energy path of the excited state <sup>3</sup>A'

$\angle$ HBO (degree)	$R_{BO}$ (Å)	$R_{BH}$ (Å)	$E$ (a.u.)
0.00	1.3009	2.2437	-100.343399
10.0	1.3131	2.2095	-100.345774
20.0	1.3252	2.0720	-100.347711
22.3 <sup>a</sup>	1.3406	2.0443	-100.347946
30.0	1.3666	1.8737	-100.345258
40.0	1.3534	1.6080	-100.332138
50.0	1.3349	1.4358	-100.304660
60.0	1.3206	1.3414	-100.285520
66.7 <sup>b</sup>	1.3223	1.2971	-100.282788
70.0	1.3335	1.2730	-100.284292
80.0	1.4941	1.2199	-100.303172
90.0	1.4610	1.2125	-100.321997
100.0	1.4335	1.2015	-100.335583
110.0	1.4152	1.2043	-100.343530
120.0	1.3889	1.1889	-100.346281
120.1 <sup>c</sup>	1.3914	1.1797	-100.346409
130.0	1.3392	1.1142	-100.338966
140.0	1.3351	1.0737	-100.328462
150.0	1.4023	1.1363	-100.320380
160.0	1.4051	1.1329	-100.311911
170.0	1.4049	1.1369	-100.305531
180.0	1.4046	1.1564	-100.299664

<sup>a</sup>BOH local minimum. <sup>b</sup>Transition state. <sup>c</sup>HBO global minimum

与<sup>3</sup>A'和<sup>1</sup>A'相反,在<sup>3</sup>A'势能面上,弯曲型BOH是局部最小点,而弯曲型HBO是全局最小点。后者的能量比前者的能量仅高0.043 eV (4.16kJ/mol)。与<sup>1</sup>A'势

能面性质相同,  ${}^3A'$  势能面也有一个平坦区域 ( $\angle \text{H-B-O} = 0^\circ - 30^\circ$ )。直线型 HOB  ${}^3A''$  的能量甚至低于相应的  ${}^3A'$  构型的能量, 这表明直线型 HOB 从  ${}^1A'$  到  ${}^3A'$  的激发能低于从  ${}^1A'$  到  ${}^3A''$  的激发能, 前者更容易发生。但在  ${}^3A''$  势能面上出现了一个较高的能垒 1.77 eV, 不利于两个最小点之间的转化。即通过激发态  ${}^3A''$  完成从弯曲型 HOB  ${}^1A'$  到直线型 HBO  ${}^1A'$  的转化显然是不容易的。

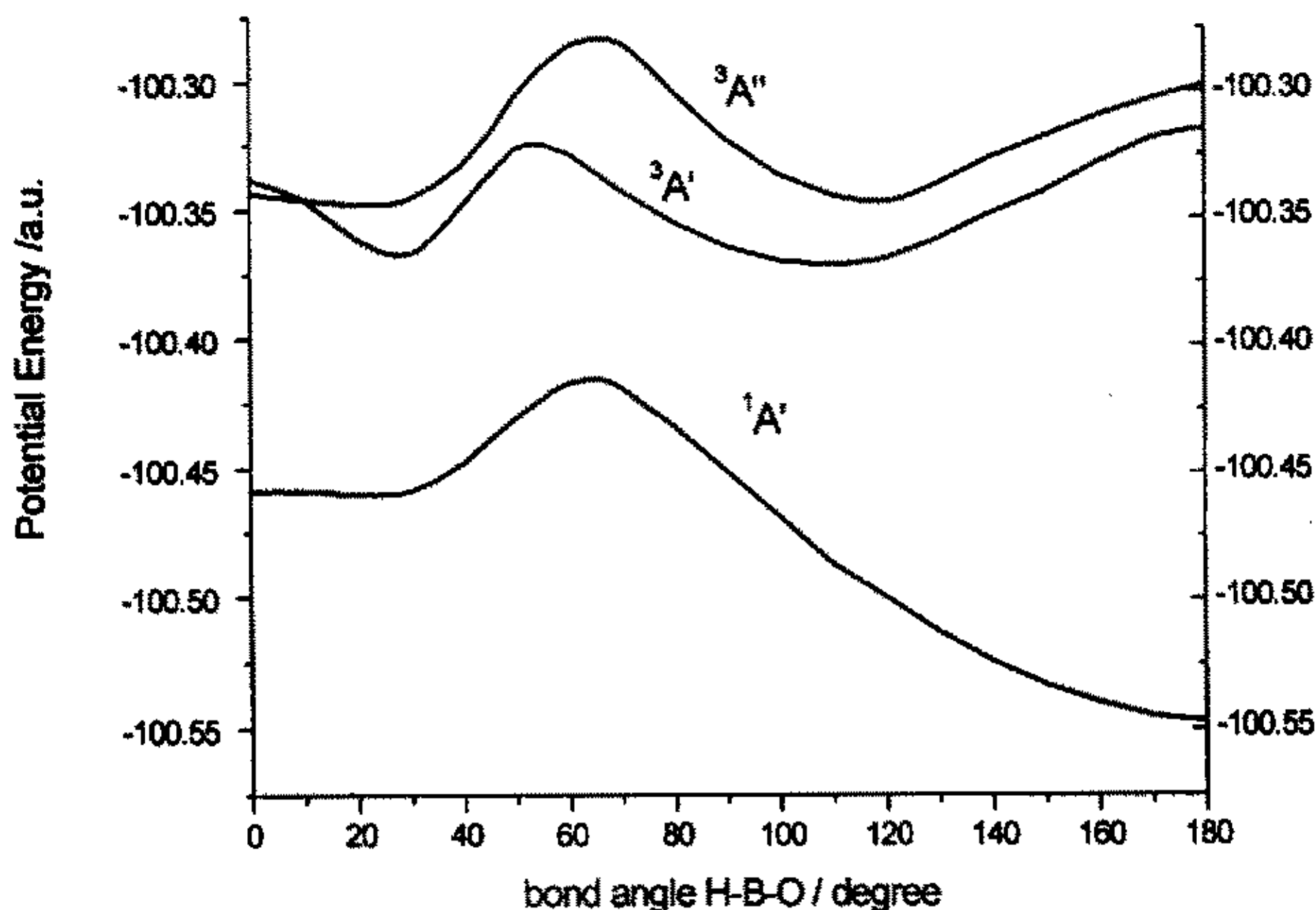


图 4.2 HBO-BOH 势能剖面

Fig. 4.2 HBO-BOH potential energy profiles

#### IV) 圆锥相交

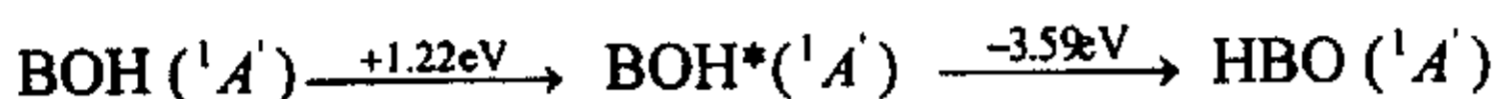
由图 4.2 可知, 在激发态势能面  ${}^3A'$  和  ${}^3A''$  之间有一个相交 ( $\angle \text{HBO} = 10.0^\circ$ 、 $R_{\text{BO}} = 1.313 \text{ \AA}$  和  $R_{\text{BH}} = 2.206-2.209 \text{ \AA}$ )。这个相交是多重度相同的对称允许相交, 但可通过非对称伸缩振动联系起来, 交点将转化为一个圆锥相交<sup>27</sup>。这样将使两个态之间发生转化, 使整个  ${}^3A'$  势能面低于  ${}^3A''$  势能面, 便利了从基态到激发态  ${}^3A'$  的光转化, 即有利于通过激发态  ${}^3A'$  完成从弯曲型 HOB  ${}^1A'$  到直线型 HBO  ${}^1A'$  的转化, 达到 HOB

储存能量之后释放能量的目的。关于圆锥相交及其影响的更详细讨论需要考虑到突破 Born-Oppenheimer 近似<sup>28</sup>，有待于进一步的研究和探讨。

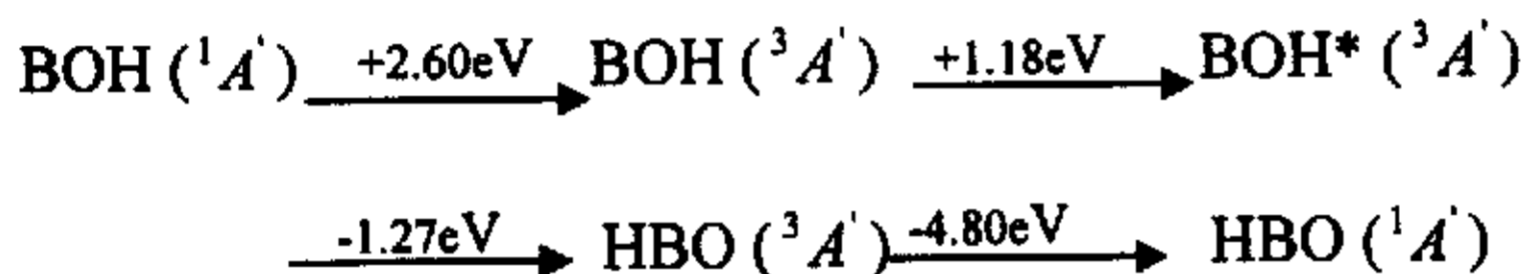
## V) 结论

本文分别确定了 HBO 分子的基态<sup>1A'</sup>、第一激发态<sup>3A'</sup> 和第二激发态<sup>3A''</sup> 的势能面。三个势能面具有相同的特征，均有两个最小点和一个过渡态。如果不考虑圆锥相交，从亚稳态 BOH(<sup>1A'</sup>) 到稳定态 HBO(<sup>1A'</sup>) 之间的转化过程可能为：

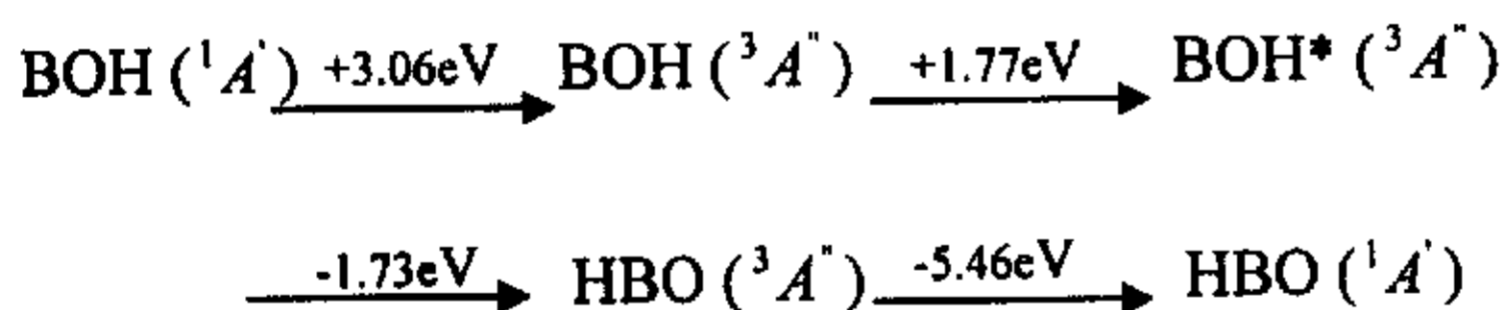
(1) 基态势能面上的热转化，



(2) 经过激发态<sup>3A'</sup> 势能面的光转化，



(3) 经由激发态<sup>3A''</sup> 势能面的光转化，



这些转化过程表明，亚稳态 BOH 可以用于储存能量，之后释放出大量的能量。但是，应该指出的是途经 (2) 和 (3) 都包括单重态和三重态之间的转化，而此转化是自旋禁阻的，因此 HBO ↔ HOB 之间的转化需要进一步的实验研究。

### 4.3.2 HBO (<sup>1A'</sup>) 的全局势能面

在完成了各二体的拟合后，我们将数据点从头算的能量扣掉相应的单体、二体的能量，便可得到纯三体对能量的贡献，然后再对纯三体项进行拟合。我们对 HBO 单重态



计算点在反应入口、出口及各中间体、过渡态附近稠密选点，其它区域选点可以适当稀疏一些，最终选区 1120 个数据点进行了拟合。

对三体项的拟合式 (4.1)，我们取其中的  $M=5$ ，共包含 3 个非线性参数和 40 个独立的线性参数。到目前为止，我们的拟合还没有收敛，拟合工作还在继续中。

## 参考文献

- 1 R. A. Yetter, H. R. Rabitz, F. L. Dryer, R. C. Brown, and C. E. Kolb, *Combust. Flame* 83, 43 (1991).
- 2 R. C. Brown, C. E. Kolb, R. A. Yetter, F. L. Dryer, and H. R. Rabitz, *Particulate Boron Combustion Modeling and Sensitivity Analysis, Report of the Boron Combustion and Ingredient Chemistry workshop, State College, PA, June 6-7, 1995.*
- 3 J. L. Gole and H. H. Michels, *J. Chem. Phys.* 103, 7844 (1995).
- 4 E. R. Lory and R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6301 (1971).
- 5 Y. Kawashima, K. Kawaguchi, and E. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* 131, 205 (1986).
- 6 Y. Kawashima, Y. Endo, K. Kawaguchi, and E. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* 135, 441 (1987).
- 7 Y. Kawashima, Y. Endo, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* 133, 116 (1989).
- 8 Y. Kawaguchi, G. Vacek, B. J. Deleeuw, C. A. Richards, and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* 101, 3006 (1994).
- 9 C. Thompson and B. J. Wishart, *Theor. Chim. Acta* 35, 267 (1974).
- 10 J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3402 (1975).
- 11 N. L. Summers and J. Tyrrell, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3960 (1977)
- 12 P. Botschwina, *Chem. Phys.* 28, 231 (1978).
- 13 J. Tyrrell, *J. Phys. Chem.* 83, 2906 (1979).
- 14 T. S. Zyubina, A. S. Zyubin, A. A. Gorbik, and O. P. Charkin, *Zh. Neorg. Khim.* 30, 2739 (1985).
- 15 K. A. Peterson and R. C. Woods, *J. Chem. Phys.* 90, 7239 (1989).
- 16 M. Page, *J. Phys. Chem.* 93, 3639 (1989).
- 17 J. A. Harrison and R. G. A. R. Maclagan, *Chem. Phys. Lett.* 155, 419 (1989).
- 18 E. R. Talaty, Y. Huang, and M. E. Zandler, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 779 (1991).
- 19 C. A. Richards, Jr., G. Vacek, B. J. Deleeuw, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 102, 1280 (1995).
- 20 T. K. Ha and J. Makarewicz, *Chem. Phys. Lett.* 299, 637 (1999).
- 21 Yubin. Wang, Zhenting. Gan, Kehe. Su, and Zhenyi. Wen, *Science in China* 43(6) 567 (2000).
- 22 I. Shavitt, *Chem. Phys. Lett.*, 192, 135 (1992).
- 23 Yubin Wang, Gaohong Zhai, Bing Suo, Zhengting Gan, Zhenyi Wen, *Chem. Phys. Lett.*, 375 (2003) 134.
- 24 M. Dupuis, A. Marquez, and E.R. Davidson, "HONDO 99", 1999, based on HONDO 95.3, M. Dupuis, A. Marquez, and E.R. Davidson, Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE), Indiana University, Bloomington, In 47405.
- 25 Meld is a package of ab initio programs written by E.R. Davidson and D. Feller, with contributions from R. Daasch, S. Langhoff, S. Elbert, R. Martin, D. Rawlings, L. MsMurchie, R. Cave, P. Phillips, S. Day, K. Iberle, L. Nitzsche, L. Stenkamp, G. Frey, C. Jaackels, J. White, and S.C. Racine.

- 26 L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed (Cornell University, Ithaca, NY, 1960).
- 27 G. Herzberg, H. C. Longuet-Higgins, *Discuss. Faraday Soc.* 35, 77 (1963).
- 28 *Chemical Physics*, 259, No. 2/3 (2000).
- 29 A. Aguado and M. Paniagua. A new functional form to obtain analytical potentials of triatomic molecules. *J. Chem. Phys.* . 1992, 96(2): 1265.
- 30 R. Rydberg. *Z. Phys.*, 1931, 73: 376
- 31 J.N. Murrell and K.S. Sorbie. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1974, 70: 1552.
- 32 K.P.Huber and G.Herzberg. *Constants of Diatomic Molecules*. 1979, Van Nostrand, New York

## 第五章 HBO↔HOB 反应速率常数的计算

### § 5.1 计算方法

采用 B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 计算了 HBO↔HOB 转化的最小能量路径 (IRC)。工作由 GAUSSIAN 03<sup>[1]</sup>完成。

我们借助于 POLYRATE 程序<sup>[2]</sup>来进行化学反应动力学计算。Polyrate 程序可用来分析化学反应的反应物、产物和过渡态, 计算变分过渡态理论 (VTST) 的速率常数以及多维半经典隧道几率。可通过直角坐标或曲线坐标对振动的谐近似进行广义过渡态理论计算, 也可包括一定的非谐性特点。使用正则变分理论 (CVT)、改进的正则变分理论 (ICVT)、或者微正则变分理论 ( $\mu VT$ ) 可进行 VTST 计算。也可以应用传统过渡态理论进行计算。对热反应或者基态反应, 还可计算隧道效应的几率。

POLYRATE 程序计算速率常数有两种方法, 单水平方法和双水平方法。单水平计算和较低的双水平计算可基于输入的最小能量路径上所选择点的电子结构数据, 或者解析势能函数来完成。输入电子结构数据时, 需要最小能量路径上一系列点的梯度及其和反应物、产物、过渡态的构型、能量、力常数等数据来计算动力学。用势能面输入时, 必须提供一个子程序, 对给定的几何构型返回势能及其对坐标的一阶微分的数值, 这个子程序被一组 hooks 接口子程序调用而联入 POLYRATE。对不同的势能面, 需要准备不同的输入子程序, 所以每次都须重新编译。

本文由于 HBO 的全域势能面尚未完成, 只采用第一种方法——电子结构输入法对体系进行转化反应速率常数的计算。

### § 5.2 结果与讨论

取反应路径上 30 个点的电子结构数据, 进行了 HBO↔HOB 转化的速率常数的计算, 表 5.1 给出了分别用传统过渡态理论 (TST) 和正则过渡态理论 (CVT) 计算得到的七个温度下的转化反应速率常数,

表 5.1 HBO↔HOB转化反应的TST速率常数和CVT速率常数(sec<sup>-1</sup>)

Table 5.1 The rate constants of TST and CVT for HBO↔HOB(sec<sup>-1</sup>)

温度(K)	k <sub>TST</sub>	k <sub>CVT</sub>
298.00	1.851771E-39	9.258855E-40
398.00	5.147999E-26	2.574000E-26
498.00	5.854682E-18	2.927341E-18
598.00	1.358875E-12	6.794377E-13
698.00	9.183268E-09	4.591634E-09
798.00	4.026913E-06	2.013457E-06
1500.00	1.607128E+04	8.035641E+03

由于缺乏相应的实验数据，我们仅能对以上转化反应的速率常数从理论上给出结果。

### 参考文献

1. Gaussian 03 (Revision B.01), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
2. Polyrate is a computer program for the calculation of chemical reaction rates written by D.G. Truhlar, et al.

## 附录 本文采用的 MRPT2 方法的部分源程序

C  
C  
C 此子程序是求解二级微扰能量的微扰修正部分。此部分是通过  
C 迭代 Brillouin-Wigner (BW)或非迭代 Rayleigh-Schraedinger (RS) 两种方案得到

$$C \quad E_{BW}^{(0-2)} = E_0 + \sum_{\beta \in Q} \frac{|\langle \Psi_0 | V | \Phi_\beta \rangle|^2}{E - E_\beta} \quad E_{RS}^{(0-2)} = E_0 + \sum_{\beta \in Q} \frac{|\langle \Psi_0 | V | \Phi_\beta \rangle|^2}{E' - E_\beta}$$

C

```

subroutine calculat_deltE()
include "drt_h.for"
common/wybwei/JUPWEI(MAX_h0),IDR(MAX_INNORB,MAX_h0)
dimension hi0(max_vector)
equivalence (hi0(1),vector2(1))
data zero/0.d0/
  logic_perturb=.true.
  vector2(1:nci_dim)=0.d0

if(ndim_h0.lt.iseg_upwei(1)) call inner_space_loop_perturb()
  call vd_drt_ci_new()
  call dv_drt_ci_new()
  call tv_drt_ci_new()
  call sv_drt_ci_new()
  logic_perturb=.false.
C 完成二级能量修正累加 DE2
de2=0.d0
jsta=ndim_h0+1
do 20 j=jsta,nci_dim
  if(abs(hi0(j)).lt.0.0000001) then
    hi0(j)=0.D0
    goto 20
  endif
  hi0(j)=hi0(j)*hi0(j)
  ejmu=valh0-vector1(j)
  de2=de2+hi0(j)/ejmu
20 continue

```

```

k_max=0
cm_test=0.d0
write(ipq,*) VECTOR:
c=0.
do i=1,ndim_h0
  cm=abs(vcm0(i))
  if(cm.gt.cm_test) then
    cm_test=cm
    k_max=i
  endif
  if(cm.ge.cm_cri) then
    kf=irfno(i)
    write(ipq,'(6x,i8,f18.6,2x,50i1)') i,vcm0(i)
:      ,(idr(is,kf),is=1,nst)
    c=vcm0(i)**2+c
  endif
enddo
write(12,'(a44,f18.6)')the quadratic sum of the coeff. : listed is', c
write(*,'(a44,f18.6)')the quadratic sum of the coeff. : listed is', c
  k_max=irfno(k_max)
escf=vector1(k_max)
VALH=VALH0+DE2
VALH3=VALH0+DE2
write(12,'(a20,i2,2f16.8)') ' end of ptuga_',0,valh0, valh
write(*,'(a20,i2,2f16.8)') ' end of ptuga_',0,valh0, valh
do i=1,7
  DE2=ZERO
  do j=ndim_h0+1,nci_dim
    ejmu=valh-vector1(j)
    de2=de2+hi0(j)/ejmu
  enddo
  VALH=VALH0+DE2
  write(12,'(a20,i2,2f16.8)') ' end of ptuga_',i, valh0, valh
  write(*,'(a20,i2,2f16.8)') ' end of ptuga_',i, valh0, valh
enddo
Eci=VALH
E22=VALH3-VALH0

```

```

open(7,file='cienergy.out')
write(7,'(F13.8)') VALH
close(7)
open(11,file='vale1.out')
write(11,'(F13.8)') VALH0
close(11)
WRITE(12,'(1X,I3,A14,I8,A3,I8)') : 1,',';NO.OF STATE',Nci_dim,'==>',NDIM_H0
WRITE(12,'(A29,F13.8)') Escf:',ESCF
WRITE(12,'(A29,F13.8)') E0(V):',VALH0
WRITE(12,'(A29,F13.8)') E0+E1:',VALH0
WRITE(12,'(A29,F13.8,2x,A8,F14.8)') E0+E1+E2:',VALH,'E2:', : DE2
WRITE(12,'(A29,F13.8,2x,A9,F13.8)') E0+E1+E2!:',VALH3, 'E2!:',E22
WRITE(*,'(1X,I3,A14,I8,A3,I8)') : 1,',';NO.OF STATE',Nci_dim,'==>',NDIM_H0
WRITE(*,'(A29,F13.8)') Escf:',ESCF
WRITE(*,'(A29,F13.8)') E0(V):',VALH0
WRITE(*,'(A29,F13.8)') E0+E1:',VALH0
WRITE(*,'(A29,F13.8)') E0+E1+E2:',VALH
WRITE(*,'(A29,F13.8)') E0+E1+E2!:',VALH3

```



## 发表论文

1. 彭谦, 翟高红, 王育彬, 文振翼, Be 和 B 的几个小分子及其离子的电子结构, 化学学报, 2003, Vol. 61(9), 1375-1381
2. Q. Peng, Y.B. Wang, B. Suo, Q. Z. Shi, Z.Y. Wen, On the interconversion pathway of  $\text{HBO} \leftrightarrow \text{BOH}$ . *J. Chem. Phys.* 2004, Vol. 121 (2).
3. 韩慧仙, 彭谦, 文振翼, 王育彬,  $\text{S}_2\text{O}$  分子的局域势能面和振动光谱的解析, 物理学报, 2005, Vol. 54(1). (in press)
4. 韩慧仙, 彭谦, 文振翼, 王育彬,  $\text{S}_2\text{O}$  分子的激发态的振动光谱的 Ab initio 研究, 西北大学学报. (已接收)

## 致 谢

在即将毕业之际，我首先感谢给予我指导的文振翼教授和王育彬教授，他们带我迈出了科研教学的第一步。他们渊博的知识、严谨的作风、实事求是的态度和高尚的情操将永远激励、鞭策我。同时，我还要感谢史启楨教授对我学业上的鼓励，生活上的关怀。在此，谨表示崇高的敬意和衷心的感谢。

在我研究生学习期间，还得到了西北大学化学系物理无机重点实验室和西北大学现代物理所的所有老师的支持、帮助与鼓励，特表示深深的谢意。

同时，感谢翟高红老师、索兵兵同学、韩慧仙同学、石婷同学、朱海燕同学、李安阳同学，感谢他们在学习和生活中给我的帮助和快乐。感谢同年级同学对我的关心和爱护。

此外，谨向所有在我求学期间给予我帮助和关怀的老师、同学和朋友致以最真诚的谢意！

最后，我要特别感谢我的家人和朋友，是他们在我最困难的时候给予我无私的关爱和照顾，使我能全身心地学习和工作。

彭谦

2004, 5