

Analytical Potential Energy Functions and Dissociation Limits for Excited States of He₂ Molecule*

Yunguang Zhang

School of Science, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an
Email: zhangyunguang2008@yahoo.cn

Received: May 20th, 2012; revised: Jun. 15th, 2012; accepted: Jun. 23rd, 2012

Abstract: The equilibrium geometries of excited states $A^1\Sigma_u^+$ and $a^3\Sigma_u^+$ of He₂ are calculated using SAC/SAC-CI (Symmetry Adapted Cluster/Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction) method with the basis sets CC-PVTZ, CC-PVQZ and 6-311++g**. The potential energy curves for the excited states $A^1\Sigma_u^+$, $c^1\Sigma_g^+$, $a^3\Sigma_u^+$ and $c^3\Sigma_g^+$ of He₂ molecule are computed by using the basis set 6-311++g**. The analytical potential energy functions of these states are fitted with Murrell-Sorbie function from our calculation results. The spectroscopic constants B_e , α_e , ω_e and $\omega_e\chi_e$ of these states are calculated through the relationship between spectroscopic data and analytical energy function, which are in well agreement with the experimental data. In addition, the corresponding dissociation limits for all states are derived based on atomic and molecular reaction statics.

Keywords: Excited State; Potential Function; Spectroscopic Constant

He₂ 分子激发态的势能函数和离解极限研究*

张云光

西安邮电大学理学院, 西安
Email: zhangyunguang2008@yahoo.cn

收稿日期: 2012年5月20日; 修回日期: 2012年6月15日; 录用日期: 2012年6月23日

摘要: 利用 SAC/SAC-CI(Symmetry Adapted Cluster/Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction)方法, 选用 CC-PVTZ、CC-PVQZ 及 6-311++g**基组, 对 He₂ 分子的激发态 $A^1\Sigma_u^+$ 和 $a^3\Sigma_u^+$ 的平衡结构进行了优化计算; 利用 6-311++g**基组, SAC-CI 方法计算扫描了 He₂ 分子激发态 $A^1\Sigma_u^+$ 、 $c^1\Sigma_g^+$ 、 $a^3\Sigma_u^+$ 和 $c^3\Sigma_g^+$ 的势能曲线, 并通过拟合 Murrell-Sorbie 函数得到了这些激发态的势能函数, 接着利用力常数与光谱数据的关系计算出这四个激发态的光谱常数 B_e 、 α_e 、 ω_e 和 $\omega_e\chi_e$, 结果与实验数据符合的很好; 另外我们还从群论出发利用原子与分子反应静力学原理推导了所计算态的离解极限。

关键词: 激发态; 势能函数; 光谱常数

1. 引言

分子势能函数是研究原子分子碰撞和分子反应

动力学的基础^[1], 尤其激发态分子的势能函数研究一直是重要的研究课题, 它在辐射化学、激光化学等方面也有广泛的应用^[2,3]。而其中的双原子分子基态与低激发态的势能函数不仅可以完全描述分子本身的几何以及电子结构, 而且还可用来做为构造多原子分子

*资助信息: 西安邮电大学中青年教师科研基金项目(批准号: 0001294)资助的课题。

全空间势能函数的基础^[4-6]。

He 可用于深海潜水、超低温研究和核能系统的冷却剂等。He 原子团簇及其团簇离子的研究对天体物理, 星际化学等也有重要意义。而要研究这些团簇及其离子的性质, 首先需要对 He₂ 分子的结构与性质进行理论研究。由于 He₂ 的基态是排斥态, 所以对它的理论研究主要在于激发态, Buckingham and Dalgarno^[7] 最早的对它进行了研究, 主要分析了激发态势能曲线极大点产生的原因, 随后的一些从头计算也大都出于相同的目的^[8,9], 而较为准确的光谱常数计算结果被 Jan Wasilewski^[10] 给出, 但他只给出了 ω_e 和 $\omega_e x_e$, 没有画出势能曲线图, 也没有对其势能函数进行研究, 这显然是由于其势能曲线存在“hump”的原因。

本文首先对 SAC/SAC-CI 方法^[11] 做了介绍, 接着采用原子分子反应静力学原理^[12] 推导出了 He₂ 分子各激发态的合理离解极限。利用 SAC/SAC-CI 方法计算并比较了 6-311++g**、CC-PVTZ 和 CC-PVQZ、基组对 He₂ 分子的激发态 $A^1 \sum_u^+$ 和 $a^3 \sum_u^+$ 平衡结构的影响, 并使用优选出的 6-311++g** 基组, 用 SAC/SAC-CI 方法对 He₂ 分子的激发态 $A^1 \sum_u^+$ 、 $C^1 \sum_g^+$ 、 $a^3 \sum_u^+$ 和 $C^3 \sum_g^+$ 进行了单点能扫描计算, 利用双原子分子光谱常数计算方法得到了些态的势能函数和光谱常数。

2. 计算方法

本文的计算采用的 SAC/SAC-CI 方法是 Nakatsuji 等人提出的计算基态及激发态势能函数的一种方法^[11]。仍然是基于 Born-Opheimr 近似下, 求解体系电子运动部分的 Schrdinger 方程即可得分子的能级结构^[13-15]。其主要特点在于波函数的选取方法, 对于 SAC/SAC-CI 有两种形式: Ψ^{SAC} 和 Ψ^{SAC-CI} , 表达式如下:

$$|\Psi^{SAC}\rangle = \exp\left(\sum_{l=1}^M C_l S_l\right) |\Phi_0\rangle \quad (1)$$

$$|\Psi^{SAC-CI}\rangle = \exp\left(\sum_{k=0}^M d_k R_k\right) |\Psi^{SAC}\rangle \quad (2)$$

其中 Φ_0 为闭壳层行列式波函数; S_l 和 R_k 分别为 Ψ^{SAC} 和 Ψ^{SAC-CI} 的对称性匹配激发算符, 其中 R_k 为最高到六阶的连接激发算符; C_l 和 d_k 为变量系数^[11]。这两种波函数可计算分子的不同态, SAC 用来计算自旋单态(基态), SAC-CI 可用来计算自旋单态(激发

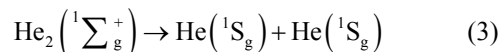
态)和自旋多重性为二到七的基态和激发态。另外在这两种形式的波函数中对激发做了一定的截断, 将单激发和双激发包含在波函数中(双激发项做为微扰项存在), 而截断了三重激发以上的行列式波函数。研究工作表明这种方法对中小分子的计算相当成功, 具体应用事例可参见文献^[16,17]。在本文的计算中使用了 Gaussian 03 软件, 上述 SAC/SAC-CI 方法是其中一个模块。计算中除方法选择外, 基函数的选择直接决定了计算可能到达最高精度, 一个优质的基组能对所研究对象的状态进行合理的预测。

3. 结果与讨论

3.1. He₂ 分子的离解极限分析

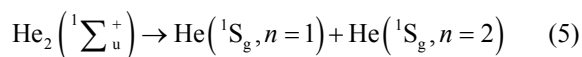
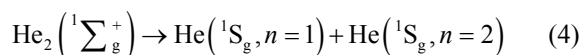
He₂ 分子离子为线性双原子分子离子, 属 $D_{\infty h}$ 群, 要获得基态和激发态的正确势能函数须要确定合理的离解极限。

He 原子的基态为 1S_g , 属 $SO(3)$ 群, 当两个 He 原子反应生成 He₂ 分子时, He 原子的对称性降低, $SO(3)$ 群的不可约表示分解为 $D_{\infty h}$ 群的不可约表示: $^1S_g \rightarrow ^1 \sum_g^+$, 根据原子分子反应静力学原理^[12], $He(^1S_g) + He(^1S_g)$ 的直积和约化为: $^1 \sum_g^+ \otimes ^1 \sum_g^+ \rightarrow ^1 \sum_g^+$, 容易看出结果中含有 He₂ 分子的 $^1 \sum_g^+$ 态, 即两个基态 He 原子的组合是可以得到 $^1 \sum_g^+$ 态的 He₂ 分子的。根据微观过程的可逆性原理^[18], 这一过程的逆过程, 即下述过程为其可能的离解极限之一:

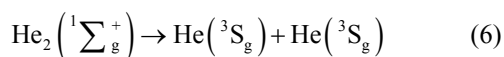


当一个 He 原子处于基态 $^1S_g (n=1)$, 另一个 He 原子处于激发态 $^1S_g (n=2)$ 时, 同样 $^1S_g (n=1)$ 和 $^1S_g (n=2)$ 可以分解为 $D_{\infty h}$ 群的不可约表示: $^1S_g (n=1) \rightarrow ^1 \sum_g^+$, $^1S_g (n=2) \rightarrow ^1 \sum_g^+$, 但不同的是根据文献^[12] 所提出的原子分子反应静力学原理: 若两个原子的核电核数相同但电子状态不同, 则会有激发能交换, 即 $He(^1S_g, n=1) + He(^1S_g, n=2)$ 的直积和约化为: $^1 \sum_g^+ \otimes ^1 \sum_g^+ \rightarrow ^1 \sum_u^+$ 。其中当核间距离较大时, 各种电子状态都成对出现, 如两个 $^1 \sum_u^+$, 且为简并的, 而当核间距逐渐变小时, 因微扰而消去简并, 两个 $^1 \sum_u^+$ 变为 $^1 \sum_g^+$ 和 $^1 \sum_u^+$, 所以由于等同原子激发能的交换, 分子的电子状态数目增加一倍。由上所述, 容易看出

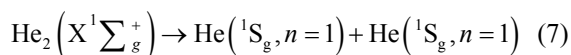
最后结果中含有 He₂ 分子的 $^1\Sigma_g^+$ 和 $^1\Sigma_u^+$ 态, 因此 He($^1S_g, n=1$) 和 He($^1S_g, n=2$) 的组合是可以得到 $^1\Sigma_g^+$ 和 $^1\Sigma_u^+$ 态的 He₂ 分子的。同样根据微观过程的可逆性原理, 其逆过程, 即下述过程为其可能的离解极限之一:



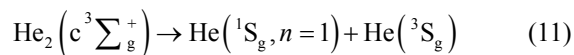
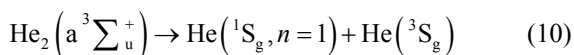
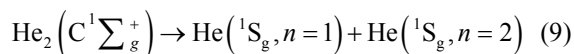
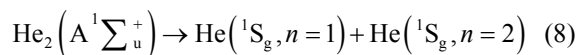
同理, 当两个 He 原子都处于激发态 3S_g 时, 由于 3S_g 可以分解为 $D_{\infty h}$ 群的 $^3\Sigma_g^+$, 组合 He(3S_g)+He(3S_g) 经直积和约化后: $^3\Sigma_g^+ \otimes ^3\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+ \oplus ^3\Sigma_g^+ \oplus ^5\Sigma_g^+$, 含有 $^1\Sigma_g^+$, 所以可能的离解极限为:



不过, 对于通道(4)和(6)由于所生成的两个 He 原子中含有激发态, 因此其离解能肯定高于生成原子都处于基态的通道(3)。所以, 根据原子分子反应静力学的最优能量过程原则^[12], 通道(3)较通道(4)和(5)为最优过程。综上所述, He₂ 分子基态 X $^1\Sigma_g^+$ 的合理离解极限为:



接着, 根据同一原则以及 He 原子的能级^[19]进一步分析, 可得到激发态 A $^1\Sigma_u^+$ 和 a $^3\Sigma_u^+$ 的合理离解极限, 其结果如下:



3.2. He₂ 分子的势能函数和光谱数据

就稳定的双原子分子及分子离子(只有一个极小点)而言, Murrell 和 Sorbie 提出的修改 Rydberg 势能函数^[18]: $V(R) = -D_e \left(1 + \sum_{K=1}^{\infty} a_K \rho^K\right) \exp(-\gamma\rho)$ 是最好的分析势能函数之一。但由于绝大多数稳定的双原子分子和离子的电子态、光谱通常只能给出 B_e 、 α_e 、 ω_e 、

$\omega_e \chi_e$ 和 D_o 五个常量, 所以我们通常采用五参量的 Murrell-Sorbie 势能函数^[18]形式, 即:

$$V(R) = -D_e \left(1 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3\right) \exp(-a_1 \rho) \quad (12)$$

其中 $\rho = R - R_e$, 离解能 D_e 可由 D_o 经零点能校正得到: $D_e = D_o + \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e \chi_e$

然后根据这两个函数来拟合所对应的势能函数, 利用力常数与拟合常数的关系计算出其二阶、三阶和四阶力常数^[18],

$$f_2 = D_e \left(a_1^2 - 2a_2\right) \quad (13)$$

$$f_3 = -6D_e \left(a_3 - a_1 a_2 + \frac{1}{3} a_1^3\right) \quad (14)$$

$$f_4 = D_e \left(3a_1^4 - 12a_1^2 a_2 + 24a_1 a_3\right) \quad (15)$$

再根据力常数与光谱数据(B_e 、 α_e 、 ω_e 和 $\omega_e \chi_e$) 的关系算出光谱数据^[18],

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 m c^2}} \quad (16)$$

$$\omega_e \chi_e = \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 151 + \left(\frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2}\right)^2 \right] \quad (17)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi c \mu R_e^2} \quad (18)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(\frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1\right) \quad (19)$$

对于含有驼峰^[10](hump)的势能曲线, 比如 He₂ 的激发态, 我们把(12)式中的“ D_e ”项用一个常量 A 来代替, 可较好的做为其势能函数, 从而较准确的计算出它们的力常数和光谱数据, 只是要把所用公式中的 D_e 换成 A 。

本文选用 SAC/SAC-CI, 分别选用 CC-PVTZ、CC-PVQZ 和 6-311g++g** 三个基组对 He₂ 分子的激发态 A $^1\Sigma_u^+$ 和 a $^3\Sigma_u^+$ 进行了几何优化计算, 所得结果如表 1 所示, 分析发现, 这三个基组对 He₂ 选用基组 6-311g++g** 所得平衡键长跟实验值^[20]的误差最小, 且势能值最低, 即最优基组为 6-311g++g**。所以下面我们选用基组 6-311g++g** 对 He₂ 的激发态 A $^1\Sigma_u^+$ 、C $^1\Sigma_g^+$ 、a $^3\Sigma_u^+$ 和 c $^3\Sigma_g^+$ 进行了单点能扫描计算。当得到单点势能值后, 用正规方程组将其拟

合为如下形式的势能函数:

$$V(R) = -A(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho) \quad (20)$$

拟合结果列于表 2 中。

图 1 表示出了这四个激发态的势能曲线。其中, 实线为拟合得到的结果, 圆圈线为单点能扫描结果。从图中可看出, 拟合曲线和扫描曲线符合的很好, 这说明拟合出的新函数的确正确表达了 He₂ 分子的四个激发态的势能函数。然后根据 1.2 节中所述的方法和公式计算出它们的光谱常数, 列于表 3 中。从表中可见计算值和实验值^[20]符合的很好。

从图 1 中可明显看出, 这四个激发态都存在一个驼峰(hump), 激发态 C¹Σ_g⁺ 和 c³Σ_g⁺ 尤其明显, 其原因在文献^[8]中已做了详细合理的解释。这也是以前的理论计算者们得不到合理的势能函数和光谱常数的主要原因。

另外我们知道对于一般的双原子分子势能曲线(不存在 hump), 我们可由公式:

$$D_e = E(\infty) - E(R_e) \quad (21)$$

得到离解能, 而对于存在“hump”的势能曲线, 我们可得到其活动能(activation energy) D_a, 所用公式为:

$$D_a = E(R_{\max}) - E(R_e) \quad (22)$$

式(22)中, R_{max} 和 R_e 分别为极大点核间距和平衡核间距, 例如对于激发态 A¹Σ_u⁺, 极大点处的核间距为 R_{max} = 2.34 Å, 平衡核间距为 R_e = 1.04 Å, 势能值分别为 E(R_{max}) = -4.9763a.u.、E(R_e) = -5.06891a.u., 则 D_a = -4.9763a.u. - 5.06891a.u. = 0.09261a.u. = 2.52 eV。所有态的结果都列于表 3 中。

从图 1 中还可知, 激发态 A¹Σ_u⁺ 和 C¹Σ_g⁺, 以

及 a³Σ_u⁺ 和 c³Σ_g⁺ 的势能曲线在离解极限处是趋于重合的, 这与离解通道(8)~(11)相吻合。

Table 1. Optimization calculation of excited state A¹Σ_u⁺, a³Σ_u⁺ of He₂ molecule

表 1. He₂ 分子的激发态 A¹Σ_u⁺ 和 a³Σ_u⁺ 的优化计算结果

Basis	A ¹ Σ _u ⁺		a ³ Σ _u ⁺	
	R _e /nm	E _{min} /a.u.	R _e /nm	E _{min} /a.u.
CC-PVTZ	0.08739	-4.7708	0.09274	-4.8398
CC-PVQZ	0.09234	-4.8833	0.09699	-4.9350
6-311++g**	0.10195	-5.0687	0.10361	-5.0910
Expt	0.10406		0.10457	

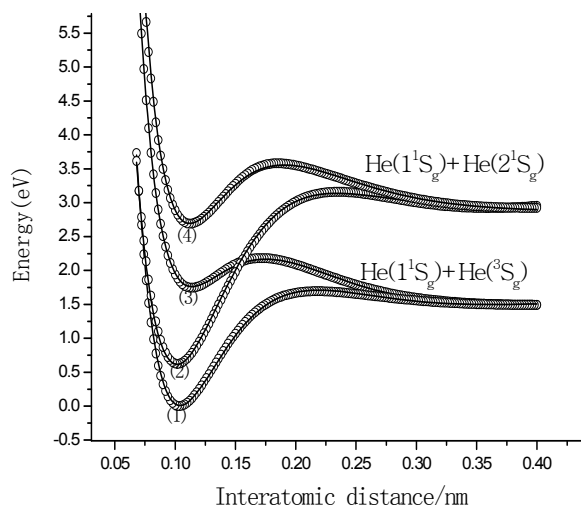


Figure 1. Potential energy curves of excited states A¹Σ_u⁺, C¹Σ_g⁺, a³Σ_u⁺ and c³Σ_g⁺ of He₂ molecule

图 1. He₂ 分子的激发态 A¹Σ_u⁺, C¹Σ_g⁺, a³Σ_u⁺ 和 c³Σ_g⁺ 的势能曲线

Table 2. Potential functions of excited states A¹Σ_u⁺, C¹Σ_g⁺, a³Σ_u⁺ and c³Σ_g⁺ of He₂ molecule

表 2. He₂ 分子的激发态 A¹Σ_u⁺, C¹Σ_g⁺, a³Σ_u⁺ 和 c³Σ_g⁺ 的势能函数

States	a ₁ /nm ⁻¹	a ₂ /nm ⁻²	a ₃ /nm ⁻³	A /eV	f ₂ /aJ · nm ⁻²	f ₃ /aJ · nm ⁻³	f ₄ /aJ · nm ⁻⁴
A ¹ Σ _u ⁺	15.846	-359.68	2086.61	2.66723	414.72	-23,365	883,089
C ¹ Σ _g ⁺	19.822	-2462.7	12,756	0.36616	312.01	-22,587	1,064,381
a ³ Σ _u ⁺	19.968	-608.59	2727.0	1.6033	415.10	-27,024	1,206,268
c ³ Σ _g ⁺	19.042	-65,847	376,070	0.0112	236.97	-17,574	823,252

Table 3. Spectroscopic constants of excited states $A^1\Sigma_u^+$, $C^1\Sigma_g^+$, $a^3\Sigma_u^+$ and $c^3\Sigma_g^+$ of He₂ molecule表 3. He₂ 分子的激发态 $A^1\Sigma_u^+$, $C^1\Sigma_g^+$, $a^3\Sigma_u^+$ 和 $c^3\Sigma_g^+$ 的光谱常数

States	T_e /eV	ω_e /cm ⁻¹	$\omega_e x_e$ /cm ⁻¹	B_e /cm ⁻¹	α_e /cm ⁻¹	R_e /nm	D_e /eV
$A^1\Sigma_u^+$	17.480	1875.4	33.280	8.096	0.1920	0.10195	2.5201
Expt ^[22]	18.147	1861.3	35.2	7.778	0.216	0.10406	
$C^1\Sigma_g^+$	19.553	1626.7	56.045	6.7151	0.2831	0.11200	0.8898
Expt ^[22]	19.517	1653.43	41.0	7.052	0.215	0.1092	
$a^3\Sigma_u^+$	16.862	1876.3	43.781	7.7878	0.2438	0.10361	1.6942
Expt ^[22]	17.860	1808.5	38.2	7.703	0.228	0.10457	
$c^3\Sigma_g^+$	18.607	1417.6	59.934	6.4815	0.3233	0.11400	0.4387
Expt ^[22]	19.224	1583.85	52.7	7.004	0.310	0.10966	

4. 结语

本文从群论出发利用原子分子静力学原理, 推导出了 He₂ 分子激发态 $A^1\Sigma_u^+$ 、 $C^1\Sigma_g^+$ 、 $a^3\Sigma_u^+$ 和 $c^3\Sigma_g^+$ 的离解极限, 其与计算结果相吻合; 用 SAC/SAC-CI 方法和 6-311++g** 基组对 He₂ 分子的这四个激发态进行了单点能扫描计算, 拟合出了 Murrell-Sorbie 势能函数, 并计算出了其力常数和光谱常数, 其中光谱常数计算值与实验数据符合的很好。

参考文献 (References)

- [1] Y. J. Liu, M. B. Huang, X. G. Zhou, Q. X. Li and S. Q. Yu. Theoretical investigation on the $N+SF_2 \rightarrow NS^+$ reaction involving resonance enhanced multiphoton ionization process. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(14): 6519-6523.
- [2] 罗德礼, 蒙大桥, 朱正和. LiH, LiO 和 LiOH 的分析势能函数与分子反应动力学[J]. *物理学报*, 2003, 52(10): 2438-2442.
- [3] 毛华平, 王红艳, 唐永键, 朱正和, 郑少涛. 电荷对 Cu_n^+ ($n=0,1,2$) 分子离子的势能函数和能级的影响[J]. *物理学报*, 2004, 53(1): 37-41.
- [4] 李权, 卢红. $Pu(^7F_g)+H_2(X^1\Sigma_g^+, 0,0)$ 的分子反应动力学[J]. *化学学报*, 2003, 61(11): 1881-1884.
- [5] 李权, 王红艳, 朱正和. PuN 和 PuN_2 基态分子的结构与势能函数[J]. *化学学报*, 2003, 61(12): 1930-1933.
- [6] 高涛, 朱正和, 汪小琳, 孙颖, 蒙大桥. PuO_3 和 PuO_3^+ 的分子结构与分子光谱[J]. *化学学报*, 2004, 62(5): 454-460.
- [7] R. A. Buckingham, A. Dalgarno. The interaction of normal and metastable helium atoms. *Proceedings of the Royal Society A*, 1952, 213(1114): 327-349.
- [8] S. L. Guberman, W. A. Goddard III. Nature of the excited states of He₂. *Physical Review A*, 1975, 12(4): 1203-1221.

- [9] B. Brutschy, H. Haberland. Long-range helium excimer potentials ($A, C^1\Sigma_{u,g}^+$ and $a, c^3\Sigma_{u,g}^+$) from high-resolution differential cross sections for He($2^1S, 2^3S$)+He. *Physical Review A*, 1979, 19(6): 2232-2248.
- [10] J. Wasilewski, V. Staemmler and R. Jaquet. CEPA calculations on open-shell molecules. III. Potential curves for the six lowest excited states of He₂ in the vicinity of their equilibrium distances. *Theoretica Chimica Acta*, 1981, 59(5): 517-526.
- [11] H. Nakatsuji, J. Leszczynski, Ed. *Computation chemistry: Reviews of current trends*. New York: World Scientific, 1997, 2: 62.
- [12] 朱正和. 原子分子反应静力学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [13] A. Mashreghi, M. M. Moshksar. Bond lengths and bond angles of armchair single-walled carbon nanotubes through molecular dynamics and potential energy curve approaches. *Computation Materials Science*, 2010, 49(4): 871-875.
- [14] J. Zhao, H. Zeng and Z. H. Zhu. A theoretical study of the accurate analytic potential energy curve and spectroscopic properties for $AlF(X^1\Sigma^+)$. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, 963(1): 130-134.
- [15] A. R. Allouche, K. Alioua, M. Bouledroua and M. Aubert-Frecon. Ab initio potential energy curves and transition dipole moments for the interaction of a ground state He with $Na(3s-3p)$. *Chemical Physics*, 2009, 355(1): 85-89.
- [16] 谢安东, 施德恒, 朱遵略, 朱正和. BH 分子 $X^1\Sigma^+$ 、 $A^1\Pi$ 和 $B^1\Sigma^+$ 态的势能函数[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(6): 658-662.
- [17] 谢安东, 朱正和. BF 分子 $X^1\Sigma^+$ 、 $A^1\Pi$ 和 $B^1\Sigma^+$ 态的势能函数[J]. *化学学报*, 2005, 63(23): 2126-2130.
- [18] 朱正和, 余华根. *分子结构与分子势能函数*[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [19] C. E. Moore. *Atomic energy levels(I)*. Washington DC: US Government Printing Office, 1971.
- [20] K. P. Huber, G. Herzberg. *Molecular spectrum and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules*. Princeton: Van Nostrand, 1979.