

Ar₂H⁺分子振动光谱的理论计算*

李 巍, 屈军艳, 赵新生**

(北京大学分子动态与稳态结构国家重点实验室及物理化学研究所, 北京 100871)

摘 要: 基于近期由本组提供的 Ar₂H⁺ 分子的基态势能面, 应用含时波包演化方法, 计算了总角动量 $J=0$ 时的振动光谱, 并对其中的一些谱峰进行了指认. 与现有的 *ab initio* 结果进行比较, 这个新势能面包含了关于 Ar₂H⁺ 基态的比较正确的信息.

关键词: Ar₂H⁺; 振动光谱; 光谱指认; 含时波包演化

中图分类号: O641 文献标识码: A

1 引 言

分子簇是介于独立的分子与凝聚相之间的一种特殊的状态. 近些年来有越来越多的关于分子簇的理论和实验方面的研究. Ar_nH⁺ 虽然是一种非常简单的簇, 但对它的研究却能帮助我们了解包括质子溶剂化在内的许多重要过程的动力学信息. 同时 Ar_nH⁺ 还是检验量子-经典分子动力学方法的一个很好的实际体系.

人们目前对 Ar_nH⁺ 体系的了解还是很有限的^[1-12]. ArH⁺ 和 Ar₂H⁺ 是 Ar_nH⁺ 系列中最基本的分子. ArH⁺ 可以存在于气相当中^[1], 目前, 对于它的理论以及实验方面的研究已经比较完善^[2-5]. Ar₂H⁺ 是目前所观察到的存在于凝聚相中的最小的 Ar_nH⁺ 单元^[6-8]. 相对于 ArH⁺, 它的实验数据非常少, 目前, 只有一些证明其存在的质谱数据及在低温 Ar 基质中测得的三个红外振动频率^[9]. 相应地理论研究也很不完善, 其中大部分集中于 Ar₂H⁺ 的稳定结构的研究^[10,11]. 最近, 我们小组对 Ar₂H⁺ 的电子基态进行了 QCISD/6-311++G(3df,3pd) 层次上的 *ab initio* 计算, 并且对得到的七千多个构型的能量值进行拟合, 从而得到了第一个 Ar₂H⁺ 电子基态的全三维势能面. 本工作基于这一势能面进行含时波包演化的计算, 得到了总角动量 $J=0$ 时低能量区间(小于 4000 cm⁻¹)的振动光谱, 并对其中的一些

谱线进行指认. 我们希望这个新的势能面以及对 Ar₂H⁺ 振动光谱的一些初步研究, 能够为 Ar₂H⁺ 这样一个重要而简单的分子的进一步了解提供帮助.

2 理论方法

2.1 势能面

屈军艳等拟合的 Ar₂H⁺ 的电子基态势能函数具有如下的多体展开形式^[13]:

$$V_{\text{Ar}_2\text{H}^+}(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{Ar}(1)-\text{H}^+}(R_1) + V_{\text{Ar}(2)-\text{H}^+}(R_2) + V_{\text{Ar}(1)-\text{Ar}(2)}(R_3) + V_{\text{Ar}(1)-\text{H}^+-\text{Ar}(2)}(R_1, R_2, R_3) + V_1 \quad (1)$$

式中, R_1 、 R_2 和 R_3 分别为三个核之间的距离, 前三项表示两体相互作用, V_1 为单原子能量, 即完全孤立的两个 Ar 和 H⁺ 的能量之和. 以前的研究已经提供了精确的双原子分子 Ar₂^[14] 及 ArH⁺ 1Σ⁺ 电子基态^[5] 的势能面, 但为了保持函数形式的简洁, 对式(1)中的两体相互作用重新进行了计算和拟合, 具体的讨论见文献[13]. 式(1)中的三体相互作用项根据如下的形式进行拟合^[13]:

$$V_{\text{Ar-H-Ar}}(R_1, R_2, R_3) = \prod_{i=1}^3 \left(1 - \tanh \frac{\gamma_i \rho_i}{2} \right) \times \sum_{ijk} c_{ijk} R_1^i R_2^j R_3^k \quad (2)$$

其中, $\rho_i = R_i - R_i^0$, 求和满足限制条件 $0 \leq i + j + k$

* 国家自然科学基金(29892161)和国家重点基础研究发展规划项目(G1999075305)资助项目. 祝贺楼南泉院士 80 华诞.

** 通讯联系人, E-mail: zhaoxs@chem.pku.edu.cn

收稿日期: 2002-01-22.

$\leq n$. 拟合过程中发现 $n = 8$ 已经可以提供比较高的精度. 在 *ab initio* 计算出的七千多个能量值中, 有一部分处于能量较高的区域, 为了使拟合尽量反映多数能量较低的构型的情况, 在拟合过程中对能量大于 -1053.034999 Hartree 的一百多个数据点采用了较小的统计权重. 拟合的总方差为 2.3×10^{-4} a. u.. 拟合出的参数不在此详细列出.

2.2 计算方法

含时波包演化方法被用来进行这个三原子体系的振动光谱计算^[15,16]. Ar_2H^+ 的构型用图 1 所示的

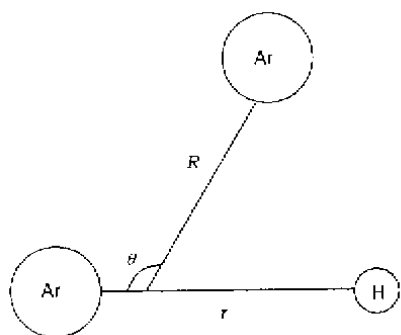


图 1 Ar_2H^+ 分子的 Jacobi 坐标表示

Fig.1 The Jacobi coordinates of Ar_2H^+

雅可比坐标来描述, 在总角动量为零时, 体系的 Hamilton 可写作如下形式^[16]

$$H = T_R + T_r + T_\theta + V(R, r, \theta)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} +$$

$$\left(\frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2} \right) j^2 + V(R, r, \theta) \quad (3)$$

其中, μ_R 及 μ_r 分别为对应于坐标 R 和 r 的约化质量. j 为距离为 r 的 Ar_2H^+ 的转动角动量算符. 为了求解含时薛定谔方程, 我们采用了传统的裂分算符法^[17,18]

$$\Psi(t + \Delta t) = \exp\left(-i \frac{H\Delta t}{\hbar}\right) \Psi(t)$$

$$\approx \exp\left(-i \frac{V\Delta t}{2\hbar}\right) \hat{T}^{-1} \exp\left(-i \frac{T_\theta\Delta t}{2\hbar}\right) \hat{F}^{-1} \times$$

$$\exp\left(-i \frac{T_R\Delta t}{\hbar}\right) \exp\left(-i \frac{T_r\Delta t}{2\hbar}\right) \hat{F} \times$$

$$\exp\left(-i \frac{T_\theta\Delta t}{2\hbar}\right) \hat{T} \exp\left(-i \frac{V\Delta t}{\hbar}\right) \times$$

$$\Psi(t) + O(\Delta t^3) \quad (4)$$

其中, \hat{F} (\hat{F}^{-1}) 和 \hat{T} (\hat{T}^{-1}) 分别为前向(后向)快速傅利叶及勒让德变换. 经过足够长时间的演化, 可以由体系波包的自相关函数的傅利叶变换直接得到

体系的能谱^[15].

2.3 光谱指认

由于实验数据的缺乏, 并且计算得到的 Ar_2H^+ 振动光谱十分密集, 对计算得到的振动光谱进行指认是一件十分困难的工作. 为了帮助指认, 我们采用了一些技巧, 通过选用富含特定振动模式的初始波函数来进行演化, 从而使这一振动模式的谱峰明显强于其他模式的谱峰. 通过不同初始波包的谱峰强度分布的差别的分析, 有助于谱峰的指认. Ar_2H^+ 的稳定构型为线性中心对称分子, 此构型具有四个简正振动模式: 对称伸缩、反对称伸缩及两个简并的弯曲振动模式, 相应的简正坐标形式也容易得到. 一旦得到其振动基态的波函数^[15,19], 便可在基态振动波函数的基础上乘以一个以某一简正坐标为自变量的函数, 从而构造需要的初始波函数.

3 结果与讨论

为了计算低能量区域的振动光谱, 分别以三个雅可比坐标为自变量的高斯函数的乘积作为初始波包进行了足够长时间(约 20 ps)的演化. 得到的低于 4000 cm^{-1} 的 74 个振动本征态的能量列于表 1 中, 其中取基态能量为能量零点. 本文中符号 v_1 、 v_2^l 、 v_3 用来表示分子的振动量子数, v_1 对应对称伸缩模式, v_2 对应简并的弯曲振动模式, v_3 对应反对称伸缩模式, 而 l 代表振动角动量. 由于计算仅在 $J = 0$ 的条件下进行, 因而 v_2 的右上角标 l 值均为 0^[20]. 计算得到的基频以及与 *ab initio* 结果、实验数据的比较列于表 2 中. 由于在波包演化中限制了条件 $J = 0$, 无法直接得到弯曲振动基频值 ν_2 , 表 2 中的 ν_2 (TD) 取 $(0, 2^0, 0)$ 态所对应能量的 1/2 为近似值. 使用相同势能面计算得到 Ar_2D^+ 的三个基频也列于表 2. 正如预期的, 它的反对称伸缩振动基频约为 ν_3 (Ar_2H^+) 的 $1/\sqrt{2}$ 倍, 也大于实验值 644 cm^{-1} . 由于 Ar_2H^+ (Ar_2D^+) 的红外实验数据是在 Ar 基质中检测得到的, 因而, 作为对这个新势能面的检验来说, 与 *ab initio* 结果的比较更能说明问题.

$(n, 0^0, 0)$ 与 $(0, n^0, 0)$ 两个系列的谱峰通过选取特定初始波函数的方法得到了指认. 图 2 所展示的就是选择 $|0, 0, 0\rangle$ 态波函数与以内坐标键角为自变量的高斯形式函数的乘积, $\Phi_0 = \Psi_{0,0,0} \times g(\theta)$ 为初始波函数进行演化的结果, 从图中可以清晰的辨认出三个弯曲振动激发态的谱峰. 但可惜的是在我们

表 1 振动能谱及部分指认

Table 1 The lowest vibrational energy levels and some assignments

| | Energy/cm ⁻¹ | Assignments | | Energy/cm ⁻¹ | Assignments |
|----|-------------------------|------------------------|----|-------------------------|-----------------------|
| 1 | 0.0 | (0,0 ⁰ ,0) | 37 | 3128.7 | |
| 2 | 294.6 | (1,0 ⁰ ,0) | 38 | 3155.0 | |
| 3 | 583.9 | (2,0 ⁰ ,0) | 39 | 3183.9 | |
| 4 | 866.7 | (3,0 ⁰ ,0) | 40 | 3227.3 | |
| 5 | 960.0 | (0,0 ⁰ ,1) | 41 | 3269.4 | |
| 6 | 1141.5 | (4,0 ⁰ ,0) | 42 | 3314.1 | |
| 7 | 1208.6 | (1,0 ⁰ ,1) | 43 | 3332.5 | |
| 8 | 1399.3 | (0,2 ⁰ ,0) | 44 | 3335.1 | |
| | | (5,0 ⁰ ,0) | 45 | 3368.0 | |
| 9 | 1449.3 | (2,0 ⁰ ,1) | 46 | 3387.7 | |
| 10 | 1655.7 | (6,0 ⁰ ,0) | 47 | 3418.0 | |
| 11 | 1682.0 | (3,0 ⁰ ,1) | 48 | 3454.8 | |
| 12 | 1891.1 | (7,0 ⁰ ,0) | 49 | 3471.9 | |
| 13 | 1904.3 | (4,0 ⁰ ,1) | 50 | 3479.8 | |
| 14 | 1922.7 | (0,0 ⁰ ,2) | 51 | 3511.4 | |
| 15 | 2106.8 | | 52 | 3524.5 | |
| 16 | 2117.3 | (5,0 ⁰ ,1) | 53 | 3550.8 | |
| 17 | 2123.9 | (8,0 ⁰ ,0) | 54 | 3582.4 | |
| 18 | 2150.2 | | 55 | 3596.9 | |
| 19 | 2250.2 | | 56 | 3608.7 | |
| 20 | 2314.6 | (6,0 ⁰ ,1) | 57 | 3629.7 | |
| 21 | 2319.9 | (9,0 ⁰ ,0) | 58 | 3692.9 | |
| 22 | 2373.8 | | 59 | 3704.7 | |
| 23 | 2510.6 | (10,0 ⁰ ,0) | 60 | 3708.6 | |
| | | (7,0 ⁰ ,1) | 61 | 3713.9 | |
| 24 | 2529.0 | | 62 | 3742.8 | |
| 25 | 2586.8 | | 63 | 3761.2 | |
| 26 | 2692.0 | (11,0 ⁰ ,0) | 64 | 3821.7 | |
| 27 | 2698.6 | (8,0 ⁰ ,1) | 65 | 3825.7 | |
| 28 | 2740.7 | (0,4 ⁰ ,0) | 66 | 3855.9 | |
| 29 | 2788.0 | | 67 | 3880.9 | |
| 30 | 2822.2 | | 68 | 3886.2 | |
| 31 | 2864.3 | (12,0 ⁰ ,0) | 69 | 3900.6 | (0,6 ⁰ ,0) |
| 32 | 2874.9 | | 70 | 3930.9 | |
| 33 | 2926.1 | | 71 | 3946.7 | |
| 34 | 2978.7 | | 72 | 3969.0 | |
| 35 | 3023.5 | (10,0 ⁰ ,1) | 73 | 3992.7 | |
| 36 | 3027.4 | | 74 | 4004.5 | |

表2 Ar₂H⁺ 振动基频的实验值与计算值的比较(单位为 cm⁻¹)Table 2 The comparison on the fundamental frequencies (all in cm⁻¹)

| | $\nu_{\text{Ar}_2\text{H}^+}(\text{TD})^a$ | $\nu_{\text{Ar}_2\text{H}^+}(\text{ab initio})$ | $\nu_{\text{Ar}_2\text{H}^+}(\text{exp})^b$ | $\nu_{\text{Ar}_2\text{D}^+}(\text{TD})^a$ | $\nu_{\text{Ar}_2\text{D}^+}(\text{exp})^b$ |
|---------|--|---|---|--|---|
| ν_1 | 295 | 330 | | 300 | |
| ν_2 | 700 | 728 | | 505 | |
| ν_3 | 960 | 921 | 903.8 | 684 | 644 |

a. TD: time dependent calculation on the analytical potential energy surface. b. Ref. [9]

的计算中,这种方法并不适用于反对称伸缩模式的辨认。(n, 0⁰, 1)系列峰(n < 9)也由观察本征态波包的节点的方法进行了粗略的指认.由于体系振动光谱存在着严重的非谐性及简并现象,对光谱的指认造成了很大的困难,因此,已经指认了的谱峰主要集中在基态附近,其结果列于表1中.

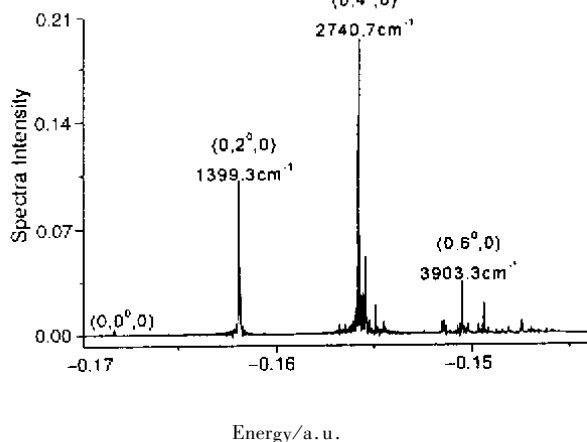


图2 弯曲振动激发态谱峰(以完全分离的 Ar, Ar, H⁺ 能量和为能量零点)

Fig. 2 One set of the power spectra where bending mode is enhanced

对于实验观测到的三个红外吸收峰^[9], 903.8、1140、1361 cm⁻¹ 我们的计算表明,第一个值为反对称伸缩的基频,第二个值对应于 $\nu_3 + \nu_1$ 模式,这与以前的看法是一致的.而 1361 cm⁻¹ 峰的很大可能性应归属于 $\nu_3 + 2\nu_1$ 模式,但也不排除含有(0, 2⁰, 0)态成分的可能性.

Ar₂ - H⁺ - Ar → Ar - H⁺ + Ar 是 Ar₂H⁺ 解离的一个重要通道^[13],由此,新拟合的势能面得到的解离能为 0.02389 a. u., 大于 *ab initio* 计算值 0.02267 a. u., 相对误差为 5%. 图3 中对拟合的势能面与 *ab initio* 计算的能量值在一特定的条件下(键角固定在 180°, 一个 Ar - H⁺ 的键长固定为 1.5015 Å, 以另一个 Ar - H⁺ 键长为自变量)进行了比较.由于键角取 180° 时的从头计算仅对 Ar - H⁺ 键长小于

6.2 Å 的部分进行了不同构型的能量计算,在其他角度的情况计算的构型中键长最大也仅取至 7.0 Å,可能由于 *ab initio* 数据在长 Ar - H⁺ 键长部分数目较少,致使拟合的结果相对于 *ab initio* 能量在解离方向上略有上扬的趋势.

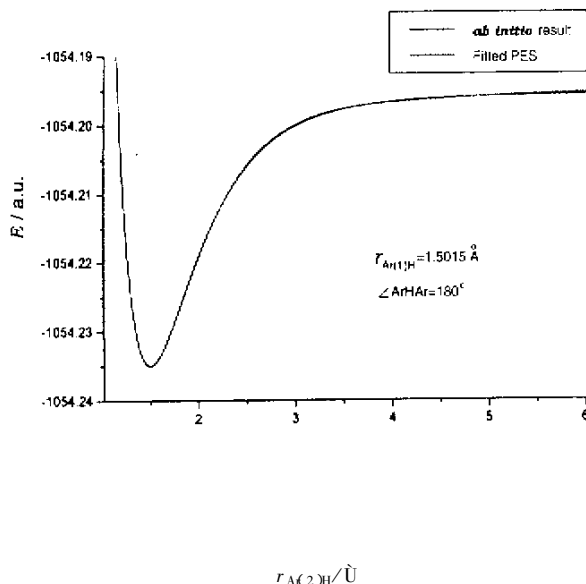


图3 拟合势能面与从头计算结果的比较

Fig. 3 The comparison between fitted data and *ab initio* data

4 结论

在新拟合得到的 Ar₂H⁺ 基态势能面上,我们用含时波包演化方法计算了总角动量为零时低能量区域的振动光谱,并对部分谱线进行了指认.由此势能面得到的基频与 *ab initio* 结果及实验值比较,最大相对误差为 10%,若想对此势能面进行进一步的优化,还需要更多的实验数据.总体来说,此势能面可以基本反映基态附近的性质以及解离过程等基本动力学信息.

参考文献

[1] Stevenson D P, Schissler D O. *J. Chem. Phys.*, 1958,

29 : 282

- [2] Rosmus P. *Theoret. Chim. Acta. (Berl.)*, 1979, **51** : 359
- [3] Brault J W, Davis S P. *Phys. Scrip.*, 1982, **25** : 268
- [4] Joans J W C. *J. Mol. Spec.*, 1984, **106** : 124
- [5] Wang Shenglong (王胜龙), Qu Junyan (屈军艳), Guo Rui (郭锐), Zhao Xinsheng (赵新生). *Acta. Phys. - Chim. Sin.* (物理化学学报), 2001, **17** : 289
- [6] Bondybey V E, Pimentel G C. *J. Chem. Phys.*, 1972, **56** : 3832
- [7] Milligan D E, Jacox M E. *J. Mol. Spec.*, 1973, **46** : 460
- [8] Kunttu H M, Seetula J A, et al. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96** : 5630
- [9] Kunttu H M, Seetula J A. *Chem. Phys.*, 1994, **189** : 273
- [10] Nieminen J. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **217** : 31
- [11] Fridgen T D, Parnis J M. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109** : 2162
- [12] Filippone F, Gianturco F A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1** : 5537
- [13] Qu Junyan, Li Wei, Guo Rui, Zhao Xinsheng. Accepted by *Journal of Chemical Physics*
- [14] Tang K T, Toennies J P. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80** : 3726
- [15] Zhang J Z H. *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics*, Singapore : World Scientific, 1999
- [16] Wang Shenglong (王胜龙), Zhao Xinsheng (赵新生). *Science in China B (中国科学 B)*, 2001, **44** : 225
- [17] Wang L, Kalyanaraman C, McCoy A B. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110** : 11221
- [18] Kosloff R. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92** : 2087
- [19] Guo Rui (郭锐), Zhao Xinsheng (赵新生). *Science in China B (中国科学 B)*, 2000, **43** : 449
- [20] Herzberg G. *Molecular spectra and molecular structure : Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Toronto : Reinhold, 1945.

A Theoretical Prediction of the Vibrational Spectra of Ar_2H^+ *

Li Wei, Qu Junyan, Zhao Xinsheng**

(State Key Laboratory of Molecular Dynamic and Stable Structures, Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Based on the global potential energy surface (PES) of Ar_2H^+ ground state provided by our group recently, we calculated the vibrational spectra with total angular momentum $J = 0$ by time-dependent wave packet method and some of the spectra peaks have been assigned. The comparison between some properties gained from this PES with ab initio results showed that this new established PES contains accurate information and it can be used for further dynamics studies.

Key words Ar_2H^+ , Vibrational spectra, Spectral assignment, Time-dependent wave packet method

* Project supported by NKBRSF (G1999075305) and by NSFC (29892161).

** To whom correspondence should be addressed, E-mail : zhaoxs@chem.pku.edu.cn