

氢同位素双原子分子的解析势能函数*

张莉^{a**}, 钟正坤^b, 朱志艳^a, 孙颖^b, 朱正和^a

(a. 四川大学 原子与分子物理所, 成都 610065 ; b. 中国工程物理院, 绵阳 621900)

摘要: 研究从重水中分离出 T_2 . 首先根据光谱常数导出氢同位素双原子分子 Extended Rydberg 的分析函数, 基于同位素效应计算 $OT(X^2\Pi)$ 的光谱常数, 有助导出三原子分子, 如 DTO 的解析势能函数. 将这些 Extended Rydberg 解析势能函数用于氘交换分离氘的热力学与分子反应动力学研究. 此外, 由同位素位移极值得到当振动量子数 $v_{\max} \approx 11.5$ 振动能级间隔 $\Delta E_v(H_2) \approx \Delta E_v(T_2)$ 若 $v < v_{\max}$, $\Delta E_v(H_2) > \Delta E_v(T_2)$ 和 $v > v_{\max}$ 时, $\Delta E_v(H_2) < \Delta E_v(T_2)$. 因而, 温度较低时, 平衡移向 T_2 ; 温度较高时, 平衡移向 H_2 . 与文献结果相似, 而导出方法不同.

关键词: 氢同位素分子; Extended Rydberg 函数; 同位素交换

中图分类号: O561.3 文献标识码: A

Analytic Potential Energy Functions for Hydrogen Isotopic Molecules*

Zhang Li^{a**}, Zhong Zhengkun^b, Zhu Zhiyan^a, Sun Ying^b, Zhu Zhenghe^a

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

b. China Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621900)

Abstract The first step is to derive the Extended Rydberg(ER)function for hydrogen isotopic molecules using spectroscopic data and to calculate the spectroscopic data of $OT(X^2\Pi)$ based on the isotopic effect. Then, it will be possible to have the potential energy functions of triatomics, such as DTO. These ER functions will be used to study thermodynamics and molecular dynamics for the separation of T_2 from heavy water. In addition, It is found from the maximum of isotopic shift that $\Delta E_v(H_2) \approx \Delta E_v(T_2)$ at the vibration quantum number $v_{\max} \approx 11.5$, $\Delta E_v(H_2) > \Delta E_v(T_2)$ if $v < v_{\max}$ and $\Delta E_v(H_2) < \Delta E_v(T_2)$ if $v > v_{\max}$. Therefore, the equilibrium will move to heavy isotopic at the lower temperature and to light isotopic at the higher temperature. This result is in agreement with that of reference with different methods.

Key words Hydrogen isotopic molecules, Extended Rydberg(ER)function, Isotopic exchange

1 引言

自从发现同位素后, 同位素及其分子的性质与应用研究一直举世瞩目. 例如, 同位素地质学、同位素示踪法、同位素质谱法与光谱法. 线形三原子分子 ABC 有两个键长, 但却只有一个转动惯量, 只有用同位素取代, 才可能测得两个键长. 在同位素交换气相反应平衡的统计热力学研究中, 由于同位素质量

的差别, 相对易于处理.

同位素分离有重要的实际应用, 特别是轻同位素分子, 质量差别大, 相对易于分离. 例如, 在重水中, 由 D_2 交换分离出 T_2 , 通过反应之一: $D_2(\text{气}) + \text{DTO}(\text{液}) \rightarrow \text{DT}(\text{气}) + D_2O(\text{液})$, 可分离得到 DT(气), 有重要的应用与环保价值^[1-4]. 作为研究系列, 首先要找到氢同位素分子(例如, DT、OT、OD)的解析势能函数, 才可能找到交换反应的反应截面,

* Supported by the Science and Technology Project of China Academy of Engineering Physics(20030867, 03H377).

** Corresponding author, E-mail: zhuxm@pridns.scu.edu.cn Received 14 July 2003; in final form 13 October 2003.

研究其分子反应动力学,同时,亦要研究交换反应的热力学.本工作由氢同位素分子的光谱数据,导出其解析分子的势能函数,其中对 OT 分子,由同位素效应近似计算.这样,不仅可用于分子反应动力学,且结果相对可靠.

2 氢同位素分子的解析势能函数

Extended Rydberg(ER)函数^[5-7]是一种物理上的解析函数,可表示为:

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

式中, $\rho = r - r_e$, r 和 r_e 分别为核间距及其平衡值. $r = r_e$ 时, $V = -D_e$, 即离解能的负值,在排斥支和吸引支的性质,使得三阶或四阶常数与光谱测定吻合,特别当 $r \rightarrow \infty$, $V = \text{常数}$, 即有正确的物理渐进行为.此种解析函数已广泛用于分子碰撞过程.(1)式的参数 a_1 、 a_2 和 a_3 与光谱常数的联系为:

$$\begin{cases} D_e a_1^4 - 6f_2 a_1^2 - 4f_3 a_1 - f_4 = 0 \\ a_2 = \frac{1}{2} \left(a_1^2 - \frac{f_2}{D_e} \right) \\ a_3 = a_1 a_2 - \frac{a_1^3}{3} - \frac{f_3}{6D_e} \end{cases} \quad (2)$$

和

$$\begin{cases} f_2 = 4\pi^2 \mu_A \omega_e^2 c^2 \\ f_3 = -\frac{3f_2}{r_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right) \\ f_4 = \frac{f_2}{r_e^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - \frac{8\omega_e x_e}{B_e} \right] \end{cases} \quad (3)$$

已知光谱常数 D_e 、 r_e 、 ω_e 、 $\omega_e x_e$ 、 B_e 和 α_e , 可计算得到 f_2 、 f_3 和 f_4 , 从而解出 a_1 、 a_2 和 a_3 , 得到解析函数(1)式,反之,若由(1)式得到 a_1 、 a_2 和 a_3 , 则可得到光谱常数.本工作根据表1的氢同位素分子的光谱常数,导出其 ER 函数的参数(表2).其中 OT 分子没有光谱常数,根据所讨论的同位素效应计算,从而得到 ER 函数. DT 和 OT 分子的势能曲线见图1.

表1 某些氢同位素分子的光谱常数^[8]

Table 1 Spectroscopic constants for some of hydrogen isotopic diatomics^[8]

	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	$r_e/\text{\AA}$	D_0/eV
H ₂ (X Σ_g^+)	4401.21	121.336	60.853	3.0622	0.7414	4.4781
HD(X Σ_g^+)	3813.15	91.650	45.655	1.9860	0.7414	4.5138
HT(X Σ_g^+)	3597.05	81.678	40.595	1.6640	0.7414	4.5269
D ₂ (X Σ_g^+)	3115.50	61.820	30.444	1.0786	0.7415	4.5563
DT(X Σ_g^+)	2845.52	51.386	25.395	0.8221	0.7414	4.5727
T ₂ (X Σ_g^+)	2546.47	41.230	20.335	0.5887	0.7414	4.5910
OH(X $^2\Pi_i$)	3737.76	84.881	18.911	0.7242	0.9697	4.3920
OD(X $^2\Pi_i$)	2720.24	44.055	10.021	0.2757	0.9698	4.4530
OT(X $^2\Pi_i$)	2284.67	31.713	7.0656	0.1654	0.9698	4.4794

表2 某些氢同位素分子的 Extended Rydberg 函数

Table 2 Extended Rydberg functions for some of hydrogen isotopic diatomics

	$a_1/\text{\AA}^{-1}$	$a_2/\text{\AA}^{-2}$	$a_3/\text{\AA}^{-3}$	$f_2/(\text{aJ}/\text{\AA}^2)$	$f_3/(\text{aJ}/\text{\AA}^3)$	$f_4/(\text{aJ}/\text{\AA}^4)$	D_e/eV
H ₂ (X Σ_g^+)	3.961	4.064	3.574	5.751	-37.385	238.2	4.747
HD(X Σ_g^+)	3.943	3.990	3.492	5.754	-37.383	236.6	4.747
HT(X Σ_g^+)	3.938	3.970	3.469	5.759	-37.406	236.3	4.747
D ₂ (X Σ_g^+)	3.911	3.864	3.356	5.759	-37.381	234.2	4.748
DT(X Σ_g^+)	3.923	3.906	3.400	5.761	-37.405	235.1	4.748
T ₂ (X Σ_g^+)	3.916	3.882	3.374	5.762	-37.399	234.6	4.729
OH(X $^2\Pi_i$)	4.507	4.884	3.795	7.804	-54.603	338.7	4.621
OD(X $^2\Pi_i$)	4.564	5.145	3.994	7.799	-54.159	335.1	4.620
OT(X $^2\Pi_i$)	4.508	4.892	3.800	7.804	-54.597	338.7	4.620

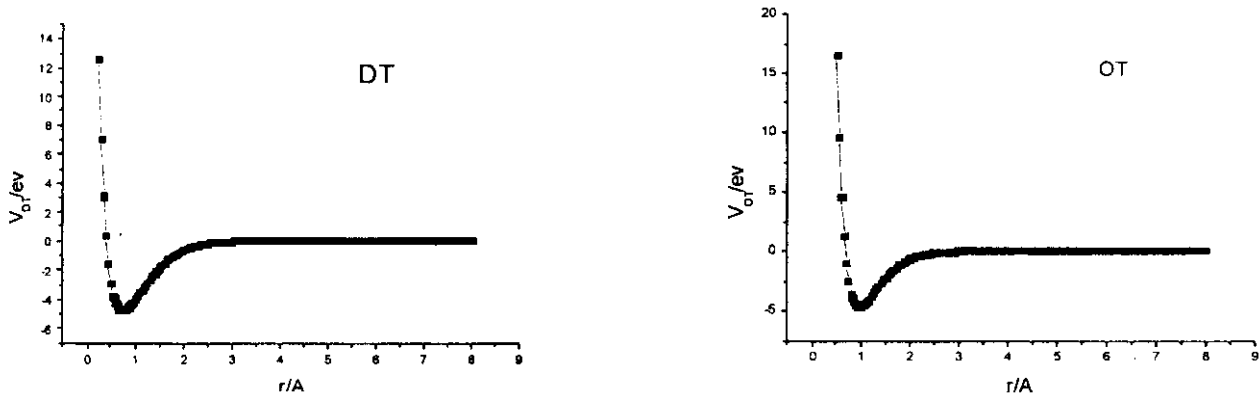


图 1 DT 和 OT 的势能曲线
Fig. 1 The potential curves for DT and OT

3 同位素效应和 OT 分子光谱常数

在 Born-Oppenheimer 近似下,同位素分子 OT ($X^2\Pi_1$)和 OH($X^2\Pi_1$)的电子本征能量函数和核间距离相同,所以,力常数相同,仅因约化质量不同,所以,谐振频率不相同,这由下式确定:

$$\frac{\omega_e^i}{\omega_e} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}} = \rho \quad (4)$$

式中 ω_e^i 和 μ^i 分别为 OT 的谐振频率和约化质量。同位素分子约化质量 μ^i 越大,则谐振频率 ω_e^i 越小。同理,可得到:

$$\omega_e^i x_e^i = \rho^2 \omega_e x_e, \omega_e^i y_e^i = \rho^3 \omega_e y_e, \dots \quad (5)$$

$$B_e^i = \rho^2 B_e \quad (6)$$

$$\alpha_e^i = \rho^3 \alpha_e \quad (7)$$

因为 ^{16}OT 约化质量 μ^i 为 2.5375599, ^{16}OH 的约化质量 μ 为 0.94808711,故

$$\left(\frac{\mu}{\mu^i}\right)^{1/2} = \left(\frac{\mu(\text{OH})}{\mu(\text{OT})}\right)^{1/2} = \rho = 0.6112459 \quad (8)$$

由 OH 的 $\omega_e = 3737.76 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 84.881 \text{ cm}^{-1}$, $B_e = 18.911 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\alpha_e = 0.7242 \text{ cm}^{-1}$,代入(4)~(7)式,得到 OT 分子的相应值,见表 1。

4 讨论

4.1 同位素分子对振动能级结构的影响

振动能级一般表示为:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (9)$$

对(9)式取到第二项,当 $v=0$ 时,称为零点能 E_0 :

$$E_0 = G(0) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e \quad (10)$$

振动能级间隔 ΔE_v 可表示为:

$$\begin{aligned} \Delta E_v &= G(v) - G(v-1) \\ &= \omega_e - 2\omega_e x_e v \end{aligned} \quad (11)$$

对谐振子 $\omega_e x_e = 0$,所以, $\Delta E_v = \omega_e = \text{常数}$,对非谐振子, ΔE_v 随 v 的增大而线性减小。因而,对轻同位素分子, μ_0 越小, E_0 越大,且当 v 很小时, ΔE_v 也越大。谐性振动在平衡点有主要贡献。

当 $\Delta E_v \rightarrow 0$ 时,振动能级变为连续,而分子会分解,由(11)式, $v = v_c$, v_c 为连续振动量子数。

$$v_c = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} = \frac{1}{2x_e} \quad (12)$$

E_0 和 v_c 的近似计算值亦列在表 3 中。同位素分子越重, v_c 值越大,振动能级越密集,零点能 E_0 越小。

4.2 同位素位移的极值

对(9)式取到第二项,并考虑同位素效应(4)~(7)式,这时正常分子(为 H_2)和同位素分子(为 T_2)的振动能级位移为:

表 3 氢同位素分子的零点能 E_0 和 v_c 值

Table 3 The zero point energy E_0 and v_c for hydrogen isotopic diatomics

	H_2	HD	HT	D_2	DT	T_2	OH	OD	OT
E_0/cm^{-1}	2170.3	1883.7	1778.1	1542.3	1409.9	1262.9	1847.7	1349.1	1134.4
v_c	36	42	44	50	55	62	44	62	72

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(v) - G'(v) \\ &= \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \\ &\quad \left[\rho \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \rho^2 \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ &= (1 - \rho) \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \\ &\quad (1 - \rho^2) \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \end{aligned} \quad (13)$$

取其导数并令导数为零,

$$\frac{d(\Delta G)}{dv} = (1 - \rho) \omega_e - 2(1 - \rho^2) \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) = 0$$

这时

$$v_{\max} = \frac{(1 - \rho) \omega_e}{2(1 - \rho^2) \omega_e x_e} - \frac{1}{2} \quad (14)$$

$$\text{设} \quad \rho = \left(\frac{\mu(H_2)}{\mu(T_2)} \right)^{1/2} = 0.5781$$

解出 $v_{\max} \approx 11.5$. 这表示当 $v < v_{\max}$ 时, $\Delta E_v(H_2) > \Delta E_v(T_2)$, 当 $v > v_{\max}$, $\Delta E_v(H_2) < \Delta E_v(T_2)$, 而当 $v = v_{\max}$, $\Delta E_v(H_2) \approx \Delta E_v(T_2)$. 实际 $\Delta E_{11.5}(H_2) = 0.1997 \text{ eV}$, $\Delta E_{11.5}(T_2) = 0.1981 \text{ eV}$. 当 $v = 1$ 时, $\Delta E_1(H_2) = 0.5156 \text{ eV}$, $\Delta E_1(T_2) = 0.3055 \text{ eV}$. 可以指出, 若存在某种平衡

$$T_2(H_2) = H_2(T_2) \quad (15)$$

当 $v < v_{\max}$ 时, 或温度较低时, 平衡向左移动, 即移向 T_2 ; 反之, $v > v_{\max}$ 时, 或温度较高时, 平衡向右边移动, 即移向 H_2 . 文献 [9] 指出, 氢同位素分子的系统, 例如, H_2 -HD 和 H_2 -HT, 其分离由平衡常数 (即分离

因子 β) 表示分离的热力学, 温度较低时, 平衡移向重同位素分子; 温度较高时, 平衡则移向轻同位素分子. 本工作由不同方法导出相似的结果.

本工作所述方法可用于研究同位素分子, 将用于研究在重水中用 D_2 交换取代出 T_2 分子.

参 考 文 献

- [1] Holslander W J, Harrison T E, Goyette V, Miller J M. *Fusion Technology*, 1985, **8**:2473
- [2] Isomura S, Suzuki K, Shibuya M. *Fusion Technology*, 1988, **14**:518
- [3] Miller J M, Graham W R C, Celovsky S L. *Fusion Science and Technology*, 2002, **41**:1077
- [4] Cristescu I, Ioana R C, Tamm U. *Fusion Science and Technology*, 2002, **41**:1087
- [5] Murrell J N, Carter S, Farantos S C, Huxley P and Varandas A J C, *Molecular Potential Energy Functions*, A Wiley—Interscience Publication, 1984.
- [6] Zhu Zhenghe (朱正和), Yu Huagen (俞华根). *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function (分子结构与分子势能函数)*, Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1997.
- [7] Wang Hongyan (王红艳), Zhu Zhenghe (朱正和), Fu Yibei (傅依备), Wang Xiaolin (汪小琳), Sun Ying (孙颖). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**:265
- [8] Huber K P, Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV*, Van Nostrand reinhold Company, 1979.
- [9] Andreev B M, Magomedbekov E P. *Sep. Sci. Technol.*, 2001, **36**:2027