

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2015.01.015

# NH( $X^3\Sigma^-$ ) 分子的振动能级及离心畸变常数<sup>①</sup>

黄天顺<sup>1</sup>, 熊宝库<sup>2</sup>, 施德恒<sup>2</sup>

1. 河南职业技术学院 电气工程系, 郑州 450046; 2. 信阳师范学院 物理电子工程学院, 河南 信阳 464000

**摘要:** 采用耦合簇理论的 CCSD 和 CCSD(T) 方法, 使用多个基组对 NH 分子基态( $X^3\Sigma^-$ ) 的平衡核间距( $R_e$ )、离解能( $D_e$ ) 和谐振频率( $\omega_e$ ) 进行优化计算, 发现在 CCSD(T)/cc-PVQZ 理论水平下得到的结果( $R_e=0.103\ 72\ \text{nm}$ ,  $\omega_e=3\ 282.45\ \text{cm}^{-1}$ ,  $D_e=3.579$ ) 与实验值非常相符. 在  $0.487\ 2\sim 6.387\ 2$  的核间距内对 NH 分子的基态进行了单点能量扫描, 采用最小二乘法拟合 Murrell-Sorbie 势能函数, 利用拟合的势能函数计算了与该态相应的光谱常数( $B_e$ ,  $\alpha_e$  和  $\omega_e\chi_e$ ), 其结果与实验符合得较好. 以得到的解析势能函数为基础, 通过求解核运动的径向薛定谔方程找到了转动量子数  $J=0$  时 NH 分子基态的全部振动能级、转动惯量和离心畸变常数.

**关键词:** Murrell-Sorbie 势能函数; 振动能级; 数离心畸变常数

**中图分类号:** O561.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9868(2015)01-0099-05

双原子分子势能函数是分子本身几何及电子结构的完全描述<sup>[1-4]</sup>, 还是构造多原子分子全空间势能函数的基础, 可用于多原子分子的势能函数的多体项展开式中的两体项, 而且这种势能函数又是研究反应动力学的关键<sup>[5-6]</sup>. 因此从理论计算的角度导出双原子分子的势能函数一直是重要的研究课题.

自从 EDER 在 1893 年通过观察在 336 nm 附近的  $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$  跃迁首次测量了 NH 自由基的光谱之后, NH 自由基的电子光谱已有大量研究<sup>[7-10]</sup>. 迄今为止, 已有多人使用不同方法对该分子进行了研究. 但就  $X^3\Sigma^-$  态而言, 现有的理论计算很多都只是对平衡核间距、离解能和谐振频率进行优化计算<sup>[7-10]</sup>, 未涉及到振动能级、转动惯量及离心畸变常数, 而这些常数正是研究该分子从其他各态该态的振-转跃迁的基础. 因此, 本文采用耦合簇理论的 CCSD 和 CCSD(T) 方法, 使用多个基组对 NH 分子基态( $X^3\Sigma^-$ ) 的平衡核间距( $R_e$ )、离解能( $D_e$ ) 和谐振频率( $\omega_e$ ) 进行了优化计算, 利用优选的 CCSD(T)/cc-PVQZ 对 NH 分子基态进行了单点能量扫描, 用最小二乘法拟合出了其 Murrell-Sorbie 函数, 得出其势能函数的解析表达式. 利用求出的解析势能函数, 还求出了其相应的光谱常数( $B_e$ ,  $\alpha_e$  和  $\omega_e\chi_e$ ), 以得到的解析势能函数为基础, 通过求解核运动的径向薛定谔方程找到了转动量子数  $J=0$  时 NH 分子基态的全部振动能级、转动惯量及离心畸变常数.

## 1 理论计算

本文计算是在 Gaussian 03 软件中进行的, 使用耦合簇理论的 CCSD 和 CCSD(T) 方法, 在 6-311G<sup>\*\*</sup>, 6-311G(df, pd), 6-311G(3df, 3pd), cc-PVTZ, Aug-cc-PVTZ 和 cc-PVQZ 等基组下优化计算了 NH 分子

① 收稿日期: 2013-09-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10574039); 河南省教育厅自然科学基金项目(2011B140020).

作者简介: 黄天顺(1963-), 男, 河南南阳人, 副教授, 主要从事原子分子物理研究.

通信作者: 熊宝库, 教授, 硕士研究生导师.

$X^3\Sigma^-$  态的平衡核间距  $R_e$ 、谐振频率  $\omega_e$  和离解能  $D_e$ ，将计算结果与实验结果相比较后发现，采用 CCSD(T)/cc-PVQZ 方法所得结果与实验值相比，该方法获得的平衡核间距、谐振频率、离解能与实验值间的偏差较小，本文的后续计算都是在 CCSD(T)/cc-PVQZ 方法下进行的。限于篇幅，本文不再给出其他计算条件下获得的平衡核间距  $R_e$  和 谐振频率  $\omega_e$  及离解能的值  $D_e$ 。

表 1 CCSD(T)/cc-PVQZ 理论水平下分子的计算光谱常数与实验结果结果及其他理论结果的比较

来源	$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$
本文计算	0.103 72	3 282.45	3.579 2	16.671	0.584 5	78.05
文献[7]	0.103 60	3 452.00	3.533 0	16.658	0.566	81.00
文献[8]	0.103 87	3 298.15	3.570 0	—	—	40.79
文献[9]	0.103 73	3 280.24	3.598 3	16.672	0.6314	87.95
文献[10]	0.103 90	3 366.70	3.525 0	16.60	0.550	73.90
实验结果	0.103 70 <sup>[11]</sup>	3 282.6 <sup>[13]</sup>	3.599 7 <sup>[12]</sup>	16.699	0.649 0	78.4 <sup>[13]</sup>

本文的计算结果与实验结果间的误差为：平衡核间距 0.019%、谐振频率 0.004 69%、离解能 0.57%，因此是相当好的，与其他理论研究的文献相比较，本文的计算精度更高。另外，利用 CCSD(T)/cc-PVQZ 理论水平下获得的势能函数对光谱常数  $B_e, \alpha_e$  和  $\omega_e\chi_e$  等进行计算，所得结果与相应的实验值能很好地相符。因此本文在 CCSD(T)/cc-PVQZ 理论水平下进行的计算是成功的。

## 2 结果与分析

### 2.1 理论计算拟合 NH 分子的势能函数

采用上面优化方法 CCSD(T)/cc-PVQZ 对 NH 分子的  $X^3\Sigma^-$  态进行单点能量扫描计算，用最小二乘法拟合 Murrell-Sorbie 函数，M-S 势能函数是迄今为止发现的最好的解析势能函数之一，M-S 势能函数的一般表达式为<sup>[13]</sup>

$$V(\rho) = -D_e \left( 1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right) \exp(-a_1 \rho) \quad (1)$$

式中： $D_e$  为离解能， $\rho = r - R_e$ ， $r$  为核间距， $R_e$  为平衡核间距， $a_i$  为拟合系数。我们做了大量的尝试性拟合工作，发现对于 NH 分子的基态，截断至三次方项就可以得到较好的拟合结果，其 M-S 函数的具体形式为

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

拟合结果列入表 2 中。

表 2 CCSD(T)/cc-PVQZ 理论水平下 NH 分子( $X^3\Sigma^-$ ) 的 Murrell-Sorbie 势能函数

$D_e/\text{eV}$	$R_e/\text{nm}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$	$\Delta E_{\text{RMSE}}/\text{eV}$
3.579	0.103 72	5.012 6	68.967	433.74	0.025 037

图 1 给出了 NH 分子基态( $X^3\Sigma^-$ ) 的势能曲线。其中，实线为最小二乘法拟合得到的结果，圆圈线为单点能扫描结果。由图 1 显见，能量扫描得到基态( $X^3\Sigma^-$ ) 的离解能与拟合得到的结果完全一致，其他位置处的点、线间也符合得好。这说明，拟合出的 Murrell-Sorbie 函数确实正确表达了 NH 分子的基态的势能函数。

为进一步评价表 2 列出的解析势能函数的拟合质量，在解析势能函数的拟合过程中应用

$$\Delta E_{\text{RMSE}} = \sqrt{\frac{1}{N} \left[ \sum_{i=1}^n (V_{\text{APEF}} - V_{\text{ab initio}})^2 \right]} \quad (3)$$

计算了拟合的方均根误差 ( $\Delta E_{\text{RMSE}}$ )，其中  $V_{\text{APEF}}$  和  $V_{\text{ab initio}}$  分别是相应的拟合势能值和由从头计算获得的

单点势能值,  $N$  是拟合的数据点数 ( $N = 119$ ), 由(3)式计算得方均根误差为(0.025 eV). 显然本文的拟合精度好于化学精度(0.043 eV), 因此这里的拟合过程是可靠的, 拟合出的势能函数是可信的.

## 2.2 利用解析势能函数计算 NH 分子基态的光谱常数

为便于对表 2 列出的解析势能函数进行进一步分析与评价, 对(1)式两边分别求二、三、四阶导数, 以得到二阶、三阶和四阶力常数( $f_2, f_3, f_4$ )与 Murrell-Sorbie 势能函数中的拟合参数  $a_1, a_2$  和  $a_3$  的关系.

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2) \quad (4)$$

$$f_3 = -6D_e a_3 - a_1 a_2 + \frac{1}{3} a_1^3$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2 a_2 + 24a_1 a_3) \quad (6)$$

求出各阶力常数后, 即可利用 Rydberg-Klein-Rees(RKR)方法, 求出该态的光谱常数  $B_e, \alpha_e$  和  $\omega_e \chi_e$ .

$$B_e = \frac{h}{8\pi c \mu R_e^2} \quad (7)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left( 1 + \frac{f_3 R_e}{3f_2} \right) \quad (8)$$

$$\omega_e \chi_e = \frac{B_e}{8} \left[ -\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left( 1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2} \right)^2 \right] \quad (9)$$

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 \mu c^2}} \quad (10)$$

式中:  $\mu$  为双原子分子的约化质量;  $h$  为普朗克常数;  $c$  为真空中的光速;  $\omega_e \chi_e$  为非谐振动因子;  $B_e, \alpha_e$  为刚性和非刚性转动因子. 将计算结果列于表 1 中, 从表 1 清楚地看出, 本文得到的  $B_e, \alpha_e$  和  $\omega_e \chi_e$  计算值与实验结果相符得很好, 这也从一个方面说明了本文得到的解析势能函数是准确可靠的.

## 2.3 振动能级与离心畸变常数

利用表 2 列出的解析势能函数来求解在绝热近似下核运动的径向薛定谔方程, 来获得 NH 自由基基态的振动能级及其相应的振动经典转折点与转动惯量及离心畸变常数. 为此需求解 Schrödinger 方程:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1) + V(r) \right] \Psi_{v,J}(r) = E_{v,J} \Psi_{v,J}(r) \quad (11)$$

式中:  $V(r)$  就是表 2 列出的基态的解析势能函数,  $v$  和  $J$  分别是振动量子数和转动量子数. 某一振动能级下的  $E_{v,J}$  可以用幂级数表示<sup>[15]</sup>:

$$E_{v,J} = G(v) + B_v [J(J+1)] - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + L_v [J(J+1)]^4 + M_v [J(J+1)]^5 + N_v [J(J+1)]^6 + O_v [J(J+1)]^7 \quad (12)$$

式中:  $G(v)$  是振动能级;  $B_v$  为惯性转动常数;  $D_v, H_v, L_v, M_v, N_v$  和  $O_v$  为离心畸变常数. 利用“龙格-库塔”算法和 Fortran 语言编程序求(13)式数值解, 首次得到了  $J=0$  时的全部 14 个振动态, 对每个振动态, 还分别计算了其振动能级、转动惯量和离心畸变常数, 表 3 列出了  $J=0$  时 14 个振动态的离心畸变常数. 由于没有找到 NH 分子惯性转动常数和离心畸变常数方面的实验数据, 因此无法进行直接比较. 不过, 根据文前中相关理论计算与实验数据及相近质量分子的计算结果的比较可以断定, 由此导出的分子常数应该是准确的.

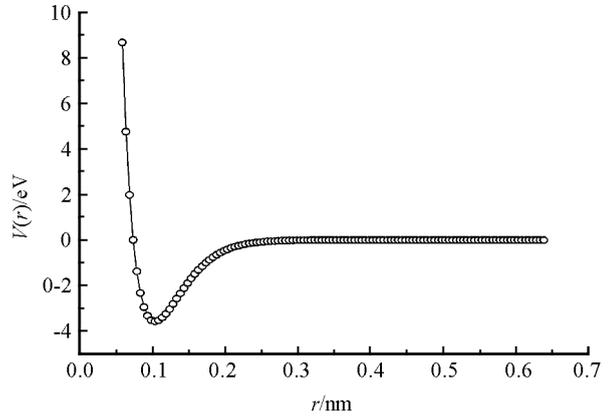


图 1 NH 分子基态的势能曲线

表 3 CCSD(T)/cc-PVQZ 理论水平下 NH 自由基的离心畸变常数( $J=0$  时)

$\nu$	$D_\nu (\times 10^{-3})$ /cm <sup>-1</sup>	$H_\nu (\times 10^{-7})$ /cm <sup>-1</sup>	$L_\nu (\times 10^{-11})$ /cm <sup>-1</sup>	$M_\nu (\times 10^{-15})$ /cm <sup>-1</sup>	$N_\nu (\times 10^{-18})$ /cm <sup>-1</sup>	$O_\nu (\times 10^{-22})$ /cm <sup>-1</sup>
0	1.582 275 9	1.226 275 2	-1.958 493 1	1.839 573 5	-0.357 575 87	0.186 506 48
1	1.594 197 5	1.134 178 2	-1.976 879 6	1.378 733 9	-0.399 566 05	-0.045 823 603
2	1.611 845 3	1.027 310 6	-2.063 719 8	0.756 477 09	-0.514 532 57	-0.496 133 62
3	1.636 811 5	0.897 813 46	-2.252 300 5	-0.189 239 23	-0.769 392 50	-1.465 952 9
4	1.671 298 3	0.733 577 88	-2.602 575 5	-1.772 390 6	-1.316 251 7	-3.710 862 4
5	1.718 452 6	0.515 122 47	-3.226 429 5	-4.645 251 2	-2.520 619 2	-9.285 585 2
6	1.782 938 8	0.209 491 87	-4.343 850 3	-10.270 076	-5.332 783 8	-24.344 278
7	1.871 982 3	-0.242 537 07	-6.418 838 8	-22.238 495	-12.493 126	-69.703 932
8	1.997 409 5	-0.955 792 87	-10.525 713	-50.463 532	-33.062 765	-227.960 67
9	2.180 030 5	-2.176 345 7	-19.487 505	-126.953 00	-103.159 51	-906.965 26
10	2.460 313 9	-4.510 585 2	-42.189 146	-381.088 42	-411.513 40	-4 878.522 2
11	2.929 630 0	-9.806 085 5	-115.617 29	-1 557.300 8	-2 476.899 3	-43 700.328
12	3.853 650 9	-26.226 181	-495.100 05	-11 912.868	-34 120.917	-1.096 691.9
13	6.595 829 6	-143.333 52	-7.58.253 7	-600 166.30	-5 552 748.2	-580 618 010

### 3 结 论

本文利用 CCSD(T)/cc-PVQZ 方法对基态( $X^3\Sigma^-$ )进行了平衡核间距及谐振频率及离解能  $D_e$  的优化与计算,且拟合出了 Murrell-Sorbie 势能函数.将基态理论计算结果与光谱实验数据进行了比较.结果表明,该计算结果与实验结果吻合得较好.计算得到的 NH 分子基态( $X^3\Sigma^-$ ) Murrell-Sorbie 势能函数解析式准确地反映了它的结构特性和能量变化,从表 1 中不难看出,利用 CCSD(T)方法在 cc-PVQZ 基组下计算得到的结果很接近实验数据,优于其他文献的计算结果,这说明本文的计算是成功的.也就是说,表 2 中拟合的数据是可靠的;通过求解核运动的径向薛定谔方程得到了  $J=0$  时的全部 14 个振动能级和惯性转动常数及离心畸变常数.

### 参考文献:

- [1] 江文世,吴开映. LiH、BeH 和 BH 基态分子结构与势能函数 [J]. 四川师范大学学报:自然科学版, 2007, 28(4): 469-471.
- [2] XIONG B K, TANG Q B, WANG L, et al. Structure and Analytical Potential Energy Function of the Ground State of HS Molecule [J]. J Xinyang Nor Univ (Nat Sci Ed), 2009, 22(3): 378-381.
- [3] MATSUNAGA N, ZAVITSAS A A. Comparison of Spectroscopic Potential and a Priori Analytical Function. the Potential Energy Curve of the Ground State of the Sodium Dimer,  $^1\Sigma_g^+$  Na<sub>2</sub> [J]. J Chem Phys, 2004, 120(12): 5624-5630.
- [4] 岳 莉,吴位巍,令狐荣锋,等. NaH, NaD 分子基态( $X^1\Sigma^+$ )的结构与势能函数 [J]. 西南大学学报:自然科学版, 2007, 29(9): 77-80.
- [5] HORST M A T, SCHATZ G C, HARDING L B. Potential Energy Surface and Quasi-Classical Trajectory Studies of the BEF+H<sub>2</sub> Reaction [J]. J Chem Phys, 1999, 105(2): 558-572.
- [6] 江文世. CeH 分子势能函数与热力学性质的理论计算 [J]. 西南大学学报:自然科学版, 2009, 31(9): 106-109.
- [7] 胡军远. 氮磷砷的部分氢化物分子的结构与势能函数 [D]. 信阳:信阳师范学院, 2007: 32-33.
- [8] 蒋利娟,侯振雨,刘玉芳,等.  $^{14}\text{NH}$  自由基基态与第一激发态的结构与势能函数 [J]. 河南师范大学学报:自然科学版, 2006, 34(4): 59-61.
- [9] 熊保库,冯一兵,王 林,等. NH 分子  $X^3\Sigma^-$  和  $B^1\Sigma^+$  态的分析势能函数 [J]. 安徽师范大学学报:自然科学版, 2010,

33(3): 226–229.

- [10] 李 权, 朱正和. CH, NH 和 OH 自由基基态与低激发态分子结构与势能函数 [J]. 物理学报, 2006, 55(1): 102–106.
- [11] Brazier C R, Ram R S, Bernath P F. Fourier Transform Spectroscopy of the  $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$  Transition of NH [J]. J Mol spectrosc, 1986, 120: 381–402.
- [12] JAN M L, MARTIN. Spectroscopic Quality ab Initio Potential Curves for CH, NH, OH and FH. A Convergence Study [J]. Chem Phys Lett, 1998, 292: 411–420.
- [13] HUBER K P, HERZBERG G. Molecular Spectrum and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules-Tables [M]. Princeton: Van Nostrand, 1979.
- [14] 朱正和, 俞华根. 分子结构与分子势能函数 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [15] HERZBERG G. Molecular Spectra and Molecular Structure [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1979.

## Investigation of Vibrational Levels and Centrifugal Distortion Constants of $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$

HUANG Tian-shun<sup>1</sup>, XIONG Bao-ku<sup>2</sup>, SHI De-heng<sup>2</sup>

1. Electric Engineering Department, Henan Vocational and Technical College, Zhengzhou 450046, China;

2. College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang Henan 464000, China

**Abstract:** The coupled-cluster singles-doubles-approximate-triples theory [CCSD and CCSD(T)] presented in Gaussian03 program package is employed to calculate the equilibrium internuclear distance  $R_e$ , the harmonic frequency  $\omega_e$  and the dissociation energy  $D_e$  of  $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$  under a number of basis sets. The results obtained at the CCSD(T)/cc-PVQZ level of theory, i. e.  $R_3(0.10372 \text{ nm})$ ,  $D_e(3.579)$  and  $\omega_e(3282.45 \text{ cm}^{-1})$ , well agree with the values measured experimentally. The potential energy curve at this level is calculated over a wide internuclear separation range of 0.4872 to 6.3872 nm at a 0.05 nm step size and is fitted to the Murrell-Sorbie function. With the potential obtained at the CCSD(T)/cc-PVQZ level of theory, the other spectroscopic constants ( $B_e, \alpha_e$  and  $\omega_e \chi_e$ ) are calculated, and values are in excellent agreement with the experimental ones. By solving the radial Schrodinger equation of nuclear motion, the vibration levels and inertial rotation constant at rotational quantum number  $J=0$  are reported for the ground state.

**Key words:** Murrell-Sorbie function; vibrational level; centrifugal distortion constant

责任编辑 潘春燕

