

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.57.019

外电场下 PH 分子特性和势能函数

伍冬兰, 谭 彬, 温玉锋, 曾学锋, 谢安东

(井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

摘要: 采用密度泛函 B3P86 和单双取代耦合团簇 CCSD(T)/cc-PV5Z 方法, 结合 Dunning 相关一致五重基 cc-PV5Z 优化计算外加不同电场下的 PH 分子结构, 同时扫描单点能, 获得不同外电场作用下的平衡几何键长、偶极矩、振动频率、红外光谱和势能曲线。结果分析表明, 当外加电场时 PH 分子的物理性质参数和势能曲线都发生了较大变化, 且外加反向电场时变化幅度更明显。为了分析外电场效应, 本文引入偶极近似理论, 构建外电场作用下的势能函数模型, 同时编制程序拟合不同外电场下的势能函数, 得到拟合参数, 进而分析计算临界离解电场参量。结果与数值计算和理论分析较为一致, 误差都在 2% 以内, 说明构建的势模型用来研究外电场效应是合理和可靠的。这为进一步分析 PH 分子在外电场中分子光谱、动力学特性和 Stark 效应冷却囚禁提供重要的理论参考。

关键词: PH 分子; 势能函数模型; 外电场

中图分类号: O561.3

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2019)02-0295-06

The molecular characteristics and potential energy of PH under external field

WU Dong-Lan, TAN Bin, WEN Yu-Feng, ZENG Xue-Feng, XIE An-Dong

(College of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

Abstract: By setting different electric fields and adopting density functional B3P86 and high precision coupled cluster CCSD (T) method, combining with relevant agreement Dunning five heavy cc-PV5Z, the geometric structure of PH molecule is optimized and the single point energies are scanned. The bond lengths, dipole moments, vibration frequencies, infrared spectrum and potential energy curves are obtained. The results show that the physical properties parameters and the potential energy values will change with the change of external electric field, especially at reverse direction electric field. In order to analyze the external field effect and get the critical dissociation electric parameter, the dipole approximation is adopted to construct potential model, then the model is put to fit the corresponding potential energy curve of external electric field. It is found that the fitted critical dissociation electric parameter is reasonably consistent with the numerical calculation; *i. e.*, the relative errors are also less than 2%. So the constructed model is reliable and accurate for analyzing the external field effect. These will provide important theoretical and experimental reference for the studies of molecular spectroscopy, dynamics and molecular cooling with Stark effect.

Keywords: PH molecule; Potential function model; External field

收稿日期: 2017-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(11564019, 11147158); 江西省教育厅科研项目(GJJ170654)

作者简介: 伍冬兰(1978-), 女, 江西吉安人, 教授, 博士, 从事分子势能函数与光谱分析研究. E-mail: wudonglan1216@sina.com

1 引言

自由基广泛存在于上层大气、星际空间、放电和燃烧过程中,是许多化学反应的中间体. PH 极性氢化物是一个重要的自由基分子,在光谱学、星际化学、量子化学和光化学领域得到广泛关注^[1-4],许多实验^[5-11]和理论^[12-18]工作者对 PH 分子的光谱性质进行了研究. 实验方面,1960 年,Legacy^[5]观测到了 $^3\Pi_i \rightarrow ^3\Sigma^-$ 体系的(0,1)谱带,并获得了 $^3\Pi_i$ 电子态的转动常数、自旋耦合常数和振动间隔. 1974 年,Rostas 等^[6]通过电离 PH₃ 和 PD₃ 获得了 PH 和 PD 分子,观测了 PH 分子的(0,0)和(0,1)谱带,PD 分子的(0,0)、(1,0)和(1,1)谱带,并进一步分析了这些谱带的特征. 1993 年,Goto 和 Saito^[7]研究了 PH 和 PD 分子在亚毫米微波波段的最低转动光谱线. 1996 年,Beutel 等^[8]利用磷蒸气与氢原子和氖原子反应生成并激发了 PH 和 PD 分子,进一步在红外光谱区域观测到了 $a^3\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ 跃迁. Reddy 等^[19]测得 PH 分子基态的离解能为 3.10 eV. 各种理论研究^[12-18]对 PH 分子的光谱常数和分子常数也进行了大量计算. Bruan 等^[2]采用 MRD-CI 方法计算了 PH 分子的低激发电子态的势能曲线,并且拟合得出了对应态的光谱常数. Senekowitsch 等^[18]研究了 PH 分子的第一激发态到基态的势能、偶极矩、跃迁偶极矩和分子常数. Shi 等^[17]采用 CCSD(T)方法研究了 PH 分子基态的分析势能函数、光谱常数和振动能级等. Gao 等^[16]在 MRCI+Q/aug-cc-PV5Z 水平上优化了 PH 分子低激发电子态的几何结构和光谱特性;李应发^[20]计算了 PH 分子基态的结构和势能函数;王杰敏等^[21]分析了 PH 分子基态的分子常数,等等. 这些文献详细分析得到了 PH 自由基分子的结构、势能函数、光谱和分子常数,但大多没有考虑外加电场对分子结构、光谱和分子常数的影响. 而在光谱测量过程中往往会加入电场或激光场,这样就增加了外电场与分子体系的相互作用,从而导致分子的结构、物理特性及势能函数等都会发生变化^[22-24]. PH 自由基具有较大的固有电偶极矩,在外电场中受到电场偶极力作用较大,是分子交、直流 Stark 效应冷却的重要候选分子^[25]. 本文在考虑外电场的作用下,研究 PH 自由基分子的结构、物理性质、势能函数与光谱参量,同时分析分子特性和势能函数的外场效应.

本文首先采用 B3P86/cc-PV5Z 方法,优化计

算外加不同电场下 PH 分子结构和物理性质,分析外电场对其几何结构和物理性质参数的影响,判断离解电场所处范围;然后设置合适的外电场参数,再利用单双取代耦合团簇 CCSD(T)方法,扫描计算单点能获得势能曲线;最后利用构建的外电场中的势能函数模型编制程序拟合势能曲线,得出拟合参数,与数值计算和理论分析相比较,进一步确认构建模型的合理和可靠性,准确找出临界离解电场参量. 这为分析分子光谱、动力学特性和分子 Stark 效应冷却提供了理论和实验参考.

2 计算方法

利用不同的方法和基组优化计算无外电场下 PH 分子基态的几何结构和能量,通过与实验值进行比较,同时结合能量最低原理^[26],优选出密度泛函 B3P86 方法和 Dunning 相关一致五重基 cc-PV5Z 进行优化计算. 沿分子轴 Z(H-P 连线)方向加上一系列有限的外电场(-0.04~0.04 a. u.),优化计算获得 PH 分子的几何构型、偶极矩、振动频率和红外光谱,采用高精度耦合团簇 CCSD(T)方法,扫描外加不同电场下 PH 分子的单点能获得势能曲线,最后分析物理性质参数和势能曲线的外场效应. 全部计算采用 Gaussian03 程序包完成.

采用 Morse 势模型拟合无外场下的势能函数,利用偶极近似理论构建外电场下分子势能函数模型,同时编制程序拟合不同外电场下的势能曲线,得出拟合参数,与数值计算和理论分析结果进行比较,判断模型的合理和可靠性,得出准确的临界离解电场参量.

3 解析势能函数模型

采用 Morse 势模型拟合无外电场下的势能曲线,其中 Morse 势是适用于稳定的双原子分子的三参数函数^[27]

$$V(r) = D_e [1 - e^{-a(r-R_e)}]^2 \quad (1)$$

式中, D_e 是离解能; r 为核间距; R_e 为平衡核间距; a 是 Morse 参量.

当外加电场作用下,增加了外电场与分子体系的相互作用哈密顿量,分子体系能量的哈密顿量 H 变为^[28, 29]

$$H = H_0 + H_{int} \quad (2)$$

H_0 为无外电场时的哈密顿量, H_{int} 为外电场与分子体系的相互作用哈密顿量. 但考虑外电场与分子体系的相互作用后,哈密顿量会变得非常复杂.

而在偶极近似下, 外电场 E 与分子体系的相互作用哈密顿量可以表示为

$$H_{\text{int}} = -\mu \cdot E \quad (3)$$

式中 μ 为分子电偶极矩. 因此外电场下分子的势能可分为无外电场的势能和外电场与分子间的相互作用势能, 其标量表达式为:

$$V(r) = D_e (1-y)^2 + br \quad (4)$$

其中, $y = e^{-a(r-R_e)}$, $b = -E(q + \alpha E)$ 是与外电场有关的量 (相当于电场力). 无电场时, 势能的零点在 R_e 处的势能最小点处. 如不计零点振动能, D_e 是离解能; a 是 Morse 参数; r 为核间距; q 是与固有偶极矩对应的偶极子电荷; α 是外电场作用下产生的诱导偶极矩对应分子极化有关的电极化率参数.

4 结果和讨论

4.1 不同外电场下 PH 分子结构和物理参数

PH 分子为线性双原子分子, 属于 $C_{\infty v}$. 沿分子轴 Z 加上正向电场 ($0 \sim 0.04$ a. u.) 和反向电场

($-0.04 \sim 0$ a. u.), 在 B3P86/cc-PV5Z 水平上优化计算 PH 分子, 得到在不同外电场中的稳定分子结构和物理性质参数. 分析表明, PH 分子结构的对称性不随外电场的改变而改变, 仍为 $C_{\infty v}$, 电子组态也都为 $X^3 \Sigma^-$. 键长、偶极矩、振动频率和红外光谱的结果都列于表 1, 键长、偶极矩、振动频率和红外光谱随外电场的变化关系绘于图 1. 表 1 中本文计算无外电场时的偶极矩为 0.4679 Debye, 与文献[16] 0.1877 a. u. (0.4771 Debye) 较接近, 相对误差仅为 1.9%. 从图 1 可看出, PH 分子的键长和红外光谱都随外加反向电场的增而增, 随正向电场先减后增, 且在 0.02 a. u. 时键长和红外光谱达到最小值, 其中外加反向电场时增大的幅度较大; 偶极矩和振动频率随外加电场的变化情况与前者正好相反. 这些分析说明, 反向电场对分子固有电偶极矩的作用更大, 极化现象更明显, 导致分子的电荷分布、几何结构和物理性质参数变化幅度也较大. 综合分析发现, 这些物理性质与同簇氢化物 $NH^{[23]}$ 的变化趋势是一样的.

表 1 外电场下 PH 分子基态键长、偶极矩、振动频率和红外光谱

Tab. 1 Bond lengths, vibration frequencies, dipole moments and infrared (IR) spectra in external electric fields

| $E/\text{a. u.}$ | -0.06 | -0.05 | -0.04 | -0.03 | -0.02 | -0.01 | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.06 |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $R_e/(0.1 \text{ nm})$ | 1.5958 | 1.5283 | 1.4886 | 1.4629 | 1.4445 | 1.4322 | 1.4242 | 1.4198 | 1.4185 | 1.4202 | 1.4251 | 1.4337 | 1.4470 |
| μ/Debye | 0.2592 | 0.3438 | 0.3922 | 0.4228 | 0.4444 | 0.4587 | 0.4679 | 0.4729 | 0.4744 | 0.4724 | 0.4668 | 0.4569 | 0.4414 |
| f/cm^{-1} | 1527.41 | 1851.21 | 2036.95 | 2161.44 | 2258.85 | 2329.16 | 2376.44 | 2403.25 | 2411.19 | 2400.69 | 2370.99 | 2320.14 | 2245.13 |
| $IR/\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 70.27 | 65.71 | 62.60 | 60.47 | 58.88 | 57.79 | 57.08 | 56.68 | 56.52 | 56.72 | 57.16 | 57.93 | 59.10 |

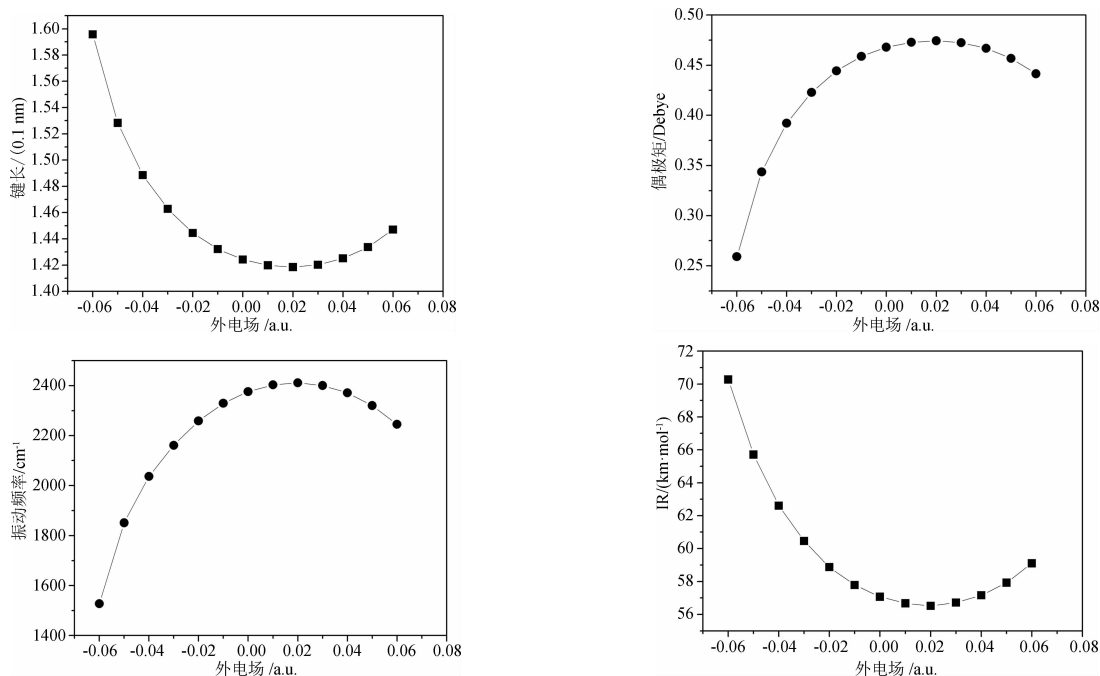


图 1 键长、偶极矩、振动频率和红外光谱随外电场的变化

Fig. 1 The varied relations of bond length, dipole moment, vibration frequency and IR with external fields

4.2 不同外电场下 PH 分子势能函数

4.2.1 无外电场下 PH 分子势能函数 采用耦合团簇 CCSD(T)/cc-PV5Z 方法,扫描无外电场下 PH 分子的单点能,设置变化步长为 0.005 nm,共计算 50 个从头算势能点. 利用画图软件获得无外电场下的势能曲线,再利用 Morse 势模型(1)式拟合势能曲线,得到势能函数解析表达式的参数值列

表 2 无电场下 PH 分子势能函数拟合参数

Tab. 2 The fitted parameters of PH molecule without external electric field

| | Cal. | Fit. | Exp. [9] | Exp. [10] | Exp. [11] | Exp. [19] | Lit. [12] | Lit. [13] | Lit. [14] | Lit. [15] | Lit. [16] | Lit. [17] |
|--------------------|---------|--------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| R_e/nm | 0.1424 | 0.1420 | 0.1422 | 0.1422 | 0.1421 | 0.1422 | 0.1412 | 0.1426 | 0.1421 | 0.1425 | 0.1420 | 0.1424 |
| D_e/eV | 3.168 | 3.162 | 3.165 | — | — | 3.10 | 2.03 | 3.04 | 3.131 | 3.165 | 3.18 | 3.162 |
| f/cm^{-1} | 2376.44 | — | 2365.2 | 2363.78 | 2366.79 | 2363.77 | 2515 | 2365.9 | 2356 | 2367 | 2392.51 | 2368.48 |
| a/nm^{-1} | — | 18.75 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

4.2.2 不同外电场下 PH 分子势能函数 沿 Z 轴分别加上正向电场(0.01~0.04 a. u.)和反向电场(-0.04~-0.01 a. u.),采用相同方法进行单点能扫描,其中变化步长设为 0.1 nm,共计算 30 个从头算势能点,不同外电场下的势能曲线全部绘于图 2 中. 从图中可看出,随着正向电场的增加,平衡键长变化不大,离解能缓慢减小;而随着反向电场的增加,平衡键长逐渐增大,离解能急剧减小,最

于表 2,为了便于比较,其它理论计算和实验值也列于表 2 中. 结果表明,本文的计算值与其它理论值相差不大,拟合参数与实验值^[9]也吻合较好,相对误差分别为 0.141%和 0.095%,说明用 Morse 势模型拟合无外电场下的势能函数是可靠的,可以用来进一步拟合外电场作用下的无外场势能函数部分.

后当外电场为-0.06 a. u. 时,势能函数开始出现一个稳定极小点和一个非稳定极大点,类似“火山态”^[27]. 而且随着外加电场的增加,极小和极大点之间的势垒都减小,说明随着外电场的增加,离解能都减小,尤其是外加反向电场时减小的更明显,也就是说,更容易离解,这与物理性质参数变化分析结果是一致的,因此应从反向电场中找出临界离解电场参量.

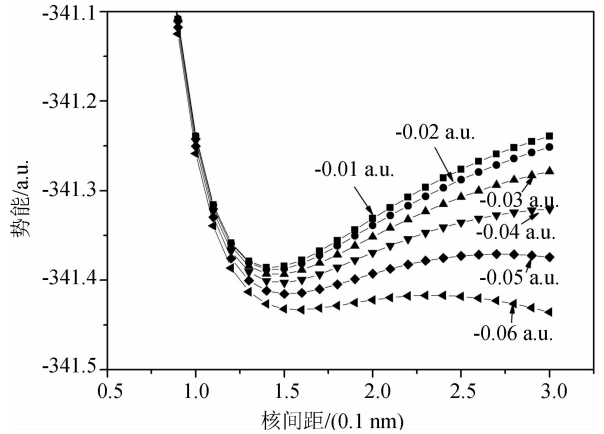
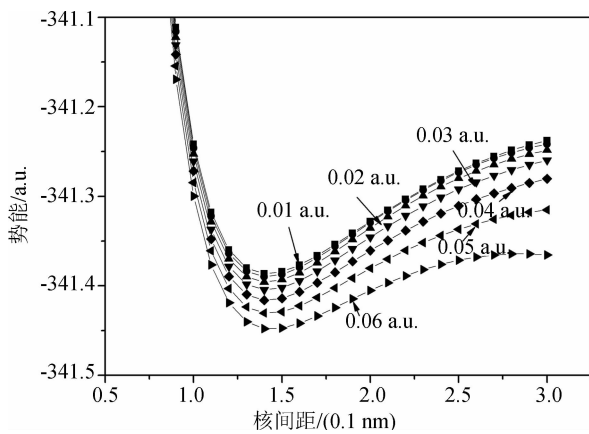


图 2 不同外电场下的势能曲线

Fig. 2 The potential energy curves of PH in different external electric fields

为了找出合理的临界离解电场,进一步优化计算外加反向电场的分子结构. 当设置反向电场为-0.073、-0.072和-0.07 a. u. 时,优化都不能进行,这说明分子已经发生离解,逐步减小电场,发现当电场减为-0.0697 a. u. 时,优化才能够进行. 设置外加电场为-0.0697 a. u. 进行单点能扫描,获得势能曲线. 为了更容易看出临界离解电场的变

化趋势,把外加电场为-0.06和-0.0697 a. u. 的单点能势能曲线都绘于图 3 中. 图 3 表明,当反向电场达到-0.0697 a. u. 时,势能曲线的稳定点消失,势垒趋于 0,分子开始发生离解. 因此 PH 分子在外电场中的临界离解电场为-0.0697 a. u., 对应的离解键长、偶极矩和振动频率分别为 0.1791 nm、0.0026 Debye 和 778.17 cm^{-1} .

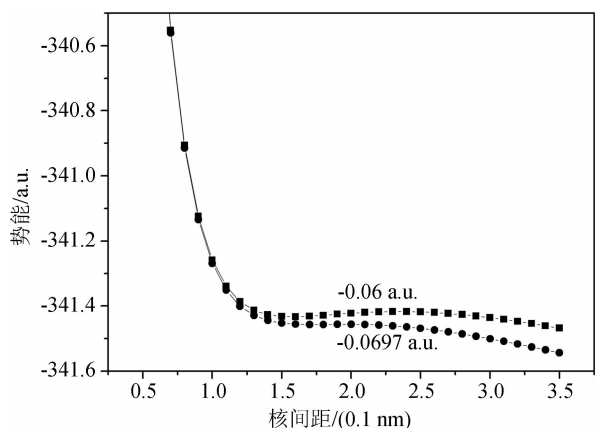


图 3 临界电场下的势能曲线

Fig. 3 The potential energy curve of PH in critical dissociation electric field

4.2.3 反向电场下 PH 分子势能函数模型及拟合参数 利用构建的外电场下的势能函数模型(4)式, 编制程序拟合临界电场的势能曲线, 得出外场参数 $b = -20.35 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$. 引入 $z = b/2aD_e$ 计算临界电场参数, 再由势能极值条件可得临界离解键长为:

$$R_c = R_e + (1/a) \ln 2 = R_e + 0.6931/a \quad (5)$$

由于 PH 属于异核双原子自由基分子, 因此外电场作用下分子的极化被忽略, 即 $\alpha = 0$, 由离解条件可得到临界离解电场 E_c 为:

$$E_c = aD_e/2q \quad (6)$$

由上两式分别计算不同外电场下的临界离解电场和键长并与数值计算值相比, 结果表明, 当外电场为 -0.0679 a.u. 时, 临界离解电场 E_c 和键长 R_c 分别为 -0.0671 a.u. 和 0.1790 nm , 与数值计算结果 -0.0697 a.u. 和 0.1791 nm 最接近, 相对误差仅为 1.18% 和 0.06% , 这说明构建的模型是合理和可靠的.

5 结论

本文采用高精度的密度泛函 B3P86 和耦合团簇理论 CCSD(T) 方法, 结合 cc-PV5Z 基组分别优化计算了外加不同电场下 PH 分子结构和物理性质, 同时扫描了单点能. 结果表明, 平衡键长、偶极矩、振动频率和红外光谱随外电场的变化也变化, 且在反向电场中变化幅度较大. 势能曲线随着正向和反向电场的增加, 离解能都下降, 但外加反向电场时减小的幅度更大, 平衡核间距变化较小, 势能曲线图中出现类似“火山态”的极小和极大点, 两者间的势垒逐渐减小. 当达到临界电场时, 势能

曲线的稳定点消失, 势垒趋于 0, 说明分子开始发生离解. 利用双原子势模型 Morse 势拟合无外场下的势能函数, 得出势参数与实验值吻合较好, 再采用构建的外电场势模型编制程序, 拟合不同反向电场下势能函数曲线, 得出相应的拟合参数, 分别与数值计算结果相比, 给出合理的临界离解电场参数, 两者相对误差仅为 1.18% 和 0.06% , 说明构建的外电场下势能函数模型是合理和可靠的. 这可以为进一步研究外电场中分子光谱、动力学特性和分子 Stark 效应冷却提供重要的理论参考.

参考文献:

- [1] Theme L R, Anicich V G, Prasad S. S, *et al.* The chemistry of phosphorus in dense interstellar clouds [J]. *Astrophys*, 1984, 280: 139.
- [2] Bruna P J, Hirsch G, Peyerimhoff S D. Non-empirical CI potential curves for the ground and excited states of PH and its positive ion [J]. *Mol Phys*, 1981, 42: 875.
- [3] Park J K, Sun H. Dipole and transition moments of SiH, PH and SH by ab initio effective valence shell Hamiltonian method [J]. *Chem Phys Lett*, 1992, 195: 469.
- [4] Schadee A. An upper limit of the swan band intensity in a sunspot spectrum [J]. *Solar Phys*, 1970, 15: 345.
- [5] Legay F. Analyse the (1, 0) band of the ${}^3\Pi_1 - {}^3\Sigma^-$ system of PH [J]. *Can J Phys*, 1960, 38: 797.
- [6] Rostas J, Cossart D, Bastien J R. Rotational analysis of the PH and PD $A^3\Pi_1 - X^3\Sigma^-$ band systems [J]. *Can J Phys*, 1974, 52: 1274.
- [7] Goto M, Saito S. Note on the interpretation of certain ${}^2\Delta$, ${}^2\Pi$ bands of SiH [J]. *Chem Phys Lett*, 1993, 211: 443.
- [8] Beutel M, Setzer K D, Shestakov O, *et al.* The $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ transitions of PH and PD [J]. *Chem Phys Lett*, 1996, 249: 183.
- [9] Huber K P, Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure IV constants of diatomic molecules [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1978.
- [10] Ram RS, Bernath P F. Infrared fourier transform spectroscopy of PH [J]. *J Mol Spectrosc*, 1987, 122: 275.
- [11] Ohashi N, Kawaguchi K, Hirota E. Far-infrared laser magnetic resonance spectra of the PH and PD radicals in $X^3\Sigma^-$ [J]. *J Mol Spectrosc*, 1984,

- 103; 337.
- [12] Cade P E, Huo W M. Electronic structure of diatomic molecules. VII. A. Hartree-Fock wavefunctions and energy quantities for the ground states of the second-row hydrides, AH [J]. J Chem Phys, 1967, 47: 649.
- [13] Meyer W, Rosmus P. PNO-CI and CEPA studies of electron correlation effects. III. Spectroscopic constants and dipole moment functions for the ground states of the first-row and second-row diatomic hydrides [J]. J Chem Phys, 1975, 63: 2356.
- [14] Woon D E, Dunning T H. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. I. Multi-reference configuration interaction calculations for the second row diatomic hydrides [J]. J Chem Phys, 1993, 99: 1914.
- [15] Hirata S, Yanai T, De Jong W A, *et al.* Third-order Douglas-Kroll relativistic coupled-cluster theory through connected single, double, triple, and quadruple substitutions; applications to diatomic and triatomic hydrides [J]. J Chem Phys, 2004, 120: 3297.
- [16] Gao Y F, Gao T. A theoretical study on low-lying electronic states and spectroscopic properties of PH [J]. Spectrochim Acta A, 2014, 118: 308.
- [17] Shi D H, Zhang J P, Liu Y F, *et al.* Theoretical investigation of PH ($X^3\Sigma^-$) radical: analytic potential energy function, spectroscopic parameters and vibrational manifolds ($J=0$) [J]. J Mol Spectrosc, 2008, 861: 74.
- [18] Senekowitsch J, Rosmus P, Werner H J, *et al.* MCSCF-CI calculations of radiative transition probabilities of PH and PD [J]. Z Naturforsch A, 1986, 41: 719.
- [19] Reddy R R, Ahammed Y N, Pao A S, *et al.* Dissociation energies of PH and PH^+ [J]. J Quant Spectrosc Radiat Transfer, 1995, 54: 1035.
- [20] 李应发. PH, PD 分子基态($X^3\Sigma^-$)的结构与势能函数[J]. 原子与分子物理学报, 2007, 29: 29.
- [21] 王杰敏, 孙金锋, 施德恒, 等. PH, PD 和 PT 分子常数理论研究[J]. 物理学报, 2012, 61: 063104.
- [22] 黄多辉, 王藩侯, 万明杰, 等. 外场下 SnS 分子结构及其特性[J]. 物理学报, 2013, 62: 013104.
- [23] 杨敏, 吴永刚, 徐梅, 等. 外电场下 GaN 的特性研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35: 389.
- [24] 伍冬兰, 吴爱金, 温玉峰, 等. SiH 分子特性和势能函数的外场效应[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 2118.
- [25] Bethlem H L, Crompton F M H, Jongma R T, *et al.* Deceleration and trapping of ammonia using time-varying electric field [J]. Phys Rev A, 2002, 65: 0534161.
- [26] 朱正和. 原子分子反应静力学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [27] 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.
- [28] 徐国亮, 朱正和, 马美仲, 等. 甲烷激发态外场效应[J]. 物理学报, 2005, 54: 3087.
- [29] Chaudhuri R K, Mudholkar A, Freed K F, *et al.* Application of the effective valence shell Hamiltonian method to accurate estimation of valence and Rydberg states oscillator strengths and excitation energies for π electron systems [J]. J Chem Phys, 1997, 106: 9252.

引用本文格式:

中文: 伍冬兰, 谭彬, 温玉峰, 等. 外电场下 PH 分子特性和势能函数 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 295.

英文: Wu D L, Tan B, Wen Y F, *et al.* The molecular characteristics and potential energy of PH under external field [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2019, 56: 295.