

Van der Waals Complexes
Mid-Infrared Laser Spectroscopy

范德瓦耳斯复合物 中红外激光光谱

郑 锐 著



科学出版社

范德瓦耳斯复合物 中红外激光光谱

郑 锐 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

范德瓦耳斯相互作用很大程度上可以说是物理学、化学以及生物学中各类现象的本源和动力。基于激光光谱方法和超声分子束技术,研究范德瓦耳斯复合物光谱、结构和动力学性质是深入理解范德瓦耳斯相互作用的重要手段,也是理解许多物质物化特性的基本方法。本书从范德瓦耳斯相互作用的基本理论出发,详细地阐述了实验上研究范德瓦耳斯复合物的方法,重点介绍了光谱测量和分析的基本方法以及分子光谱学和激光光谱学的相关内容;本书从第6章至第11章详细地介绍了几个含 N_2O 范德瓦耳斯复合物的研究实例 $[\text{Rg}-\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2-\text{N}_2\text{O}$ 、 $(\text{N}_2\text{O})_2$ 、 $(\text{N}_2\text{O})_3$ 、 $\text{O}_2-\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{Rg}_2-\text{N}_2\text{O}]$,并将光谱测量和分析的方法贯穿于实例之中,让读者能够深入了解范德瓦耳斯力和范德瓦耳斯复合物的基本理论、光谱特征以及动力学性质。

本书可以作为原子分子物理专业高年级本科生和研究生学习和研究的指导用书,尤其是从事激光光谱学和分子光谱方面的学习和研究的相关人员。同时,本书能够为冷原子分子和量子化学计算等方面的研究提供有益参考。

图书在版编目(CIP)数据

范德瓦耳斯复合物中红外激光光谱/郑锐著. —北京: 科学出版社, 2016.9

ISBN 978-7-03-049654-6

I. ①范… II. ①郑… III. ①范德瓦耳斯力-激光光谱-研究

IV. ①O561.4 ②O433.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 201416 号

责任编辑: 裴 威 昌 盛 / 责任校对: 钟 洋

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 铭轩堂设计

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 9 月第 一 版 开本: 720 × 1000 B5

2016 年 9 月第一次印刷 印张: 14

字数: 267 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

分子间作用力在气液相变、表面吸附和脱附、蛋白质折叠等诸多物理、化学和生命过程中起着关键性作用。范德瓦耳斯复合物光谱、结构和动力学研究是深入了解分子间作用力本质的重要手段。范德瓦耳斯复合物体系作为研究分子间弱相互作用的一种典型模型,是实验和理论研究的热点之一。氧化亚氮 (N_2O) 是一种重要的痕量气体分子,在大气化学和化学反应动力学方面有重要研究意义,因此准确描述 N_2O 和其他原子或分子之间的相互作用动力学是量子化学和分子光谱领域的重要研究课题。利用超声分子束中红外激光光谱技术,本书研究了几种含 N_2O 范德瓦耳斯复合物的振动转动光谱。主要结果如下:

(1) $\text{He-N}_2\text{O}$ 在 N_2O 单体对称伸缩振动附近 ($\sim 1285\text{cm}^{-1}$) 的振转光谱。我们测量和标识了 22 条谱线 (对应于 25 个振转跃迁),将基态分子参数和激发态的离心畸变常数都固定于文献值,利用最小二乘拟合,得到了 $\text{He-N}_2\text{O}$ 复合物的振动激发态参数。光谱研究结果表明,在 N_2O 单体对称伸缩振动激发条件下 $\text{He-N}_2\text{O}$ 复合物内部有强烈的非刚性效应和大幅度分子间振动。

(2) $\text{Ne-N}_2\text{O}$ 在 N_2O 单体对称伸缩振动附近 ($\sim 1285\text{cm}^{-1}$) 的振转光谱。我们测量和标识了 43 条 $^{20}\text{Ne-N}_2\text{O}$ 和 22 条 $^{22}\text{Ne-N}_2\text{O}$ 谱线,将基态分子参数和激发态的高阶离心畸变常数都固定于文献值,利用最小二乘拟合,得到了这两种同位素复合物的振动激发态参数。

(3) $\text{Kr-N}_2\text{O}$ 四种同位素复合物在 N_2O 单体对称伸缩振动附近的振转光谱,即: $^{82}\text{Kr-N}_2\text{O}$ 、 $^{83}\text{Kr-N}_2\text{O}$ 、 $^{84}\text{Kr-N}_2\text{O}$ 和 $^{86}\text{Kr-N}_2\text{O}$ 。利用最小二乘法拟合,我们给出了四种同位素复合物精确的基态和激发态分子常数。四种同位素复合物的振动频移随 Kr 原子的质量增加略有增大。我们还发现 $\text{N}_2\text{O-Rg}$ ($\text{Rg} = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$) 在 N_2O 单体 ν_1 振动带附近的带头频移也能够用 Buckingham 势能模型进行解释,但是 $\text{He-N}_2\text{O}$ 的带头频移却严重地偏离该模型。

(4) $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 在 N_2O 单体对称伸缩振动附近的振转光谱和势能面。我们测量并标识了 $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物的 152 条谱线,采用全局拟合方法,确定了精确的基态和激发态转动常数和离心畸变常数。与单体振动频率相比, $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物在 N_2O ν_1 振动激发条件下的振动频移为 $+0.8363\text{cm}^{-1}$ 。基于量子化学从头算理论,采用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 方法构建了四维高精度势能面,确定了该复合物的平衡构型。通过束缚态计算,我们详细地分析了 $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物的分子间振动模式,将

Rezaei 等在实验上所观测到的组合频带光谱归属于 $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物分子间平面对旋振动模式, 理论计算值为 23.086cm^{-1} , 与实验值 22.334cm^{-1} 吻合得非常好. 另外, 根据转动能级的理论计算结果, 我们预测了 $^{14}\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 和 $^{15}\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 两种同位素复合物的纯转动光谱, 理论计算结果的标准偏差在 0.0025cm^{-1} 以内.

(5) $(\text{N}_2\text{O})_2$ 在 N_2O 单体对称伸缩振动附近的振转光谱. 我们首先测量和标识了 $(\text{N}_2\text{O})_2$ 复合物非极性异形体近 400 个新的跃迁. 通过光谱分析, 发现了除了 $K'_a = 0, 1$ 能级之外, 在 P 支光谱 $K'_a = 6, 7, 8$ 和 R 支光谱 $K'_a = 9$ 的子带都存在强烈的微扰作用. 对于光谱参数拟合, 我们去除了有微扰的谱线, 采用最小二乘拟合, 我们确定了基态和激发态所有的转动常数和离心畸变常数. 拟合的标准偏差为 0.0006cm^{-1} , 这与实验的测量精度非常接近. 我们在 1280cm^{-1} 附近观测到了一个新的谱带, 这个谱带可以标识为 $(\text{N}_2\text{O})_2$ 极性异步振动二聚体. 谱带的振动带头被确定为 $1280.0027(2)\text{cm}^{-1}$, 与 N_2O 单体振动频率相比, 该谱带的振动频移为红移, 大小约为 4.9cm^{-1} .

(6) 利用超声分子束和像散型多程吸收池中红外激光光谱仪, 我们测量和分析了 N_2O 三聚体在 $1284.8\sim 1286.5\text{cm}^{-1}$ 的光谱, 并将该谱带的谱线数量扩充到 118 条, 通过全局最小二乘拟合, 给出了更精确的光谱常数. 实验结果可以为今后该谱带其他含 N_2O 单体复合物的光谱测量和标识提供重要参考.

(7) 利用半导体二极管激光光谱仪, 通过超声分子束方法探测了 $\text{O}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物在 N_2O 单体分子 ν_1 伸缩振动带附近的红外光谱. 将所测光谱标定为 $\text{O}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物的 8 个光谱带并进行了转动分析, 拟合得到了振动激发态的分子常数, 并由此计算得出复合物在振动激发态的惯量亏损为 $0.29(23)\text{amu}\cdot\text{\AA}^2$. 在拟合中同时确定的振动带头为 $1284.75101(65)\text{cm}^{-1}$, 相对 N_2O 单体 ν_1 带的带头有 0.15229cm^{-1} 的红移, 相比类似的闭壳层复合物 $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 的带头移动要小很多. 复合物中两单体分子的质心间距也被确定为 $3.4202(12)\text{\AA}$, 与基态数据相比变化并不明显.

(8) 利用中红外半导体二极管激光光谱仪, 基于超声分子束技术, 我们在 N_2O 单体 ν_1 振动带测量和分析了三聚体复合物 $\text{Ne}_2\text{-N}_2\text{O}$ 和 $\text{Ar}_2\text{-N}_2\text{O}$ 的振转光谱. 通过最小二乘拟合确定了精确的激发态分子常数, $^{20}\text{Ne}_2\text{-N}_2\text{O}$ 和 $\text{Ar}_2\text{-N}_2\text{O}$ 的振动频率被确定为 $\nu_0 = 1285.3407(1)$ 和 $1285.3312(1)\text{cm}^{-1}$. 我们尝试地标识了 $\text{Kr}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物的 Q 支谱线, 该复合物的振动频率约为 1285.1166cm^{-1} . 基于简单的 Buckingham 分子间势能函数, 我们成功地解释了 $\text{Ne}_2\text{-N}_2\text{O}$, $\text{Ar}_2\text{-N}_2\text{O}$ 和 $\text{Kr}_2\text{-N}_2\text{O}$ 三种复合物的振动频移增量. 通过外推的方法, 我们预测了 $\text{Xe}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物的振动频率.

本书得到国家自然科学基金项目 (项目编号: 11304095) 和华北水利水电大学科研团队培育项目 (项目编号: 320009) 经费的资助. 感谢段传喜教授、吕健教授、

翟艳丽博士、赵爱清和王红利老师在此书编写过程中给予的帮助.

本书是作者近十年来在范德瓦耳斯复合物中红外激光光谱方面研究工作的总结, 因水平有限, 文中内容如有不当之处, 恳请读者不吝指正.

作 者

目 录

前言

第 1 章 范德瓦耳斯复合物简介	1
1.1 引言	1
1.2 范德瓦耳斯复合物和范德瓦耳斯相互作用	1
1.3 分子间相互作用力基本理论	3
1.3.1 交换排斥势	4
1.3.2 静电势	5
1.3.3 感应作用势	6
1.3.4 色散势能	6
1.4 范德瓦耳斯复合物的研究意义	8
1.5 本书结构	10
参考文献	10
第 2 章 范德瓦耳斯复合物光谱研究方法	12
2.1 平衡腔方法	12
2.2 超声分子束方法	13
2.2.1 引言	13
2.2.2 超声分子束动力学特征	15
2.3 范德瓦耳斯复合物分子束光谱研究方法	21
2.3.1 分子束电子共振光谱	22
2.3.2 激光诱导荧光光谱	22
2.3.3 傅里叶变换微波谱	23
2.3.4 非线性拉曼光谱	24
2.3.5 腔衰荡光谱技术	26
参考文献	28
第 3 章 光谱测量实验系统介绍	31
3.1 光源	31
3.1.1 铅盐类可调谐二极管激光器	31
3.1.2 量子级联激光器	34
3.2 真空喷射系统	34
3.2.1 真空腔与脉冲阀	34

3.2.2 多程吸收池	35
3.3 LabVIEW 程序	40
3.4 信号检测和处理系统	44
3.5 光谱的扫描方法	47
3.5.1 逐点扫描方法	47
3.5.2 快速扫描方法	48
3.6 光路与电路系统简介	54
3.7 配气系统	56
3.8 光谱分析和常用分析程序	56
3.8.1 谱线频率标定	57
3.8.2 PGOPHER	57
3.8.3 SPFIT/SPCAT	58
参考文献	59
第 4 章 氧化亚氮气体的物化性质、应用和红外光谱	62
4.1 氧化亚氮分子的物化性质	62
4.2 基本应用	64
4.2.1 火箭推进剂	64
4.2.2 内燃机	64
4.2.3 医疗	65
4.3 环境影响	65
4.4 线性三原子分子振转光谱	66
4.4.1 转动能级	66
4.4.2 能级对称性	67
4.5 氧化亚氮分子振转光谱	68
参考文献	71
第 5 章 非对称转子光谱基本理论	73
5.1 线型和线宽	73
5.1.1 自然线宽	73
5.1.2 多普勒加宽	74
5.1.3 压力加宽	74
5.2 非对称转子转动能级	75
5.3 非对称转子光谱的跃迁类型和特征	80
5.4 微扰相互作用	83
5.4.1 费米共振	83
5.4.2 科里奥利相互作用	86

参考文献	91
第 6 章 N_2O 单体对称伸缩振动带 $\text{Rg-N}_2\text{O}$ 中红外光谱	92
6.1 $\text{Rg-N}_2\text{O}$ 光谱的基本理论	92
6.2 $\text{Rg-N}_2\text{O}$ 光谱的研究背景	96
6.3 $\text{He-N}_2\text{O}$ 、 $\text{Ne-N}_2\text{O}$ 和 $\text{Kr-N}_2\text{O}$ 光谱结果和分析	98
6.3.1 $\text{He-N}_2\text{O}$ 光谱测量结果和数据分析	99
6.3.2 $\text{Ne-N}_2\text{O}$ 光谱测量结果和数据分析	103
6.3.3 $\text{Kr-N}_2\text{O}$ 光谱结果和分析	108
6.4 $\text{Rg-N}_2\text{O}$ 的结构分析和带头频移	115
6.4.1 $\text{Rg-N}_2\text{O}$ 复合物分子的结构分析	116
6.4.2 $\text{Rg-N}_2\text{O}$ 复合物分子的带头频移分析	116
6.5 本章小结	121
参考文献	121
第 7 章 $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 范德瓦耳斯复合物振转光谱与势能面	124
7.1 $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物的基本理论	124
7.2 $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物的研究背景	126
7.3 $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物的光谱测量和结果分析	127
7.4 $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物二维势能面	137
7.5 $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物等电子等质量体系的结构、动力学以及带头频移	138
7.6 $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物四维势能面和束缚态计算	139
7.6.1 势能面和束缚态计算细节	139
7.6.2 势能面结果	141
7.6.3 束缚态计算结果	142
7.7 本章小结	152
参考文献	153
第 8 章 氧化亚氮极性和非极性二聚体振转光谱	155
8.1 $(\text{N}_2\text{O})_2$ 光谱的研究背景	155
8.2 N_2O_2 光谱测量与结果分析	157
8.2.1 非极性 $(\text{N}_2\text{O})_2$	157
8.2.2 N_2O 极性二聚体	165
8.3 讨论和总结	167
参考文献	169
第 9 章 N_2O 三聚体中红外光谱	170
9.1 研究背景	170
9.2 振动标识	171

9.3	$(\text{N}_2\text{O})_3$ 三聚体光谱分析	172
9.3.1	N_2O 单体 ν_3 振动带三聚体光谱	172
9.3.2	N_2O 单体 ν_1 振动带三聚体光谱	177
9.4	光谱分析	179
9.5	结论	181
	参考文献	181
第 10 章	$\text{O}_2\text{-N}_2\text{O}$ 复合物的中红外激光光谱	182
10.1	研究背景	182
10.2	基本理论	183
10.2.1	坐标系	183
10.2.2	哈密顿量	185
10.2.3	能级的对称性及跃迁选择定则	186
10.3	实验结果	186
10.4	光谱分析	188
10.5	讨论	191
10.6	结论	194
	参考文献	194
第 11 章	$\text{Rg}_2\text{-N}_2\text{O}$ ($\text{Rg}=\text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$) 中红外激光光谱	197
11.1	研究背景	197
11.2	实验结果	199
11.2.1	$\text{Ne}_2\text{-N}_2\text{O}$ 三聚体	199
11.2.2	$\text{Ar}_2\text{-N}_2\text{O}$ 和 $\text{Kr}_2\text{-N}_2\text{O}$ 三聚体	201
11.3	讨论与总结	203
11.3.1	结构分析	203
11.3.2	振动频移	205
	参考文献	207
附录		208

第1章 范德瓦耳斯复合物简介

1.1 引言

从化学角度上说, 宇宙中形形色色的各类物质主要是由原子和分子组成的. 原子和分子通过各种相互作用有机地结合在一起形成了我们的物质世界. 这些相互作用大体上可以分为两种, 即: 分子内相互作用和分子间相互作用. 在化学上, 这两种相互作用通常又被称为化学键. 分子内相互作用是一种强键作用, 这种化学键的形成是通过电荷转移或者共用电子对等方式在原子核内质子和核外轨道上的电子之间建立静电引力作用 (主要是库仑相互作用), 从而将两个或多个原子紧密地结合在一起形成分子. 分子间相互作用是一种弱键作用, 它是通过分子的永久电偶极矩或者诱导电偶极矩等相互作用以及电荷转移等形式形成的引力和斥力的总和. 我们知道, 强键作用是原子形成分子的连接体, 也是物质物化性质的载体^[1,2]. 它主要包括共价键 (covalent bond)、离子键 (ionic band) 和金属键 (metallic band) 等. 而弱键作用却在很多领域扮演着重要的角色, 如: 超分子化学、结构生物学、聚合物科学、表面科学、纳米材料以及凝聚态物理等方面都与其有直接的关联. 弱键作用包含氢键作用和一些非共价作用, 就键能大小而言, 强相互作用的键能一般为 $10^4 \sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ ^[3], 而弱相互作用的键能一般为 $10 \sim 100 \text{cm}^{-1}$ 范围内^[4]. 氢键是一种特殊的分子间作用力, 其键能为 $100 \sim 1000 \text{cm}^{-1}$ ^[5], 所以因氢键相互形成的水能够在常温下稳定存在, 但这也要比强键的键能小了 $1 \sim 2$ 个数量级. 所以, 我们可以看出它们的成键能相差还是很大的. 弱相互作用物质的低成键能就会使得它们通常只能存在于低温环境中, 同时分子之间会有较大的距离, 键长一般为 $3 \sim 4 \text{\AA}$.

1.2 范德瓦耳斯复合物和范德瓦耳斯相互作用

科学家系统地研究范德瓦耳斯复合物 (van der Waals complex) 的道路已经走了 $40 \sim 50$ 年, 在这 $40 \sim 50$ 年, 他们做了大量的理论和实验研究工作并取得丰硕的研究成果. 这些研究成果对我们生产和生活有很大的贡献, 尤其是在高分子有机化合物、纳米材料和凝聚态物质等领域取得的成就是有目共睹的, 并推动了如物理化学、生物物理以及高分子化学等学科不断发展. 关于这个领域的研究进展化学评论杂志已给出三期报道^[6-8]. 对于范德瓦耳斯复合物, 不同时期和不同领域物理学家

或化学家给它的定义和界定的范围也不尽相同. 2006 年, 国际纯粹和应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 从弱相互作用力的角度给范德瓦耳斯复合物下了一个明确的定义: 范德瓦耳斯复合物是由非共价键作用力将各个单元结合在一起的分子体系, 包括离子复合物 (主要的引力是静电作用)、氢键复合物、电荷转移复合物以及“真正的”的范德瓦耳斯复合物 (色散力为主要作用力). 从上述定义可以看出, 广义的范德瓦耳斯复合物不仅包含以分子间相互作用力结合的分子体系, 还包含弱静电作用力和电荷转移作用的分子体系. 因此, 广义范德瓦耳斯相互作用力主要包含以下四个部分^[9]:

(A) 由泡利不相容原理 (Pauli exclusion principle) 产生的排斥相互作用, 它使得分子体系的各个组成单元保持一定距离而不发生碰撞;

(B) 永久电荷的弱静电作用、电偶极矩作用、电四极矩作用、永久电多极矩作用, 这些作用被统称为科索姆相互作用 (Keesom interaction);

(C) 分子的永久电多极矩作用在另一个分子上产生一个诱导电多极矩, 它们之间就会产生一种被称为德拜力 (Debye force) 的相互作用;

(D) 通常出现在一对或者多对分子之间, 由于瞬间诱导偶极矩的出现使得分子间产生了被称为伦敦色散力 (London dispersion force) 的瞬态相互作用.

范德瓦耳斯相互作用虽然广泛存在于我们的物质世界中, 但是直到 19 世纪 70 年代科学家才开始对这种重要的作用有了初步的认识和研究. 1873 年, 荷兰物理学家 Johannes van der Waals^[10] 对高压低温下的实际气体作出了系统的研究, 高压低温下分子相互作用理念和他的实验结果结合起来建立了用来描述实际气体性质的范德瓦耳斯方程, 其表达式如下:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.1)$$

这里的 P , V , n , R 和 T 分别为气压、体积、分子数、玻尔兹曼常量以及温度. a 是一个与分子间作用力相关的常数, b 是与气体分子的实际体积相关的常数. 上述的范德瓦耳斯方程中含有这样的信息: 由于在短距离内分子间会有很强的斥力作用, 分子占有的空间将增大, 容器内的自由空间将减小; 另外, 我们还可以看出分子体系在没长程引力的作用下体系的压强将会略微减小. 很明显, 我们可以将这种力看成经典的静电结果, 但是 Stone^[11] 用量子力学的方法得出这种作用力也具有量子力学特征.

很明显, 分子相互作用力是由带电的粒子或者粒子内电荷受到激发而产生的相互吸引和排斥的总和. 用量子力学的处理方法又可以将分子间作用细分为静电作用、感应作用、色散作用以及交换排斥作用. 可以用一级微扰理论来描述静电作用和交换排斥作用的贡献, 而对于感应作用和色散作用的贡献则需要用二级微扰理论

才能描述。这些作用力是构成范德瓦耳斯复合物纽带,也是这类物质性质的载体。因此,在接下来的部分里本书描述和讨论这些相互作用力的基本理论。

1.3 分子间相互作用力基本理论

实际上,科学家对分子间相互作用力的研究工作也是源于近五十年内的高精度激光光谱技术和精确的理论计算方法的发展而不断深入的。实验和理论的结果对理解和认识这些作用力的性质和特征起到巨大的推动作用,尤其是在最近的二十年内,随着计算机存储能力和运算速度的不断提高,理论计算工作者通过各种新的计算手段,在构造可靠的分子间势能面方面取得了长足的进步和巨大的成就。由于分子间相互作用势能面可以让我们了解我们所研究的分子体系的结构、几何构型以及动力学特征,因此势能面的计算结果必将增加我们对各类分子体系的化学物理性质的全面理解和认识,尤其是关于弱束缚作用团簇和凝聚态物质的计算结果。我们用分子势能面来描述分子间作用主要包含两个方面,即:分子间的距离和每个分子的相对方位。虽然实验方法可以描述分子体系的很多信息,但是分子间势能面不能由实验直接测量出来。构建分子间相互作用势的方法很多,但是就其基本的出发点而言,可以将这些方法分为两大类。

第一类势能面是半经验计算结果;这种势能面是以各类实验的结果为出发点,如光谱测量结果、第二维里系数以及分子束散射数据等。分子间相互作用势的初级形式可以根据所得实验的结果粗略地推算出来,并以此为基础不断调整参数从而拟合出与实验相符的势能值。因此,这类计算方法所得结果好坏与否很大程度上取决于开始推算的函数表达式的质量。

第二类势能面是通过从头算量子化方法得到的;这种势能面的计算方法是以电子的分子轨道理论为基础,并对构建的基矢加以反复的迭代运算。因此,这类方法对计算机的存储能力和运算速度要求很高。随着计算机性能不断提高,第二类方法越来越多地被计算物理学家和化学家广泛采用。这类方法基本做法:首先对体系选定的一系列几何构型作单点能量的计算,然后再通过函数拟合或插值方法得到体系的全域势能面。随着量子化学理论和计算机技术的进步,从头算方法成为获得分子间作用力的一条重要途径。特别是对于小分子体系,目前的从头算结果所达精度已经能够直接和实验结果相比拟。与稳定分子相比,范德瓦耳斯(vdW)分子的一个主要特点是势阱较浅,势能面上通常存在多个极小值,由于这些极小值间能垒较小,存在隧道效应,体系波函数分布较广,因此vdW分子的动力学性质并不是只由稳定构型所对应的极小值决定。对动力学性质的研究就必须获得体系的全程势能面,而通过实验确定的经验势能面通常只是稳定构型附近的有效势能面,采用从头算方法确定势能面就没有这种限制,可以对任意构型的势能进行计算,这是它相对

于经验势能面最主要的优点. 因此, 对于 vdW 小分子体系的势能面, 目前多采用从头算方法获得. 下面分别从计算方法和基函数的角度对从头算确定势能面的有关方法作简单的介绍. 这种计算方法的基本理论已在许多相关的文献中详细阐述过^[11-20]. 无论是何种方法, 分子间相互作用势主要包括四个部分, 可以用下式表示:

$$V^{\text{int}} = V^{\text{exch-rep}} + V^{\text{elec}} + V^{\text{ind}} + V^{\text{disp}} \quad (1.2)$$

这四项分别是交换排斥势、静电作用势、感应作用势和色散作用势. 因此, 接下来本书将介绍这些势能项的基本理论.

1.3.1 交换排斥势

分子体系中各单元中的电子库仑作用和交换排斥作用在交换排斥势中起着主导作用. 虽然不同的交换排斥微扰理论给交换排斥势的定义稍有不同, 但是在所给出的公式中, 第一级近似都与分子间轨道相互作用的重叠积分项二次根方成正比^[15]. 由于电子波函数在长程范围内随着分子间距呈指数形式衰减, 因此用分子间距 R 的指数关系式来描述势能的变化是合适的. 对于各向异性的分子体系, 可以用下列形式的方程描述

$$V^{\text{exch-rep}}(R, \theta) = \sum_{ij} A_{ij} \exp(-\beta_{ij} R) P_{ij}(\cos \theta) \quad (1.3)$$

式中的 $P_{ij}(\cos \theta)$ 是勒让德多项式, 可以看出上式中既含有径向作用部分也含有角向作用项, 因此式 (1.3) 可以较为精确地描述真实分子体系的交换排斥作用势. 尽管如此, 上式只适用于较小分子体系 (如 Ar-H₂ 和 H₂ 二聚体). 对于较大分子体系, 势能沿某个方向上可能很小甚至为零, 而沿着另一个方向可能非常大. 这种情况下, 势能函数通常因角向分量的收敛很慢而不能做有限的近似展开, 并且处理难度会随着分子体系质量增加而加大. 满意的处理方法就是在径向作用上加一个参考距离, 势能函数可以修正为

$$V^{\text{exch-rep}}(R, \theta) = A \exp[-\beta(\theta)(R - R_{\text{ref}}(\theta))] \quad (1.4)$$

$$R_{\text{ref}}(\theta) = \sum_{ij} R_{ij,\text{ref}} P_{ij}(\cos \theta) \quad (1.5)$$

$$\beta(\theta) = \sum_{ij} \beta_{ij} P_{ij}(\cos \theta) \quad (1.6)$$

通常情况下函数式 (1.4) 的收敛速度要远远快于公式 (1.3), 对于更为复杂的分子体系可以用同样的方法进行处理^[21]. 公式 (1.4)~(1.6) 没有加入一点经验假设部分,

因此它适合任何形式的分子体系. 选择适当的坐标表象, 可以进一步简化式 (1.4), 可以得到简单的交换排斥势能的表达式

$$V^{\text{exch-rep}}(R', \theta') = A \exp[-\beta(\theta')R'] \quad (1.7)$$

尽管上述方程可以用来解释分子间势能如何随分子间距的变化而变化^[22], 但是对于径向作用非常强的体系也并非完全正确, 有时还需考虑到分子体系所处的化学环境^[23].

1.3.2 静电势

静电势源于分子对的永久电荷分布相互作用, 它是一种库仑相互作用能. 在忽略子系统中的电荷交换作用, 根据微扰理论可以得出静电势就是库仑作用算符的期望值^[24]

$$V^{\text{elec}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \Psi_a^{(0)*} \Psi_b^{(0)*} \sum_{ij} \frac{e_i^{(a)} e_j^{(b)}}{R_{ij}} \Psi_a^{(0)} \Psi_b^{(0)} d\tau_a d\tau_b \quad (1.8)$$

$\Psi_a^{(0)}$ 和 $\Psi_b^{(0)}$ 是 a 分子和 b 分子未受微扰的基态波函数, R_{ij} 是 a 分子中第 i 个电荷和 b 分子中第 j 个电荷之间的距离, 积分遍及整个分子体系的作用空间. 虽然分子间的相互作用会稍稍地改变原有的电荷分布情况, 但这给静电能的影响一般只是二级或者更高级小量. 因此, 静电能可以近似为成对增加的一级库仑相互作用, 所以只要给出相应的波函数, 公式 (1.8) 的积分结果就可以直接计算出, 也就得出了静电势能. Meach 及其合作者^[25] 利用分波展开的方法得出公式 (1.8) 中的一级作用势并成功地解释了 N_2 二聚体静电相互作用中的电荷重叠效应. 然而这种计算方法并不是对任何分子间距和方位都具有可操作性, 因此这就迫切需要一个确定的静电能函数表达式.

如果分子体系的单元元之间的间距要远大于其本身的维度, 则可以对分子间相互作用哈密顿量作一个多级展开, 静电势能可以简化为

$$V^{\text{elec}} = \sum_{ij} \frac{e_i e_j}{4\pi R_{ij}} \quad (1.9)$$

公式中的各项与公式 (1.8) 具有相同的物理含义. 由于上述公式是在长程范围作出的近似, 因此静电作用在长程范围对分子间相互作用势有相当大的贡献. 另外, 从式中可以看出静电能是随 $1/R$ 的形式衰减的, 它对整个分子作用势能的贡献在长程范围内将会比色散能大得多. 静电相互作用能的吸引和排斥效应不仅与分子间距有很大关系, 还与两个单体所处的方位有着紧密关联. 如果分子体系的各单元完全是自由转动的, 由永久电偶极矩相互作用产生的静电能在所有的方向上可能都为零. 但是实际的分子单元不可能在每个方位上都处于自由转动的状况, 这样分子间

势能随分子间距的变化就不是呈 $1/R$ 的关系. Stone 等的研究还指出: 对于气体样品是 $1/R^6$ 的关系, 固体样品的静电作用能却是 $1/R^3$ 的关系^[11].

1.3.3 感应作用势

分子的永久电荷分布作用在邻近的分子上就会使其产生一个瞬时的感应电荷分布, 感应作用能 V^{ind} 就是这两种电荷分布的相互作用能. 感应作用是电子云的张弛产生的, 因此分子的基态感应能总是负值并且以引力作用为主. 感应能的大小与具有永久电偶极矩的分子所形成的电场的电场强度 E 相关的函数. 根据二级微扰理论, 其感应能可表示为

$$V^{\text{ind}} = \frac{1}{2} \alpha |E|^2 \quad (1.10)$$

α 是被极化分子的极化率. 由于感应能是电场的极化作用产生的, 因此它不是成对增加的. 当一个分子被邻近的分子包围在其中, 存在空间内的电场就会对周围的分子的感应能既可能是加强的作用或也可能是减弱的作用. 此外, 感应能是一种二级相互作用能, 不是分子相互作用能的主要部分, 与静电能和色散能相比它通常可以忽略不计, 但是如果一个分子具有永久的多偶极矩, 那么它产生的感应能的贡献就不能忽略不计了. 二级微扰理论表明感应能的强度也与分子间距相关的, 但是这种作用会呈较快的 R^{-6} 衰减关系^[26].

1.3.4 色散势能

色散力起因于原子和分子中电子的正常运动所引起的电荷密度在不同空间的不均匀分布, 这种不均匀分布会产生一个暂时偶极矩从而导致分子间色散作用的产生. 色散力几乎存在于所有的非极性分子之间, 是分子相互作用力中最重要的组成部分. 虽然这种偶极矩相互作用会在短时间内出现消亡, 但是分子间的色散作用却时刻存在, 主要是因为具有暂时偶极矩的分子会使临近的另一个分子产生一个瞬时偶极矩, 这样两个分子之间就净增了一个相互的吸引力, 同时两分子的电子云就会相互关联并发生重叠形成了所谓的复合物. 可以看出色散力是范德瓦耳斯复合物分子中最重要的相互作用, 但它要比其他的分子间相互作用复杂得多, 尤其是在范德瓦耳斯作用极小值附近, 因为在这个作用区域的电子云重叠现象比较明显. 另外, 色散力还与分子的质量、分子中所包含的原子和电子的个数有关. 因此, 它也是分子某种本质属性的一种体现.

虽然分子的色散力理论比较复杂, 但它的基本理论还是可以从原子相互作用的原理中推而广之. 在长程范围内, 对于两个相互作用的原子, 可以将它们的色散能写成如下的形式

$$V^{\text{disp}} = \sum_{n=6}^{\infty} C_n R^{-n} \quad (1.11)$$

对于原子相互作用, 在忽略相对论效应的条件下, 势能函数 $C_{11}R^{-11}$ 项之前的各项中将不会出现奇次项. 因此可以写成

$$V^{\text{disp}} = C_6 R^{-6} + C_8 R^{-8} + C_{10} R^{-10} \dots \quad (1.12)$$

Buckingham 等指出^[27-29], 式 (1.11) 和 (1.12) 可以推广到任意的分子体系中. 由于分子瞬间多偶极矩可能在任何方向发生, 色散能具有各向同性的特点, 并且这种同向性要高于前面提到的静电能和感应能. 上述色散能的表述形式在长程力范围与实验结果符合得很好, 但是在 $R = 0$ 处方程就必须进行修改, 可以用一个衰减函数进行补偿

$$V^{\text{disp}} = \sum_{n=6}^{\infty} C_n R^{-n} D_n(R) \quad (1.13)$$

衰减函数 $D_n(R)$ 是相对间距的隐函形式, 在长程范围内是一个常量, 而在 $R = 0$ 处趋近于零. 计算物理学家在这个方面做了大量的工作, 其结果也应用于不少复合物分子, 如 Rg-H_2 、 He-N_2 、 Ar-HCl 、 Ar-HF 等. 由于色散相互作用主要体现在长程范围内, 在短程范围内, 它对分子间相互作用能的影响要远远小于交换排斥能和静电能, 因此通常可以忽略不计.

从式 (1.12) 中可以看出, 要精确计算分子间的色散能, 首先必须精确地得出式中的各级色散系数. 对于绝大多数分子体系, 我们只需要给出前三级色散系数就能很好地描述系统的色散能. 应用二级微扰理论, 分子体系的长程色散作用能具有以下形式^[30]

$$V^{\text{disp}} = \sum_{l_a=1}^{\infty} \sum_{l_b=1}^{\infty} \frac{2}{\pi} \frac{2(2l_a + l_b)!}{4(2l_a)!(2l_b)!} \int \alpha_{l_a}^a(i\omega) \alpha_{l_b}^b(i\omega) d\omega R^{-2(l_a+l_b+1)} \quad (1.14)$$

$\alpha_{l_a}^a(i\omega)$ 和 $\alpha_{l_b}^b(i\omega)$ 分别是分子体系的 2^{l_a} 和 2^{l_b} 级动力学极化率. 因此, C_6 、 C_8 和 C_{10} 的表达式为

$$C_6^{ab} = \frac{3}{\pi} \int \alpha_1^a(i\omega) \alpha_1^b(i\omega) d\omega \quad (1.15)$$

$$C_8^{ab} = \frac{15}{2\pi} \int [\alpha_1^a(i\omega) \alpha_2^b(i\omega) d\omega + (\alpha_2^a i\omega) \alpha_1^b(i\omega)] d\omega \quad (1.16)$$

$$\begin{aligned} C_{10}^{ab} = & \frac{14}{\pi} \int [\alpha_1^a(i\omega) \alpha_3^b(i\omega) d\omega + (\alpha_3^a i\omega) \alpha_1^b(i\omega)] d\omega \\ & + \frac{35}{\pi} \int (\alpha_2^a i\omega) \alpha_2^b(i\omega) d\omega \end{aligned} \quad (1.17)$$

C_{11} 以及更高阶的色散系数已经超出了二级微扰计算范围, 通常可以忽略不计. 对于色散系数的 C_6 计算理论, 本书将会在第 6 章提到.