

HNO( $^1A'$ ) 自由基的从头算势能曲线\*韩晓琴<sup>1)2)</sup> 肖夏杰<sup>3)</sup> 刘玉芳<sup>2)†</sup>

1) (商丘师范学院物理与电气信息学院, 商丘 476000)

2) (河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

3) (河南质量工程职业学院, 平顶山 467000)

(2013年5月9日收到; 2013年6月25日收到修改稿)

采用从头算的偶合簇理论和组态相互作用方法对 NH, NO, HNO 自由基的基态结构进行研究, 借助多体项展式理论导出 HNO 自由基的势能函数并绘制了等值势能图. 首次报道了 HNO 自由基对称伸缩振动和旋转势能图中, 在  $O+NH \rightarrow HNO$ ,  $H+NO \rightarrow HNO$ ,  $N+HO \rightarrow HNO$  反应通道上都有鞍点出现, O 原子需要越过 1.153 eV 的能垒, H 原子须克服 1.683 eV 的能量, N 原子须克服 2.126 eV 的能量才能生成稳定的 HNO 自由基. 同时也首次报道了 HNO( $X^1A'$ ) 自由基的同分异构体 HON( $X^3A''$ ) 在势能曲线中的位置及 HNO $\leftrightarrow$ HON 转变所需的能量.

关键词: HNO, 从头算, 势能曲线

PACS: 31.15.A-, 31.30.jc, 33.15.Dj, 33.15.Fm

DOI: 10.7498/aps.62.193101

## 1 引言

HNO 自由基是煤炭热解气化过程有机氮分解的中间产物, 具有不稳定性, 它对燃料的氧化起着非常重要的作用. 人们对 HNO 的研究一直以来都很关注, Dalby 在 1958 年首次报道了 HNO 自由基的发射光谱和结构<sup>[1]</sup>, 这一研究结论已被人们广泛接受. HNO 自由基被推断是 H+NO 反应的中间产物<sup>[2-4]</sup>, 也是在催化破坏同温层的臭氧时与 HNOH 分子反应的中间产物<sup>[5]</sup>. 1982 年 Muller 等<sup>[6]</sup> 研究了复杂 HNO 自由基在低温矩阵中光化学的形成. 1995 年, Alberto 等<sup>[7]</sup> 从理论上分析了 HNO/NOH 及 HPO/POH 的低激发态. 2002 年, Jalbout 等<sup>[8]</sup> 利用密度泛函理论研究了 HNO $\rightarrow$ HON 异构化机理. 对 HNO 自由基的从头算、谐振频率及其他性质的研究还有很多<sup>[9-15]</sup>. 而对其势能函数的研究仅在 2011 年赵俊等<sup>[16]</sup> 有过关注, 但文中只绘出两个等值势能图并且计算得到的离解能与实验值偏差太大, 所以不能精确描述 HNO 自由基的形成机理, 也就不能正确描述 HNO 的反应动力学性质. 许多相

关科学研究领域对小分子势能函数的精度也提出了更高的要求, 在原子分子碰撞研究中, 若没有精确的势能函数, 就无法得到分子正确的反应机理, 也就不能在实践中合理使用. 因此, 研究更为精确的势能函数非常必要.

本文借助从头算的偶合簇理论 (CCSD, CCSD(T)) 和组态相互作用 (QCISD, QCISD(T)) 方法结合多种基组对 HNO 自由基基态进行优化, 通过与实验值比较发现, 单双迭代的三激发偶合簇理论 CCSD(T) 和基组 6-311+G(3d2f) 计算得到的结果最优, 在结构优化的同时计算了谐振频率、离解能和力常数, 导出了多体展式势能函数, 绘制了势能曲线 (面) 图, 讨论了静态势能面的特征. 为反应动力学的进一步研究提供了重要的理论依据.

## 2 理论计算

## 2.1 HNO 自由基的基态结构、谐振频率

使用偶合簇的 CCSD, CCSD(T) 理论和组态相互作用的 QCISD, QCISD(T) 方法结合多种基组对

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11274096) 和河南省创新型科技人才队伍建设工程 (批准号: 124200510013) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yf-liu@henannu.edu.cn

HNO 自由基基态进行优化和频率计算, 得到键长  $R_{\text{NH}}, R_{\text{NO}}$ , 键角  $\angle\text{HNO}$ , 对称伸缩振动频率  $\omega_1$ , 弯曲振动频率  $\omega_2$ , 反对称伸缩振动频率  $\omega_3$ , 其结果列于表 1. 同时得到 HNO 自由基具有  $C_s$  结构特征, 基态为  $X^1A'$ .

通过对表 1 综合比较分析, 选用 CCSD(T)/6-311+G(3d2f) 方法计算得到的键长  $R_{\text{NH}} = 0.10576 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{NO}} = 0.1212 \text{ nm}$ , 键角  $\angle\text{HNO} = 108.2^\circ$ , 谐振频率  $\omega_1 = 1542.57 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_2 = 1597.457 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_3 = 2733.6 \text{ cm}^{-1}$  与实验值<sup>[1,9,12]</sup>符合最好, 且比赵俊等<sup>[16]</sup>的计算结果(键长

$R_{\text{NO}} = 0.1200 \text{ nm}$ , 谐振频率  $\omega_1 = 1575.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_2 = 1673.29 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_3 = 2837.8 \text{ cm}^{-1}$ ) 更接近实验值. 同时, 也验证了 CCSD(T) 理论对小分子的计算十分有效<sup>[17]</sup>. 因此, 文中采用 CCSD(T)/6-311+G(3d2f) 方法对 HNO 自由基的力常数做了进一步计算, 得到

$$\begin{aligned} f_{11} &= 0.73868 \text{ a.u.}, & f_{12} &= 0.05499 \text{ a.u.}, \\ f_{22} &= 0.30646 \text{ a.u.}, & f_{13} &= 0.09645 \text{ a.u.}, \\ f_{23} &= -0.00304 \text{ a.u.}, & f_{33} &= 0.31921 \text{ a.u.}, \end{aligned}$$

这些数据为进一步研究 HNO 自由基的势能函数及其他物理化学性质提供有力的数据参考.

表 1 不同方法计算得到 HNO 自由基的结构常数及谐振频率

方法	$R_{\text{NH}}/\text{nm}$	$R_{\text{NO}}/\text{nm}$	$\angle\text{HNO}/^\circ$	$\omega_1/\text{cm}^{-1}$	$\omega_2/\text{cm}^{-1}$	$\omega_3/\text{cm}^{-1}$
QCISD/6-311++G(3df)	0.10527	0.12030	108.51	1582.01	1661.96	3007.36
QCISD/6-311++G(3df,3pd)	0.10522	0.12029	108.38	1573.95	1659.15	3006.49
QCISD/6-311++G(2df, pd)	0.10555	0.12036	108.32	1584.68	1658.54	2984.57
QCISD/6-311++G(df,pd)	0.10556	0.12025	108.53	1570.06	1666.18	3009.55
QCISD(T)/6-311+G(3df)	0.10563	0.12123	108.38	1548.39	1601.45	2591.77
QCISD(T)/6-311G(2df,2pd)	0.10543	0.12136	107.84	1542.48	1599.55	2946.38
QCISD(T)/6-311++G(df,pd)	0.10584	0.12110	108.34	1541.93	1602.82	2965.79
CCSD/6-311+G(3df)	0.10520	0.12013	108.49	1588.15	1678.80	3025.34
CCSD/6-311+G(3df,3pd)	0.10510	0.12014	108.39	1579.47	1676.25	3026.98
CCSD/6-311+G(2df,2pd)	0.10502	0.12026	108.40	1579.72	1668.25	3029.08
CCSD/6-311+G(df,pd)	0.10539	0.12009	108.46	1574.99	1683.39	3034.39
CCSD(T)/6-311+G(3d2f)	0.10576	0.12120	108.20	1542.57	1597.46	2733.60
CCSD(T)/6-311++G(3df)	0.10557	0.12117	108.36	1551.12	1605.04	2861.19
CCSD(T)/6-311++G(3d2f,3pd)	0.10542	0.12124	108.10	1536.23	1594.41	2858.18
CCSD(T)/6-311+G(2df,pd)	0.10580	0.12128	108.28	1542.00	1595.50	2958.23
CCSD(T)/6-311+G(df,pd)	0.10575	0.12107	108.29	1544.22	1607.07	2978.97
实验值 <sup>[1,9,12]</sup>	0.10630	0.12120	108.58	1500.80	1565.30	2684.70
文献值 <sup>[16]</sup>	—	0.12000	108.60	1575.60	1673.29	2837.80

## 2.2 NH, NO 分子的结构、谐振频率、势能曲线

选与计算 HNO 自由基相同的 CCSD(T) 方法, 结合多种基组对 NH, NO 分子基态进行优化和频率计算, 其结果与实验值、文献值比较可知, 对 NH 分子选用 6-311+G(df) 方法时, 得到的平衡键长  $R_e = 0.1038 \text{ nm}$  与实验值<sup>[18]</sup>一致符合, 谐振频率  $\omega_e = 3287.92 \text{ cm}^{-1}$  与实验值<sup>[18]</sup>  $3282.27 \text{ cm}^{-1}$  的相对误差仅为 0.172%. 对 NO 分子选用 6-311+G(3d2f) 方法时, 得到的平衡键长  $R_e = 0.1508 \text{ nm}$  与实验值<sup>[18]</sup>也一致符合, 谐振频率  $\omega_e = 2097.77 \text{ cm}^{-1}$  与实验值<sup>[18]</sup>  $1904.03 \text{ cm}^{-1}$  也非常接近. 可见, 文中的计算

值精度更高. 同时得到 NH, NO 自由基的基态分别为  $X^3\Sigma^-, X^2\Pi$ , 与文献 [19—21] 表明的结果一致. 接着, 对这两个分子进行单点能扫描计算, 扫描过程中除 N, H 或 N, O 原子之间的距离不断改变外, 其他各项参数与结构优化时保持一致, 得到一系列单点势能值后, 用正规方程组将其拟合为 M-S 势能函数形式<sup>[22]</sup>

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

式中  $\rho = R - R_e$ ,  $R$  为双原子分子的核间距,  $R_e$  为平衡核间距,  $D_e$  为离解能,  $a_1, a_2, a_3$  为拟合参数, 其结果列于表 2.

表 2 基态 NH, NO 自由基的 Murrell-Sorbie 势能函数参数、谐振频率

分子	数据来源	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E_{\text{RMSE}}/\text{eV}$
NH	计算值	0.1038	3.485	61.98	1150.28	7930.76	3287.92	0.02195
	实验值 <sup>[18]</sup>	0.1038	3.671	44.82	497.1	3397	3282.27	—
	文献值 <sup>[20]</sup>	0.1039	—	—	—	—	3366.7	—
NO	计算值	0.11508	6.581	53.577	629.3	3351.8	2097.77	0.04141
	实验值 <sup>[18]</sup>	0.11508	6.614	53.98	704.1	4823	1904.03	—
	文献值 <sup>[21]</sup>	0.1160	5.6203	61.82	982.07	5892	1988.412	—

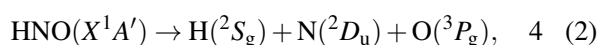
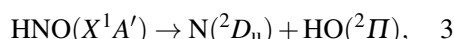
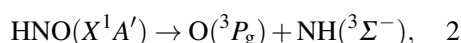
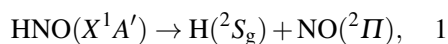
表 2 中  $\Delta E_{\text{RMSE}}$  为方均根误差, 用来评价势能函数的拟合精度, 通过计算得到 NH 的方均根误差为 0.5062 kcal/mol, NO 的方均根误差为 0.955 kcal/mol, 显然文中的拟合精度超过了通常所要求的化学精度 (1.0 kcal/mol)<sup>[23]</sup>. 因此文中拟合出的势能函数是可信的.

图 1 绘出了  $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ ,  $\text{NO}(X^2\Pi)$  的势能曲线. 从图中可以看出 NH 自由基的平衡核间距 0.1038 nm 小于 NO 的平衡核间距 0.11508 nm, 说明 N, H 原子比 N, O 原子结合得更紧密. 而由分子轨道理论<sup>[24]</sup> 知,  $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$  自由基的基态电子组态为  $K(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^2$ , 不成对电子数为 2,  $\text{NO}(X^2\Pi)$  自由基的基态电子组态为  $KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^1$ , 不成对电子数为 1, 说明 NH 的稳定性要低于 NO 的稳定性, 这使得 NH 分子的离解能小于 NO 分子的离解能, 且由于 NH 分子含有氢键, 氢键是一种弱键, 在形成和分离时所需的活化能也很小, 一般说来, 氢原子只与电负性最大的元素 (F, O, N, Cl 等) 形成氢键. 实验发现: 氮生成的氢键最弱. 由以上分析可知 NH 分子的离解能也远比 NO 的离解能小, 正如图中显示 NH 的离解能为 3.485 eV, NO 的离解能为 6.581 eV, 与计算结果及理论分析结果完全符合. 图中的两条拟合势能线也正确反应了 NH, NO 自由基势能随核间距的变化趋势. 该势能函数可用于三体项 HNO 势能函数的研究.

### 3 结果讨论

#### 3.1 HNO 自由基的离解极限、离解能

HNO 自由基属于  $C_s$  群, 基电子态为  $X^1A'$ , 根据分子电子状态构造的群论原理, 基态 HNO 自由基可通过下面四个通道离解:



而离解能最小的 1 式是最优能量过程. 即 HNO 自由基离解能的表达式为

$$D_e(\text{HNO}) = E_e(\text{NO}) + E_e(\text{H}) - E_e(\text{HNO}),$$

得到  $D_e(\text{HNO}) = 2.083 \text{ eV}$ , 文献 [13] 中报道 HNO 键离解能的实验值  $D_e = 201.3 \text{ kJ/mol}$  (相当于 2.086 eV), 文献 [15] 中报道的离解能  $D_e = 16450 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  (相当于 2.039 eV). 而文献 [16] 得到的离解能  $D_e = 15.379 \text{ eV}$  与实验值相差甚远. 可见, 本文的计算值更加接近实验值.

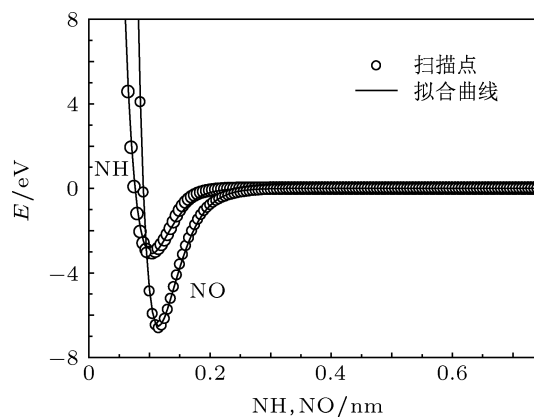


图 1  $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ ,  $\text{NO}(X^2\Pi)$  自由基的势能曲线

#### 3.2 HNO 自由基的多体项展式势能函数

在绝热近似下, 对 HNO 自由基的单值势能面的多体项展式分析势能函数可表示为

$$\begin{aligned} V(R_1, R_2, R_3) &= V_{\text{H}}^{(1)} + V_{\text{N}}^{(1)} + V_{\text{O}}^{(1)} + V_{\text{NO}}^{(2)}(R_1) \\ &+ V_{\text{NH}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{OH}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{HNO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (3) \end{aligned}$$

其中  $V_{\text{H}}^{(1)}, V_{\text{N}}^{(1)}, V_{\text{O}}^{(1)}$  为单体项能量, 由于假设了绝热离解过程, 所以通常选择其能量为零,  $V_{\text{NO}}^{(2)}(R_1)$ ,

$V_{\text{NH}}^{(2)}(R_2)$ ,  $V_{\text{OH}}^{(2)}(R_3)$  为两体项  $\text{NO}(X^2\Pi)$ ,  $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ ,  $\text{OH}(X^2\Pi)$  的势能函数,  $R_1 = R_{\text{NO}}$ ,  $R_2 = R_{\text{NH}}$ ,  $R_3 = R_{\text{OH}}$  分别为 N 与 O, N 与 H, O 与 H 原子的核间距,  $V_{\text{HNO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  为三体项  $\text{HNO}(X^1A')$  的势能函数. 通常写为一个多项式  $P$  和量程函数  $T$  的乘积, 即

$$V_{\text{HNO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT. \quad (4)$$

通过对称内坐标  $S_i$  构造出多项式

$$\begin{aligned}
 P = & C_0 + C_1 S_1 + C_2 S_2 + C_3 \left( S_1^2 + \frac{1}{4} S_1^4 \right) \\
 & + C_4 S_1 S_2 + C_5 S_2^2 + C_6 S_3^2 \\
 & + C_7 S_1 (S_2^2 + S_3^2) + C_8 S_2 S_3^2 + C_9 S_3^4. \quad (5)
 \end{aligned}$$

量程函数

$$T = [1 - \tanh(\lambda_1 S_1/2)][1 - \tanh(\lambda_3 S_3/2)], \quad (6)$$

式中  $\lambda_1, \lambda_3$  是非线性系数.

文中采用优化内坐标的形式来研究势能函数与势能曲线. 即将内坐标  $\rho_i$  变换成为优化内坐标  $S_i$ :

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}, \quad (7)$$

式中  $\rho_i = R_i - R_i^0$  ( $i = 1, 2, 3$ ),  $S_3$  对  $R_2, R_3$  的交换是反对称的, 但  $R_2$  和  $R_3$  交换后分子是相同的, 为了满足这一物理意义, 取  $\text{HNO}$  自由基的两个平衡键长为参考结构,  $R_1^0 = 0.1212 \text{ nm}$ ,  $R_2^0 = R_3^0 = 0.1449 \text{ nm}$ ,  $S_3$  只能含偶次项.

由以上可知, 要得到三体项  $\text{HNO}$  的势能函数需确定 (5) 式中的十个线性系数 ( $C_0$ — $C_9$ ) 和 (6) 式中的两个非线性系数 ( $\lambda_1, \lambda_3$ ). 采用全势能面优化确定  $\lambda_1, \lambda_3$ , 而十个线性系数由十个已知条件确定. 依据平衡结构参数、离解能和力常数等条件, 可以确定出分析势能函数 (4) 式的参数值分别为  $C_0 = 10.7842$ ,  $C_1 = 5.0888$ ,  $C_2 = 0.201651$ ,  $C_3 = 6.64152$ ,  $C_4 = 1.38585$ ,  $C_5 = 2.04969$ ,  $C_6 = -10.1269$ ,  $C_7 = -14.633$ ,  $C_8 = 6.37548$ ,  $C_9 = 14.5787$ ,  $\lambda_1 = 1.2$ ,  $\lambda_3 = 1.0$ .

为了直观地分析势能函数的物理意义, 展示  $\text{HNO}$  自由基的结构及形成机理, 下面绘出了基态  $\text{HNO}$  自由基的伸缩振动图和旋转图<sup>[25-30]</sup>. 如图 2 至图 5 所示.

首先, 绘出了  $\text{HNO}$  自由基的对称伸缩振动势能图 2. 第一, 图中清晰显示  $\text{HNO}$  自由基的  $C_s$

结构特征. 第二, 在 (0.1212 nm, 0.10576 nm) 处有一势阱出现, 其值约为 2.083 eV, 表明在该处形成稳定的  $\text{HNO}$  自由基, 这与从头算得到的结果  $R_{\text{NO}} = 0.1212 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{NH}} = 0.10576 \text{ nm}$ ,  $D_e = 2.083 \text{ eV}$  是一致的. 第三, 在  $\text{O}+\text{NH} \rightarrow \text{HNO}$  反应通道上有一鞍点位于 (0.1395 nm, 0.1415 nm) 处, 其能量约为 0.93 eV, 说明 O 原子从 N-H 键的 N 侧面进攻 N-H 时须克服 1.153 eV 的能垒才能形成稳定的  $\text{HNO}$  自由基. 第四, 在  $\text{H}+\text{NO} \rightarrow \text{HNO}$  反应通道上也有一个鞍点大约位于 (0.45 nm, 0.18 nm) 处, 其能量约为 0.4 eV, 说明 H 原子从 N-O 键的 N 侧面进攻 N-O 键时须克服 1.683 eV 的能量.

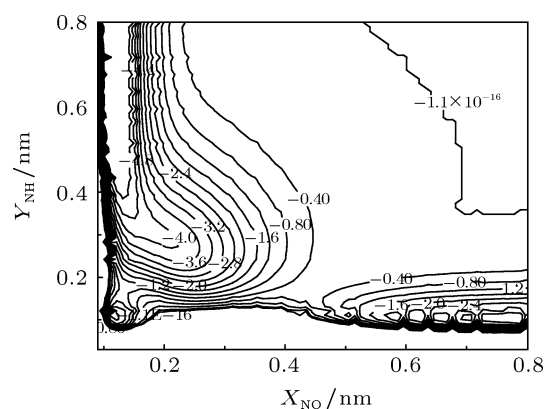


图 2  $\text{HNO}(^1A')$  自由基伸缩振动的等值势能图 (等值线的间隔为 0.4 eV)

其次, 绘出了  $\text{HNO}$  自由基的绕 N-O 键旋转的势能图 3. 第一, 该图也表明了  $\text{HNO}$  的  $C_s$  结构. 清晰显示当 H 原子转到大约 (-0.033 nm, 0.1 nm) 处有一势阱, 阱深约为 2.083 eV, 说明在此处形成  $\text{HNO}$  自由基的稳态结构, 这与从头算结果一致, 也与图 2 的结果符合. 第二, 当 H 原子转到大约 (0.17 nm, 0.09 nm) 处也有一个势阱, 阱深约为 2.3 eV, 通过计算发现, 此处正是  $\text{HNO}$  自由基的同分异构体  $\text{HON}$  的稳定结构点, 该异构体平衡结构的核间距  $R_{\text{NO}} = 0.12263 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{HO}} = 0.103 \text{ nm}$ , 键角  $\angle\text{HON} = 119.13^\circ$ , 离解能为  $D_e = 2.3 \text{ eV}$ , 基态为  $^3A''$ , 这与文献 [10] 的结果一致. 第三, 同时大约在 (0.57 nm, 0.103 nm) 位置处出现一鞍点, 其能量约为 0.8 eV, 说明  $\text{HNO}$  自由基需要克服 1.283 eV 的能量, 然后再释放 1.5 eV 的能量才能转化成它的同分异构体  $\text{HON}$ . 第四, 在图中正上方约 (0.055 nm, 0.175 nm) 位置处还有一个稳定点, 在该稳定点向外任意方向作微小变动, 势能都随之减小, 则该点为极大点, 而势能面上的极大点没有任何物理意义, 所以不作任何考虑.

再次, 绘出了 HNO 自由基的绕 O-H 键旋转的势能图 4. 第一, 图中清晰看到 HNO 自由基的  $C_s$  结构特征. 第二, 图 5 更清晰看到当 N 原子转到 (0.1017 nm, 0.0658 nm) 处时形成稳定的 HNO 自由基, 这与从头算结果及图 2、图 3 的结果一致. 第三, 大约在 (0.0567 nm, 0.11 nm) 处有一鞍点出现, 势垒高度为 0.043 eV, 说明当 N 原子从 O 侧面攻击 O-H 键时, 需要越过 2.126 eV 的势垒才能形成稳定的 HNO 自由基. 第四, 大约在 (0.045 nm, 0.256 nm) 处也有一势阱出现, 该处是 HNO 的亚稳态结构.

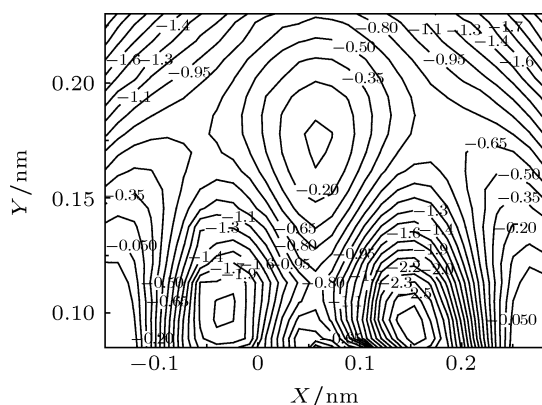


图3 H 绕 N-O( $R_{NO} = 0.1212$  nm) 旋转的等值势能图 (等值线的间隔为 0.15 eV)

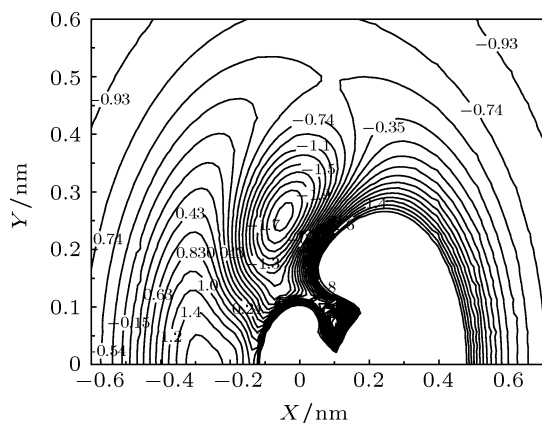


图4 N 绕 O-H( $R_{OH} = 0.18407$  nm) 旋转的等值势能图 (等值线的间隔为 0.2 eV)

通过 HNO 自由基的这几种等值势能图, 从不同侧面分析了势能面的特点. 结果表明, HNO 自由基的势能函数准确呈现了它的能量和结构特征, 同时也显示出其同分异构体的结构和所在的位置, 以及 HNO→HON 转变的能量信息, 为研究 HNO 自

由基的反应动力学特性提供了有力的理论依据.

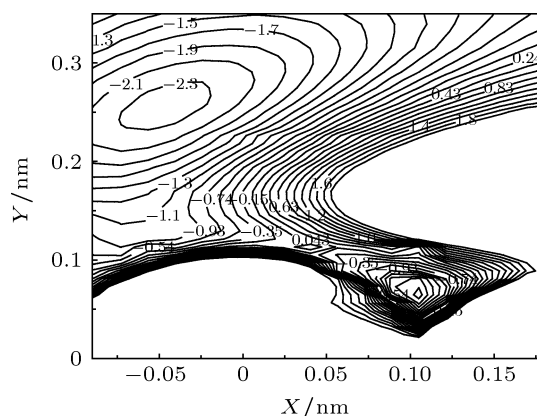


图5 图4的放大图

## 4 结论

基于从头算的偶合簇理论和组态相互作用方法: 第一, 采用 CCSD(T)/6-311+G(3d2f) 方法对 HNO( $X^1A'$ ) 自由基进行理论计算, 得到的平衡结构、谐振频率与实验值符合, 并优于文献值, 随后进一步计算了该分子的力常数. 第二, 根据推导出的离解极限确定 HNO 自由基的基态及离解能, 该值修正了文献值, 并与实验值非常接近, 说明推导出的离解极限是正确的. 第三, 采用 CCSD(T)/6-311+G(df), CCSD(T)/6-311+G(3d2f) 方法优化出 NH, NO 分子的几何构型, 研究了分子势能随核间距的变化趋势, 本文的计算结果达到了更高精度. 这些数据为后面计算打下坚实的基础. 第四, 借助得到的数据, 运用多体项展式理论导出 HNO 自由基的解析势能函数并绘出它的伸缩和旋转势能曲线图. 从图中清楚看出该函数正确反应了体系的结构和能量变化特征, 并给出一些动力学信息. 报道了 HNO 自由基的三个等值势能图中在 O+NH→HNO, H+NO→HNO, N+HO→HNO 反应通道上都有一鞍点, O 原子需要越过 1.153 eV 的能垒才能生成 HNO 的稳定结构, H 原子须克服 1.683 eV 的能量, N 原子须克服 2.126 eV 的能量才能生成稳定的 HNO 自由基. 同时报道了 HNO 自由基同分异构体 HON 的稳定结构所在的位置及它们相互转化的能量变化信息, 这些为探讨反应动力学特性提供了有力的参考.

- [1] Dalby F W 1958 *Can. J. Phys.* **36** 1336
- [2] Clement M J Y, Ramsay D A 1961 *Can. J. Phys.* **39** 205
- [3] Cashion J K, Polanyi J C 1959 *J. Chem. Phys.* **30** 317
- [4] Marilyn E, Jacox, Dolphus E, Milligan 1973 *J. Mole. Spect.* **48** 536
- [5] Patrick R, Golden D M 1984 *J. Phys. Chem.* **88** 491
- [6] Muller R P, Murata S, Huber J R 1982 *Chem. Phys.* **66** 237
- [7] Alberto L, Manuela M, BjöSrn O R 1995 *Chem. Phys.* **196** 437
- [8] Jalbout A F, Darwish A M, Alkahby H Y 2002 *J. Mole. Stru.* **585** 199
- [9] Peter B 1979 *Chem. Phys.* **40** 33
- [10] Wu A A, Peyerimhoff S D, Buenker R J 1975 *Chem. Phys. Lett.* **35** 316
- [11] Philip A F 1976 *Chem. Phys. Lett.* **44** 605
- [12] Clough P N, Thrush B A, Ramsay D A, Stamper J G 1973 *Chem. Phys. Lett.* **23** 155
- [13] Cobos C J 1993 *Chem. Phys.* **178** 1993
- [14] Margules L, Demaison J, Boggs J E 2000 *J. Mol. Stru.* **500** 245
- [15] Dixon R N, Rosser C A 1985 *J. Mol. Spect.* **110** 262
- [16] Zhao J, Zeng H, Zhu Z H 2011 *Acta. Phys. Sin.* **60** 113102 (in Chinese) [赵俊, 曾晖, 朱正和 2011 物理学报 **60** 113102]
- [17] Shi D H, Liu H, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2010 *Acta. Phys. Sin.* **59** 227 (in Chinese) [施德恒, 刘慧, 孙金峰, 朱遵略, 刘玉芳 2010 物理学报 **59** 227]
- [18] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectrum and Molecular Structure (IV)* (New York: Van Nostrand)
- [19] Xiong B K, Feng Y B, Wang L, Shi D H 2010 *J. Anhui Nor. Univer.* **33** 226 (in Chinese) [熊宝库, 冯一兵, 王林, 施德恒 2010 安徽师范大学 **33** 226]
- [20] Li Q, Zhu Z H 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 102 (in Chinese) [李权, 朱正和 2006 物理学报 **55** 102]
- [21] Huang D H, Wang F H, Zhu Z H 2008 *J. Sichuan Nor. Univer* **31** 456 (in Chinese) [黄多辉, 王藩侯, 朱正和 2008 四川师范大学 **31** 456]
- [22] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和, 俞华根 1997 分子结构和势能函数 (北京: 科学出版社)]
- [23] Alfredo A, Miguel P 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1265
- [24] Zhou G D, Duan L Y 1995 *Basis of Structural Chemistry* (Bering: University Press) (in Chinese) [周公度, 段连运 1995 结构化学基础 (北京: 北京大学出版社)]
- [25] Francisco J, 1996 *Chem. Phys. Lett.* **260** 485
- [26] Hassanzadeh P, Andrews L 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 4910
- [27] Han X Q, Jiang L J, Liu Y F 2009 *Acta. Phys. Sin.* **9** 1000 (in Chinese) [韩晓琴, 蒋丽娟, 刘玉芳 2010 物理学报 **59** 1000]
- [28] Shi D H, Liu H, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2010 *Acta. Phys. Sin.* **59** 0227 (in Chinese) [施德恒, 刘慧, 孙金峰, 朱遵略, 刘玉芳 2010 物理学报 **59** 0227]
- [29] Chen X H, Jiang Y, Liu Y R, Wang L, Du Q 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 013101 (in Chinese) [谌晓洪, 蒋燕, 刘议蓉, 王玲, 杜泉 2012 物理学报 **61** 013101]
- [30] Han X Q, Xiao X J, Liu Y F 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 163101 (in Chinese) [韩晓琴, 肖夏杰, 刘玉芳 2012 物理学报 **61** 163101]

# The ab initio potential energy curve of $\text{HNO}(^1A')$ \*

Han Xiao-Qin<sup>1)2)</sup> Xiao Xia-Jie<sup>3)</sup> Liu Yu-Fang<sup>2)†</sup>

1) (Department of Physics, Shangqiu Normal College, Shangqiu 476000, China)

2) (Department of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

3) (Henan Quality Polytechnic, Pingdingshan 467000, China)

(Received 9 May 2013; revised manuscript received 25 June 2013)

## Abstract

The ab initio coupled-cluster theory and the configuration interaction method have been used to optimize the possible ground state structures of NH, NO and HNO. The potential energy functions of HNO have been derived from the many-body expansion theory. In the symmetric stretching vibration and rotation potential energy diagram of HNO, there are saddle points in reaction kinetics  $\text{O}+\text{NH}\rightarrow\text{HNO}$ ,  $\text{H}+\text{NO}\rightarrow\text{HNO}$ ,  $\text{N}+\text{HO}\rightarrow\text{HNO}$ , when O, H, N atoms with the energies surpassing 1.153 eV, 1.683 eV, 2.216 eV respectively, a stable HNO molecule could be formed. These are reported for the first time so far as we know. In addition, It is reported that the position of HNO's isomer in the curve and the energy of transition from HNO to HON are also determined.

**Keywords:** HNO, ab initio, potential energy curve

**PACS:** 31.15.A-, 31.30.jc, 33.15.Dj, 33.15.Fm

**DOI:** 10.7498/aps.62.193101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274096) and the Innovation Scientists and Technicians Troop Construction Projects of Henan Province, China (Grant No. 124200510013).

† Corresponding author. E-mail: yf-liu@henannu.edu.cn