

# N<sub>2</sub>O 异构体结构与解析势能函数\*

伍冬兰<sup>1)†</sup> 程新路<sup>2)</sup> 杨向东<sup>2)</sup> 谢安东<sup>1)</sup> 万慧军<sup>1)</sup>

1) 井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2008 年 4 月 20 日收到, 2008 年 8 月 8 日收到修改稿)

在 B3P86/cc-PVTZ 水平上, 对 N<sub>2</sub>O 异构体进行优化计算, 得出 N<sub>2</sub>O 基态的单重态能量最低, 其稳定构型为 C<sub>∞v</sub> 构型, 平衡核间距 R<sub>1</sub> = 0.1121 nm, R<sub>2</sub> = 0.1177 nm, α = 180°, 能量为 -185.1188a.u. 同时计算出基态的简正振动频率 ω<sub>1</sub>(Π) = 601.5010 cm<sup>-1</sup>, ω<sub>2</sub>(Σ<sub>g</sub>) = 1295.8518 cm<sup>-1</sup> 和 ω<sub>3</sub>(Σ<sub>u</sub>) = 2287.0627 cm<sup>-1</sup>. 在此基础上, 使用多体项展式理论方法, 导出 N<sub>2</sub>O 分子的全空间解析势能函数, 该势能函数准确再现了 N<sub>2</sub>O(C<sub>∞v</sub>) 平衡结构.

关键词: 异构体, 多体项展式理论, 解析势能函数

PACC: 3130, 3520D, 3520G, 3520

## 1. 引言

分子势能函数是在 Born-Oppenheimer 近似下固定核坐标时给定电子状态下的电子本征能量, 是分子电子能量的完全描述, 同时也是核运动的势能函数, 是研究原子与分子碰撞和分子反应动力学的基础<sup>[1,2]</sup>. N<sub>2</sub>O, 俗名笑气, 应用十分广泛, 如用作医疗麻醉剂、制冷剂、助燃剂、防腐剂、烟雾喷射剂及原子吸收光谱用气、半导体制造用平衡气、探漏等. 对于 N<sub>2</sub>O 分子的结构, 文献 [3] 中已做了研究, 但为了更好地了解和应用 N<sub>2</sub>O 分子, 本文对它的结构和解析势能函数做了比较详细的分析.

本文采用 Gaussian03 程序, 利用多种方法对 N<sub>2</sub>O 基态分子进行优化计算, 选出较好的方法 B3P86/cc-PVTZ 对 N<sub>2</sub>O, NO 和 N<sub>2</sub> 分子体系的结构和性质进行了理论计算, 再利用多体项展式势能函数<sup>[4]</sup>推导出 N<sub>2</sub>O 分子的全空间解析势能函数. 对于采用多体项展式势能函数来推导分子的全空间解析势能函数, 已有相关方面的文献报道<sup>[5-10]</sup>, 但对线性分子解析势能函数的研究比较少<sup>[11,12]</sup>. 本文主要是

研究基态 N<sub>2</sub>O 分子 C<sub>∞v</sub> 结构的全空间解析函数, 该函数清晰地再现了基态 N<sub>2</sub>O 分子的线性结构. 这对于了解 N<sub>2</sub>O 分子的性质以及光谱的研究具有重要的参考价值.

## 2. 理论与计算方法

### 2.1. N<sub>2</sub>O 异构体分子的平衡结构

在 B3P86, B3LYP, CCSD /6-311++G<sup>\*\*</sup>, cc-PVTZ, D95++ 水平上分别对基态 N<sub>2</sub>O 异构体结构的单重态、三重态和五重态进行优化, 结果表明在 B3P86/cc-PVTZ 水平上的单重态的基态 N<sub>2</sub>O 分子的能量最低, 该分子的异构体结构的物理量计算值如表 1 所列. 表 1 中 R<sub>1</sub> 为 N—N 键长, R<sub>2</sub> 为 N—O 键长, R<sub>3</sub> 为 O—N 键长; α 为键角; ω<sub>1</sub> 为对称伸缩振动频率, ω<sub>2</sub> 为弯曲振动频率, ω<sub>3</sub> 为反对称伸缩振动频率; I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> 和 I<sub>3</sub> 为与基态简正振动频率 ω<sub>1</sub>, ω<sub>2</sub> 和 ω<sub>3</sub> 对应的红外光谱强度. 表 1 中还给出了 N<sub>2</sub>O 分子异构体结构的最高占据分子轨道(HOMO)的能量 E<sub>HOMO</sub> 和最低未占据分子轨道(LUMO)的能量 E<sub>LUMO</sub>.

\* 国家自然科学基金(批准号:10376025), 江西省教育厅科研计划(批准号:2006263, 2007326), 江西省科技厅科研计划(批准号:200621)和井冈山大学自然科学基金(批准号:JZ0714)资助的课题.

† E-mail: wudonglan1216@sina.com

表 1  $N_2O$  分子异构体结构的相关参数值

	N—N—O( $C_{\infty v}$ )		N—N—O( $C_{2v}$ )		N—O—N( $D_{\infty h}$ )	
	本文工作	文献 [3]	本文工作	文献 [3]	本文工作	文献 [3]
能量/a. u.	-185.118824	-184.754084	-185.003643	-184.643038	-184.931829	-184.584744
$R_1/\text{nm}$	0.112(0.1127)	0.1145	0.1173	0.1197	0.1174	0.1211
$R_2/\text{nm}$	0.117(0.1185)	0.1120	0.1512	0.1551	—	—
$\alpha_{\text{NNO}}(^{\circ})$	180.(180)	180.0	67.18	67.30	—	—
$\alpha_{\text{NOX}}(^{\circ})$	—	—	55.51	56.35	180.(180)	180.0
$\omega_1/\text{cm}^{-1}$	631.5(596.3)	589.48	382.61	225.51	582.66	549.78
$\omega_2/\text{cm}^{-1}$	1359.8(1298.3)	1280.67	829.69	921.95	1257.81	1193.30
$\omega_3/\text{cm}^{-1}$	2387.0(2282.1)	2253.07	1918.42	1821.52	1898.89	1868.25
$I_1/\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	7.32	4.12	2.69	4.44	2.12	0.73
$I_2/\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	60.58	43.84	15.38	16.45	0.0	0.0
$I_3/\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	373.43	312.12	1.41	0.64	316.65	213.24
偶极矩/ $10^{-30}\text{Cm}$	0.0131	1.7463	3.3873	3.2903	0.0	0.0
$E_{\text{HOMO}}/\text{a. u.}$	-0.37137	—	-0.33206	—	-0.32187	—
$E_{\text{LUMO}}/\text{a. u.}$	-0.03719	—	-0.12101	—	-0.10542	—

注: 括号内为文献 [3] 的实验值.

从表 1 可以看出  $N_2O$ ( $C_{\infty v}$ ) 结构能量最低, 其物理量数据更接近实验值, 本文主要分析该结构的势能函数.  $N_2O$ ( $D_{\infty h}$ ) 结构的对称伸缩振动频率对应的红外光谱强度为零, 因此在实验中观察不到该振动线性光谱. 相对于  $N_2O$ ( $C_{2v}$ ) 结构,  $N_2O$ ( $C_{\infty v}$ ) 结构的偶极矩较小, 说明该结构的极性小. 三种结构中,  $N_2O$ ( $C_{\infty v}$ ) 结构的 HOMO 能量与 LUMO 能量差值最大, 说明该结构最稳定. 为了计算  $N_2O$ ( $C_{\infty v}$ ) 对应于离解极限  $N(^4S_u) + N(^4S_u) + O(^1D_g)$  的离解能  $D_e$ . 在 B3P86/cc-PVTZ 水平上, 首先优化出  $N_2O$ ( $C_{\infty v}$ ) 平衡结构的能量为 -185.1188 a. u., 然后, 计算  $N(^4S_u)$  和  $O(^1D_g)$  的基态能量分别为 -54.6110 a. u. 和 -75.1189 a. u., 因此  $N_2O$ ( $C_{\infty v}$ ) 的离解能为  $D_e = 2E(N) + E(O) - E(N_2O) = 21.17\text{eV}$ .

## 2.2. 基态 $N_2O$ ( $C_{\infty v}$ ) 分子多体项展式解析势能函数

三原子分子的解析势能函数是研究分子反应动力学的基础, 是三维空间的一个超曲面. 基态  $N_2O$  的稳定结构为线性分子, 若取基态原子能量为零, 则  $N_2O$ ( $C_{\infty v}$ ) 分子的多体项展式解析势能函数应为<sup>[4]</sup>

$$V = V_{\text{NN}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{NO}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{ON}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{NNO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3). \quad (1)$$

(1) 式等号右端中的前三项为二体项, 第四项

$V_{\text{NNO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  为三体项, 其中二体项采用 Murrell-Sorbie 势能函数

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

这里

$$\rho = R - R_e,$$

其中  $R$  和  $R_e$  分别为双原子分子的核间距和平衡核间距;  $D_e$  为离解能;  $a_1, a_2, a_3$  为二体项势能函数参数, 已用相同的从头算方法给出. NO 和  $N_2$  分子的二体项势能函数参数值列于表 2 中. 本文主要是推导三体项的势能函数参数值.

表 2 NO 和  $N_2$  分子的 Murrell-Sorbie 势能函数参数值

	$D_e/\text{eV}$	$R_e/\text{nm}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$
$\text{NO}(X^2\Pi)$	6.607	0.1145	54.160	712.18	4899.8
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$	9.902	0.1089	54.880	780.79	6446.9

在推导多体项展式的势能函数时<sup>[4]</sup>, 要选择适当的参考坐标. 本文选取  $C_{2v}$  结构( $R_1^0 = 0.1121\text{nm}$ ,  $R_2^0 = R_3^0 = 0.1177\text{nm}$ ) 作为参考坐标, 则内坐标为

$$\rho_i = R_i - R_i^0 \quad (i = 1, 2, 3).$$

相应的对称优化内坐标为

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{pmatrix}.$$

(1) 式中的三体项采用的形式为<sup>[4]</sup>

$$V_{\text{NNO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (2)$$

式中  $P$  为对称优化内坐标  $S_i$  的多项式,  $T$  为量程函数, 它们的形式为

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2 + C_4 S_3^2 + C_5 S_1 S_2, \quad (3)$$

$$T = [1 - \tan(\gamma_1 S_1/2)][1 - \tan(\gamma_3 S_3/2)]. \quad (4)$$

要求得  $V_{\text{NNO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ , 需定出以下 7 个待定常数:  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, \gamma_1$  和  $\gamma_3$ . 对该分子的势能表面进行优化即可确定出  $\gamma_1$  和  $\gamma_3$ , 而其他 5 个常数则由二阶谐性力常数和基态平衡构型的能量来确定, 结果列于表 3. 根据解析势能函数(1)式得到的等值势能图如图 1—图 3 所示.

表 3 N<sub>2</sub>O 分子的三体项势能函数参数值

参数	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$\gamma_1$	$\gamma_3$
计算值	6.212930	2.812576	-23.953688	-0.433565	-11.663407	2.5	1.0

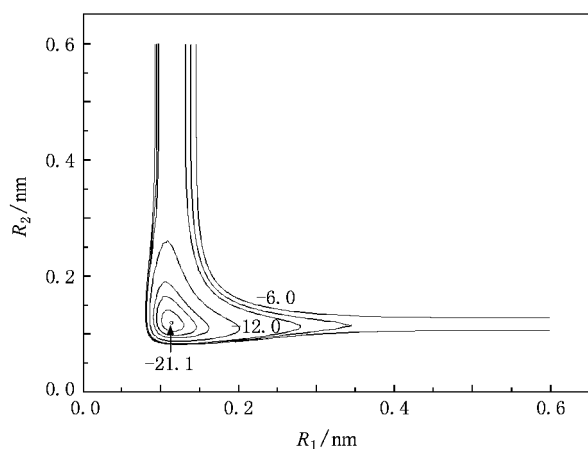


图 1 N<sub>2</sub>O 伸缩振动等值势能图 势能单位为 eV

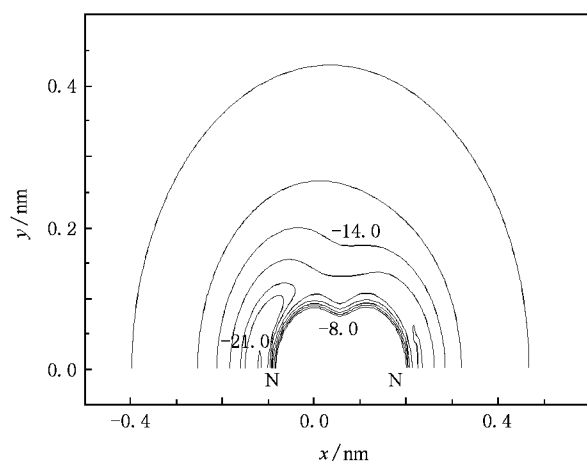


图 3 N<sub>2</sub>O 的 O 原子绕 N—N 键旋转等值势能图 势能单位为 eV

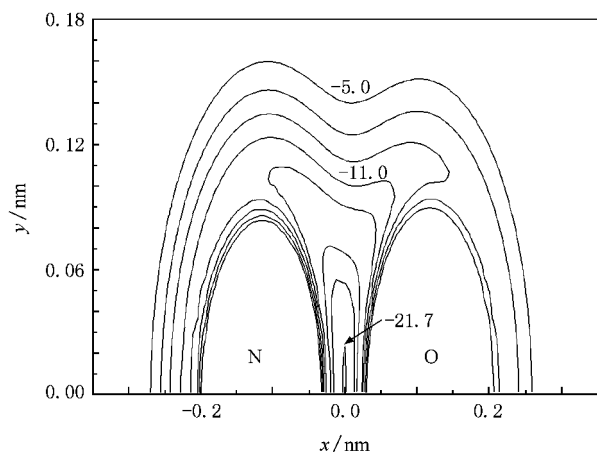


图 2 N<sub>2</sub>O 的 N 原子绕 N—O 键旋转等值势能图 势能单位为 eV

构的特征.

图 1 是当  $\alpha = 180^\circ$  时, N—N 键和 N—O 键伸缩振动的等值势能图, 从图 1 可以准确分析出线性 N<sub>2</sub>O 分子的平衡结构( $R_1 = 0.1121$  nm,  $R_2 = 0.1177$  nm), 在  $R_1 = 0.1121$  nm 和  $R_2 = 0.1177$  nm 处出现一势阱(-21.1 eV), 这和优化结构的离解能 21.17 eV 基本一致, 说明由 N + NO 或 N<sub>2</sub> + O 生成稳定分子 N<sub>2</sub>O 存在很深的势阱, 并且反应过程中不存在明显的势垒, 因此, 这可能是一个容易发生的无阈能反应.

图 2 和图 3 是分别固定  $R_2 = 0.2298$  nm 和  $R_1 = 0.1121$  nm 在  $x$  轴上, N 原子绕 N—O 键和 O 原子绕 N—N 键转动的等值势能图. 图 2 也清晰地显示了基态 N<sub>2</sub>O( $C_{\infty v}$ ) 分子的线性平衡结构特征, 当 N 原子沿着中垂线去进攻 N—O 键时, N—O 键比较容易断裂, 存在线性极小值, 其势能值为 -21.7 eV. 这说明 N 原子绕着 N—O 键旋转时, 存在很深的势阱, 没有明显的势垒, 因此比较容易形成稳定的 N<sub>2</sub>O 分子.

### 3. 结果及讨论

图 1—图 3 是根据解析势能函数得到的等值势能图, 图中清晰地再现了基态 N<sub>2</sub>O 分子线性平衡结

图 3 同样也再现了基态  $N_2O(C_{\infty v})$  分子的线性平衡结构特征. 从图 3 可以看出不存在鞍点, 也存在线性极小值, 分子能量为 21.0 eV, 说明 O 原子绕 N—N 键转动时, 当 O 沿着远离它的 N 原子水平方向去进攻 N—N 键时, N—N 键也比较容易断裂, 生成比较稳定的线性  $N_2O$  分子. 上述分析表明,  $N_2O(C_{\infty v})$  分子的势能函数解析式正确地反映了基态  $N_2O(C_{\infty v})$  分子的线性平衡结构特征.

## 4. 结 论

本文在 B3P86/cc-PVTZ 水平上分别对 NO,  $N_2$  和

$N_2O$  进行了优化计算, 得到它们基态分子的电子状态分别为  $X^2\Pi$ ,  $X^1\Sigma_g^+$  和  $X^1\Sigma_g^+$ , 平衡几何结构为  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$  和  $C_{\infty v}$ . 然后用最小二乘法拟合出 NO 和  $N_2$  基态分子的 Murrell-Sorbie 解析势能函数系数, 并用多体项展式理论导出  $N_2O$  基态线性分子的解析势能函数. 给出的等值势能图清晰地再现了  $N_2O$  基态线性分子的平衡结构特征, 同时表明由  $NO + N \rightarrow N_2O$  或由  $N_2 + O \rightarrow N_2O$  是一个比较容易发生的无阈能反应. 这为进一步研究  $NO + N$  或  $N_2 + O$  体系的分子反应动力学及光谱提供了依据.

- [ 1 ] Hirst D M 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 9320
- [ 2 ] Horst M A T, Schatz G C, Harding L B 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 558
- [ 3 ] Wang F, Larkins F P, Brunger M J, Michalewicz M T, Winkler D A 2001 *Spectrochimica Acta A* **57** 9
- [ 4 ] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [ 朱正和、俞华根 1997 分子结构与分子势能函数 (北京: 科学出版社) ]
- [ 5 ] Meng D Q, Jiang G, Liu X Y, Luo D L, Zhang W X, Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1268 (in Chinese) [ 蒙大桥、蒋刚、刘晓亚、罗德礼、张万箱、朱正和 2001 物理学报 **50** 1268 ]
- [ 6 ] Luo D L, Sun Y, Liu X Y, Jiang G, Meng D Q, Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1896 (in Chinese) [ 罗德礼、孙颖、刘晓亚、蒋刚、蒙大桥、朱正和 2001 物理学报 **50** 1896 ]
- [ 7 ] Wang H Y, Gao T, Yi Y G, Tan M L, Zhu Z H, Fu Y B, Wang X L, Sun Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2215 (in Chinese) [ 王红艳、高涛、易有根、谭明亮、朱正和、傅依备、汪小琳、孙颖 1999 物理学报 **48** 2215 ]
- [ 8 ] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese) [ 阎世英 2006 物理学报 **55** 3408 ]
- [ 9 ] Yang Z J, Gao Q H, Guo Y D, Cheng X L, Zhu Z H, Yang X D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5723 (in Chinese) [ 杨泽金、高清河、郭云东、程新路、朱正和、杨向东 2007 物理学报 **56** 5723 ]
- [ 10 ] Lü B, Linghu R F, Zhou X, Cheng X L, Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2145 (in Chinese) [ 吕兵、令狐荣锋、周勋、程新路、杨向东 2008 物理学报 **57** 2145 ]
- [ 11 ] Kong F J, Du J G, Jiang G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 151 (in Chinese) [ 孔凡杰、杜际广、蒋刚 2008 物理学报 **57** 151 ]
- [ 12 ] Ran M, Huang P, Zhu Z H 2003 *J. At. Mol. Phys.* **20** 81 (in Chinese) [ 冉鸣、黄萍、朱正和 2003 原子与分子物理学报 **20** 81 ]
- [ 13 ] Teffo J L, Chendin A 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **135** 389

# Structure and analytic potential energy function of $\text{N}_2\text{O}$ isomer<sup>\*</sup>

Wu Dong-Lan<sup>1</sup>‡† Cheng Xin-Lu<sup>2</sup>) Yang Xiang-Dong<sup>2</sup>) Xie An-Dong<sup>1</sup>) Wang Hui-Jun<sup>1</sup>)

<sup>1</sup> *College of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China*

<sup>2</sup> *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

( Received 20 April 2008 ; revised manuscript received 8 August 2008 )

## Abstract

The equilibrium geometry of  $\text{N}_2\text{O}$ , NO and  $\text{N}_2$  molecules have been calculated on the computational levels of density functional theory. The Murrell-Sorbie analytic potential energy function of NO and  $\text{N}_2$  molecules have been derived through the least-square fitting to ab initio data. Similarly, the harmonic frequency has been calculated and the analytic potential energy function of linear molecule  $\text{N}_2\text{O}$  isomer is derived by many-body expansion theory for the first time.

**Keywords** : isomer, many-body expansion theory, analytical potential energy function

**PACC** : 3130, 3520D, 3520G, 3520

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grand No. 10376025 ), the Scientific Research Program of the Education Bureau of Jiangxi Province, China ( Grand Nos. 2006263, 2007326 ), the Scientific Research Program of the Science and Technology Bureau of Jiangxi Province, China ( Grand No. 200621 ) and the Natural Science Foundation of Jinggangshan University, China ( Grand No. JZ0714 ).

† E-mail : wudonglan1216@sina.com