

SeN₂ 自由基解析势能函数的耦合簇理论研究*

曾晖 赵俊†

(长江大学物理科学与技术学院, 荆州 434023)

(2013年11月11日收到; 2013年12月10日收到修改稿)

利用单双迭代耦合簇理论CCSD结合相关一致四重基组cc-pVQZ对SeN₂基态的平衡结构和谐振频率进行了优化计算. 计算结果表明: 基态SeN₂自由基分子稳定态为C_{2v}构型, 基态电子组态为X¹A₁, 平衡核间距R_{Se-N} = 0.1691 nm, R_{N-N} = 0.1970 nm, α_{N-Se-N} = 71.289°, 离解能D_e = 4.78 eV. 基态简正振动频率分别为: ν₁ = 326.9288 cm⁻¹, ν₂ = 808.0161 cm⁻¹以及ν₃ = 948.3430 cm⁻¹. 对SeN基态和N₂基态采用上述相同方法进行几何构型与谐振频率的计算并进行单点能扫描, 使用Murrell-Sorbie函数进行最小二乘拟合得到其势能函数和光谱常数, 通过和其他理论值以及实验值做比较, 显示本文的计算工作达到了很高的精度. 应用多体项展式理论导出了基态SeN₂的全空间解析势能函数, 其势能函数等值势能图准确再现了SeN₂分子的结构特征和能量变化.

关键词: 解析势能函数, 多体项展式理论, SeN₂

PACS: 31.50.Bc, 31.15.-p

DOI: 10.7498/aps.63.063101

1 引言

硒是生态环境中较为重要的元素, 也是生物体各种生理功能所必需的微量元素之一. 在细胞抗氧化系统中, 硒元素为硒蛋白生物合成提供了保障^[1,2]. 近年来, 含硒药物和富硒食品的开发研究引起了广泛关注, 但由于其微观作用机理尚不十分明确, 使得硒化合物的深入研究一直受到一定限制.

由于具有较强的稳定性和分子内相互作用带来的特定性质, 如手性、催化活性、氧化还原和生物行为, 含有分子内N, Se相互作用的硒的有机物在近二十年引起了研究学者的极大兴趣^[3-6]. Jenkins课题组^[7]利用线性广义方程研究出了预测离子晶体晶格势能的方法并计算了HSe⁻, Se₃N₂⁻等离子的体积; Bachrach及其合作者^[8]分析讨论了CSe, NSe, HSe和OSe的离解能; Pearson课题

组^[9]与Heverly课题组^[10]合作采用各种量子化学方法预测了有机硒化物的几何结构和能量; Harding等^[11]研究了SeN分子的光谱性质, 给出了相应基态分子的分子常数和自旋-轨道耦合常数; Yee和Jones^[12]研究氮气通过硒金属粉末表面的微波放电, 从实验上得到了SeN的光学性质; 刘信平等^[13]研究了SeN分子基态及低激发态的势能函数. 目前虽然在有机硒化物和SeN分子基态几何结构及光谱方面开展了一些实验及理论研究工作, 同时也得出了许多有用的结论, 但关于SeN₂自由基解析势能函数的多体项展式理论研究尚未见报道. 因此, 有必要研究基态SeN₂自由基势能函数的精确特性.

为更好地了解基态SeN₂自由基, 本文利用Gaussian03软件包^[14]中的单双迭代耦合簇理论CCSD结合相关一致四重基组cc-pVQZ对SeN₂基态的平衡结构和谐振频率进行了优化计算. 首次利用多体项展式理论推导出了SeN₂自由基基态分子

* 国家自然科学基金(批准号: 11304022, 11347010)、湖北省教育厅科学研究项目(批准号: Q20131208, T201204)、长江大学优秀青年教师支持计划(批准号: cyq201321, cyq201322)和长江大学基础学科科学研究发展基金支持计划(批准号: 2013cjp10)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhaojun@yangtzeu.edu.cn

的解析势能函数, 并根据势能函数讨论了N+SeN反应机理等静态特征.

2 理论计算

采用QCISD/6-311G**, CCSD/cc-pVQZ 以及CCSD(T)/6-311++G**三种方法分别对SeN₂自由基基态的平衡结构进行了几何优化计算, 结果列于表1. 由于目前尚无实验值与之对比, 通过比较计算结果, 发现采用CCSD/cc-pVQZ方法得到的分子结构能量最低, 结构最稳定. 因此, 在接下来的研究中, 我们采用CCSD/cc-pVQZ方法完成

所有计算工作. 优化结果表明, SeN₂基态分子的电子态为X¹A₁, 几何构型为C_{2v}.

表2列出了SeN₂自由基的结构参数与振动频率. 优化结果显示, Se—N键的键长R_{Se-N} = 0.1691 nm, N—N键的键长R_{N-N} = 0.1200 nm, N—Se—N的键角∠N—Se—N=108.60°; 基态简正振动频率中弯曲振动频率ν₁ = 326.9288 cm⁻¹, 对称伸缩振动频率ν₂ = 808.0161 cm⁻¹, 反对称伸缩振动频率ν₃ = 948.3430 cm⁻¹; D_e为基态SeN₂分子的离解能; f_{RR}, f_{Rr}, f_{rr}, f_{θθ}, f_R和 f_{rθ}均为二阶力常数, 单位采用原子单位.

表1 SeN₂基态结构比较

	QCISD/6-311G**	CCSD/cc-pVQZ	CCSD(T)/6-311++G**
E/arb.units	-2508.9512078	-2509.283445	-2508.9906477
R/nm	R _{Se-N} = 0.1635 nm	R _{Se-N} = 0.1691 nm	R _{Se-N} = 0.1750 nm
	R _{N-N} = 0.3271 nm	R _{N-N} = 0.1970 nm	R _{N-N} = 0.2192 nm
α _{N-Se-N} (°)	179.9772	71.289	77.525
PG	C _{2v}	C _{2v}	C _s

表2 SeN₂基态结构参数与二阶力常数

力常数/a.u.	f _{RR} = 0.35188	f _{Rr} = 0.04269	f _{rr} = 0.35188	f _{θθ} = 0.28725	f _{Rθ} = 0.07525	f _{rθ} = 0.07525
平衡结构	R _{Se-N} = 0.1691 nm	R _{N-N} = 0.1970 nm	α _{N-Se-N} = 71.289°	D _e = 4.78 eV		
谐振频率/cm ⁻¹	326.9288	808.0161	948.3430			

选用同样的CCSD/cc-pVQZ方法, 对基态SeN和N₂的平衡结构、谐振频率和离解能进行了计算. 在同样的水平上对基态分子进行了单点势能扫描, 并运用最小二乘拟合法将不同核间距的势能值拟合为Murrell-Sorbie势能函数:

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

式中, ρ = R - R_e, R, 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; a₁, a₂, a₃为SeN和N₂分子的势能函数参数; f₂, f₃和f₄分别二阶、三阶和四阶力常数; 计算结果列于表3. 根据Murrell-Sorbie势能函数与力常数的关系以及力常数与光谱数据的关系^[15], 计算了SeN和N₂分子的光谱常数, 结果见表4. 为方便比较, 其他课题组的理论计算结果^[13,16]与相应实验值^[17]也一并列于表4中. 其中, ω_e和ω_eχ_e分别为谐振频率和非谐振频率, B_e和α_e分别为刚性转动因子和非刚性转动因子.

通过分析比较容易看出, 相比其他文献报道的理论结果, 本文的计算值更接近实验值. 比如, 对于N₂分子, 本文得到的光谱常数ω_e, B_e, ω_eχ_e和α_e与实验值之间的偏差分别为0.74%, 0.055%, 0.028%和0.64%; 对于SeN分子, 相应的偏差则分别为4.77%, 0.058%, 2.80%, 0.075%, 这说明表4列出的本文计算的解析势能函数的精度是比较高的.

下面研究SeN₂(C_{2v}, X¹A₁)自由基的多体项展式势能函数. 本文选取基态原子能量为能量参考点, 满足SeN₂自由基离解极限的多体项展式理论的解析势能函数可表示为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{Se-N}}^2(R_1) + V_{\text{Se-N}}^2(R_2) + V_{\text{N-N}}^2(R_3) + V_{\text{N-Se-N}}^3(R_1, R_2, R_3) \quad (2)$$

这里, R₁ = R₂ = R_{Se-N}, R₃ = R_{N-N}, V_{Se-N}^2(R₁), V_{Se-N}^2(R₂)以及V_{N-N}^2(R₃)三个两体项则采用Murrell-Sorbie势能函数来表达, 如表3和表4所列.}}}

表3 N₂基态和SeN基态Murrell-Sorbie势能函数拟合参数与力常数

	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	$f_2/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-4}$
N ₂	53.96	732.8	4985	2261.060	-167126.62	9827520
SeN	51.43	633.0	2485	1016.145	-67530.70	2921092

表4 N₂基态和SeN基态光谱常数与力常数

		ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	D_e/eV	R_e/nm
N ₂	本文结果	2341.18	14.328	1.9971	0.01743	9.454	0.1093
	文献[16]	2358.41	15.359	1.9758	0.01496	9.930	0.1104
	Exp.[17]	2358.57	14.324	1.9982	0.01732	9.759	0.1098
SeN	本文结果	1002.49	5.485	0.5185	0.0043	4.532	0.1639
	文献[13]	1010.49	5.285	0.519	0.0045	—	0.1634
	Exp.[17]	956.81	5.643	0.5182	0.0040	4.000	0.1652

下面重点推导三体项 $V_{\text{N-Se-N}}^3(R_1, R_2, R_3)$ 的

$$V_{\text{N-Se-N}}^3(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (3)$$

式中, P 为多项式, T 为量程函数, 分别表示如下:

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

$$\begin{aligned} T = & [1 - \tanh(\gamma_1 S_1/2)] \\ & \times [1 - \tanh(\gamma_3 S_3/2)]. \end{aligned} \quad (5)$$

为便于推导多体项势能函数, 本文选取 C_{2v} 为基态SeN₂自由基分子的平衡几何构型. 根据势能面的结构特征, 采用 $\rho_i = R_i - R_{e_i} (i = 1, 2, 3)$ 的优化内坐标, 式中 R_{e_i} 为平衡核间距, 参数见表3. 计算中所使用的上述内坐标 ρ_i 经以下变换成为对称优化内坐标 S_i :

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

(5)和(6)式包含了十个线性系数 $C_i (i = 0, 1, \dots, 9)$ 和两个非线性系数(γ_1 和 γ_3). 根据表2中的数据, 两个非线性系数由离解能和势能面上的 $ab\text{ initio}$ 计算值进行非线性优化调整得到的, 而10个线性系数由基态SeN₂自由基分子的结构参数等10个计算条件确定, 计算结果列于表5中.

表5 SeN₂基态分子势能函数三体项参数

C_0	0.18127	C_6	5.59303
C_1	-3.48585	C_7	-5.50478
C_2	0.43069	C_8	3.43941
C_3	-9.60251	C_9	-4.51035
C_4	-0.58615	γ_1	1.0
C_5	4.79197	γ_3	0.5

3 结果与讨论

势能函数(2)式的等值势能^[18-22]如图1—3所示.

图1是SeN₂分子的势能函数在固定 $\alpha_{\text{N-Se-N}} = 100.6762^\circ$ 时, Se—N键对称伸缩振动的等值势能图, 该图清晰地再现了SeN₂自由基的离解能及平衡结构特征. 图1表明, $R_{\text{Se-N}} = R_{\text{N-Se}} = 0.1691\text{ nm}$ 的平衡位置处存在一势阱, 势阱深度约为4.78 eV, 易生成N—Se—N络合物分子, 这和先前优化计算的离解能一致, 同时也说明在该处形成稳定的SeN₂自由基分子. 其等值势能面准确地复现了SeN₂自由基分子的 C_{2v} 平衡构型的结构特征. 由图1可以看出, 对于反应通道 $\text{SeN} + \text{N} \rightarrow \text{SeN}_2$, SeN₂自由基分子的势能曲线存在两个对称的鞍点, 分别位于(0.252, 0.196 nm)和(0.196, 0.252 nm)处, 势垒高度约为1.78 eV. 这种特性说明Se原子从N—N分子中垂线方向上进攻时, 易形成越过两个鞍点的稳定分子SeN₂.

图2是将一个Se—N键固定在x轴上,令 $R_{\text{Se-N}} = 0.1691 \text{ nm}$,并以该Se—N键的中点为原点建立y轴,让另一个N原子绕Se—N键旋转的等值势能图.图中清晰地显示了基态 SeN_2 自由基分子的平衡结构特征,在 $\alpha_{\text{N-Se-N}} = 71.289^\circ$, $R_{\text{Se-N}} = 0.1691 \text{ nm}$ 处,出现一势阱,深度约为4.78 eV.从图2可以看出,N原子是从Se—N键方向以 71.289° 进攻SeN分子会生成较稳定的 SeN_2 自由基分子,这与从头算的结果是一致的.

当 $R_{\text{N-N}} = 0.1970 \text{ nm}$ 且将N—N键固定在x轴上时,以N—N键的中点为原点建立y轴,让Se原子绕N—N键旋转的等值势能图如图3所示.从图3很容易看出,在(0和0.148 nm)处, SeN_2 自由基分子的能量最低,表明在该处能形成稳定的 SeN_2 分子.这一结论清晰地显示了基态 SeN_2 分子的 C_{2v} 平衡结构特征,同时也与从头算的结果相一致.

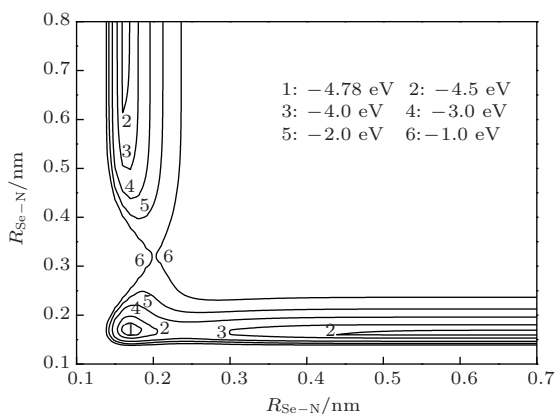


图1 SeN_2 的伸缩振动势能图

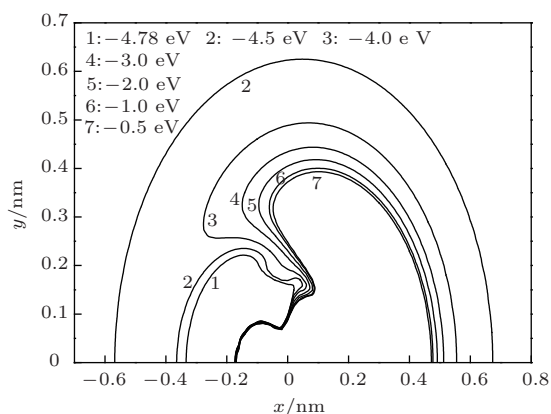


图2 N原子绕Se—N键旋转的势能图

本文所绘制的三种等值势能图,是从不同角度检验我们所研究的 SeN_2 自由基分子的势能面是否符合三原子分子的几何构型.通过以上的分析,我

们发现基态自由基 SeN_2 (C_{2v}, X^1A_1)的势能函数确实准确地再现了它的结构特征,也为今后 SeN_2 自由基分子的动力学研究提供了一定的理论依据.

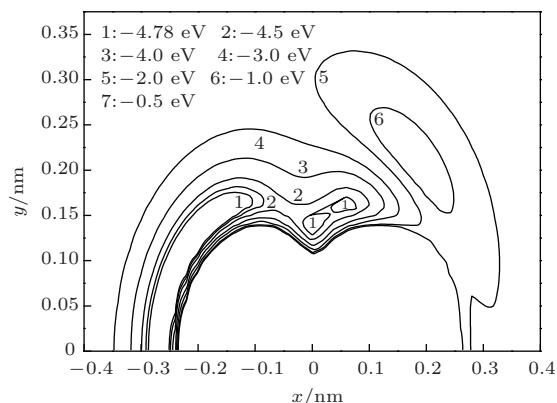


图3 Se原子绕N—N键旋转的势能图

4 结 论

本文运用CCSD理论和相关一致四重基组,对基态 SiN_2 自由基分子进行了理论计算,发现其平衡结构为 C_{2v} 构型,同时通过计算得到了 SiN_2 分子的离解能、简振频率和力常数等参数值.同时还采用相同的方法计算并拟合出了SeN和 N_2 基态分子的解析势能函数系数和相应的光谱常数.通过与现有理论值和实验值比较,本文的计算结果达到了较高的精度.在多体项展式理论的基础上,导出了 SeN_2 基态自由基分子的解析势能函数并绘制了拉伸和旋转势能图,该势能曲线准确反映了基态 SeN_2 分子的结构特点和能量变化情况,并给出了一些动力学信息.同时,通过绘制 SeN_2 自由基分子的伸缩振动等值势能图,我们发现反应通道 $\text{SeN} + \text{N} \rightarrow \text{SeN}_2$ 是一个存在鞍点的反应,这也为进一步研究 $\text{SeN} + \text{N}$ 体系的分子反应动力学提供了理论支持.

参考文献

- [1] Uhm S J, Gupta M K, Yang J H, Lee S H, Lee H T 2007 *Mol. Reprod. Dev.* **74** 1386
- [2] Schomburg L, Schweizer U, Koehrlé J 2004 *CMLS Cellular and Molecular Life* **61** 1988
- [3] Muges G, Singh H B 2002 *Acc. Chem. Res.* **35** 226
- [4] Kandasamy K, Kumar S, Singh H B, Butcher R J, Holman K T 2004 *J. Inorg. Chem.* 1014
- [5] Klapotke T M, Krumm B, Polborn K 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 710

- [6] Panda A, Mugesh G, Singh H B, Butcher R J 1999 *Organometallics* **18** 1986
- [7] Jenkins D B, Roobottom H K 1999 *Inorg. Chem.* **38** 3609
- [8] Bachrach S M, Jiang S L 1998 *Internet J. Chem.* **45** 698
- [9] Pearson J K, Ban F Q, Boyd R J 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 1089
- [10] Heverly-Coulson G S, Boyd R J 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 4827
- [11] Harding L, Jones W E, Yee K K 1971 *Can. J. Phys.* **49** 2033
- [12] Yee K K, Jones W E 1971 *J. Mol. Spectrosc.* **37** 304
- [13] Liu X P, Zhang C, Tian D T 2008 *J. Huazhong Normal Univ. (Nat. Sci.)* **42** 81 (in Chinese) [刘信平, 张弛, 田大 厅 2008 华中师范大学学报 (自然科学版) **42** 81]
- [14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B 2004 *Gaussian 03 Revision D.01* (Pittsburgh: Gaussian Inc.)
- [15] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) p102 (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) 第102页]
- [16] Gao T, Tang Y J, Wang H Y, Yi Y G, Jiang G, Tan M L, Zhu Z H 1998 *J. Atom. Mol. Phys.* **3** 329 (in Chinese) [高涛, 唐永建, 王红艳, 易有根, 蒋刚, 谭明亮, 朱正和 1998 原子分子物理学报 **3** 329]
- [17] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. 4) (New York: van Nostrand Reinhold Company) p488
- [18] Zhu H J, Wei Y, Wei J, Liu L Y 2013 *J. Atom. Mol. Phys.* **3** 371 (in Chinese) [祝恒江, 魏莹, 魏婕, 刘立仁 2013 原子分子物理学报 **3** 371]
- [19] Zhou L S, Yan B, Jin M X 2013 *Chin. Phys. B* **22** 043102
- [20] Zeng H, Zhao J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 078202
- [21] Wu D L, Xie A D, Yu X G, Wan H J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 043103
- [22] Wang J M, Liu Q 2013 *Chin. Phys. B* **22** 093102

Coupled-cluster single-double theory study on the analytic potential energy function of the SeN_2 radicals*

Zeng Hui Zhao Jun[†]

(School of Physical Science and Technology, Yangtze University, Jingzhou 434023, China)

(Received 11 November 2013; revised manuscript received 10 December 2013)

Abstract

The coupled-cluster single-double (CCSD) theory in combination with the quadruple correlation-consistent basis set (cc-pVQZ) of Dunning and co-workers is employed to estimate the equilibrium geometry, dissociation energy and vibrational frequencies of the SeN_2 radical. The computational results show that the ground state of SeN_2 has C_{2v} symmetry and its ground electronic state is X^1A_1 . The equilibrium parameters of the structure are $R_{\text{Se-N}} = 0.1691$ nm, $R_{\text{N-N}} = 0.1970$ nm, $\alpha_{\text{N-Se-N}} = 71.289^\circ$, and the dissociation energy is $D_e = 4.78$ eV. The vibrational frequencies are $\nu_1 = 326.9288$ cm^{-1} , $\nu_2 = 808.0161$ cm^{-1} , and $\nu_3 = 948.3430$ cm^{-1} , respectively. The whole potential curves for the ground electronic states of SeN and N_2 are further scanned using the above method, the potential energy functions and relevant spectroscopic constants are then obtained by least square fitting to the Murrell-Sorbie function. Compared with other theoretical results and the experimental values, our computational results are very accurate. Then the analytic potential energy function of SeN_2 is derived by many-body expansion theory. The potential curves correctly describe the configurations and the dissociation energy for the SeN_2 radical.

Keywords: analytic potential energy function, many-body expansion theory, SeN_2

PACS: 31.50.Bc, 31.15.-p

DOI: 10.7498/aps.63.063101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11304022, 11347010), the Research Foundation of Education Bureau of Hubei Province of China (Grant Nos. Q20131208, T201204), the Foundation of Yangtze University for Outstanding Young Teachers, China (Grant Nos. cyq201321, cyq201322) and the Development Programme of Yangtze University for Scientific Research of Basic Disciplines, China (Grant No. 2013cjp10).

[†] Corresponding author. E-mail: zhaojun@yangtzeu.edu.cn