

NX (X = F, Cl, Br) 分子结构与极化函数 f 轨道的作用*

刘幼成 蒋刚 朱正和

(四川大学原子与分子物理所, 成都 610065)

摘要 用密度泛函理论的 Becke3LYP 方法, 计算了 NX (X = F, Cl, Br) 的激发态 $b^1\Sigma^+$ 和基态 $X^3\Sigma^-$, 并对比不含 f 轨道的基集合 cc-pvDZ 和 6-311 + G* 与含 f 轨道的基集合 6-311 + G(3df) 的计算结果, 发现极化函数 f 轨道对 NCl 和 NBr 的键长与谐振频率 ω_e 有明显改进作用, 即 f 轨道对成键有贡献, 而 f 轨道对 NF 的 R_e 和 ω_e 则无明显作用. 同时, 基于能量共振转移的需要, 用 NF 代替 O_2 -I 红外激光系统的 O_2 是不适宜的, 而用 NCl 和 NBr 代替则是可能的.

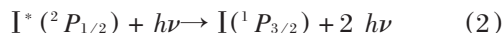
关键词: NX (X = F, Cl, Br) 分子, 密度泛函理论, f 轨道极化函数

中图分类号: O641.12

我国已成功研制了氧碘 [$O_2(^1\Delta_g)$ -I] 红外激光系统, 其能量共振转移过程为

$$O_2(a^1\Delta_g) + I(^1P_{3/2}) \rightarrow O_2(X^3\Sigma^-) + I^*(^2P_{1/2}) \quad (1)$$

O_2 由 $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma^-$ 所释放出的能量由 I 共振吸收而激发到 $I^*(^2P_{1/2})$, 之后的激光输出过程为



所发射的激光波长为 1 315 nm, 即波数为 $7\,604.5\text{ cm}^{-1}$ [1]. 然而, 采用 Cl_2 , H_2O_2 和 KOH 系统的化学法制备 $a^1\Delta_g$ 态的 O_2 要伴生 H_2O , 将严重淬灭激发态 $I^*(^2P_{1/2})$. 因而, 探索与 $O_2(a^1\Delta_g)$ 相似的高能亚稳态, 而反应并不产生强淬灭剂 H_2O 的激光体系是十分有意义的.

实际上, NF 与 O_2 为等电子系统并与分子轨道表述的电子组态相同. 所以有相同的光谱项, 如 NF [$X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$, $b^1\Sigma^+$, ...]. 对于同系列分子 NCl 和 NBr, 除了内层电子组态有差别, 其他都相同. Clyne 等[2]已经指出可由气相法制备 NCl ($a^1\Delta$) 而不含有水汽. 本文希望研究 NF, NCl 和 NBr 的 $X^3\Sigma^-$ 和 $b^1\Sigma^+$ 态, 探讨由 NX (X = F, Cl, Br) 取代 O_2 的可能性, 而 $a^1\Delta$ 的研究结果将专文发表.

本研究的另一目的是探讨 f 轨道这种极化函数对分子 NX 的结构性质的影响和成键贡献. 化学键

理论的一个长期争论的经典问题是, 第一周期和第二周期元素键合性质的差别可否归于 $3d$ 轨道对第二周期元素有更大的作用? 研究[3]已指出, d 轨道极化函数对键角和偶极矩有重要改进, 而对键长和频率的作用不明显. 然而, 这种研究限于第一和第二周期元素, 而对于更高周期元素又如何呢? 本研究的分子 NX, 其中 N, F 为第一周期, 而 Cl 和 Br 则分别为第二和第三周期元素, 第三周期元素的基电子组态含有 $3d$ 轨道. 所以, 我们提出关于 f 轨道的极化性质和成键贡献的问题. 长期以来, 认为 f 轨道的成键能力不如 d 轨道, 甚至认为 f 轨道对成键没有什么贡献. 当然, 也有认为 f 轨道对原子序数为 51 ~ 70 和 83 ~ 102 的元素的成键性质有微细的作用. 本文所涉及的分子 NF, NCl 和 NBr 为此提供一个参考.

本文计算和对比了含 f 和不含 f 轨道的量子力学计算结果, 考察了 f 轨道的作用, 并计算了 NF, NCl 和 NBr 三个分子的 $X^3\Sigma^-$ 和 $b^1\Sigma^+$ 的全势能曲线, 导出势能函数和分子的能量、几何、力学和光谱性质.

1 量子力学计算和 f 轨道的贡献

第一步需要根据群论和原子分子反应静力学^[4]导出 NX 的可能电子状态. N 的基电子态为 4S_u , 而 F, Cl 和 Br 的基态电子为 2P_u , NX 分子属于 $C_{\infty v}$ 群, 4S_u 和 2P_u 分别分解为 $C_{\infty v}$ 的不可约表示的直和, 再直积则有

$$^4\Sigma^- \otimes (^2\Sigma^+ + ^2\Pi) = ^{3,5}\Sigma^- + ^{3,5}\Pi$$

计算指出了 $^3\Sigma^-$ 是电子基态, 所以势能函数的离解极限为

$$NX(X^3\Sigma^-) \rightarrow N(^4S_u) + X(^3P_u) \quad (3)$$

同理可得到激发态 $^1\Sigma^+$ 的离解极限为

$$NX(b^1\Sigma^+) \rightarrow N(^2D_u) + X(^2P_u) \quad (4)$$

N 原子不可能为基态 4S_u , 因四重态的 N 和二重态的 X 不可能耦合得到单重态的 NX 分子.

计算中应用密度泛函方法的 B3LYP, 基集合选用 cc-pvDZ, 6-311+G* 和 6-311+G(3df), 这些在 Gaussian 98 程序中均可查到. 前两种基集合均不含 f 轨道, 而第三种集合则含 f 轨道, 特别对比第二、三两种基集合是有意义的. 现以 NCl 分子为例说明如下:

	cc-pvDZ	6-311+G*	6-311+G(3df)
基函数的数目	50	52	86
f 轨道数目	/	/	14
A_1	24	26	38
C_{2v} 的对称 A_2	4	2	8
化基函数 B_1	11	12	20
B_2	11	12	20

在含 3df 的基集合中对每个原子引入三组 d 轨道一组 f 轨道. 例如在 NCl 计算时, 6-311+G(3df) 比 6-311+G* 多 20 个 d 轨道, 并增加 14 个 f 轨道, 共计多 34 个基函数. f 轨道在全对称不可约表示 A_1 中起较重要作用. 以用 6-311+G* 和 6-311+G(3df) 基计算 NCl 的 $X^3\Sigma^-$ 为例加以说明, 其 MO 为

$$\begin{aligned} \alpha & \sigma(1)\sigma(2)\sigma(3)\sigma(4)\pi(5)\pi(6)\sigma(7)\sigma(8) \\ & \sigma(9)\pi(10)\pi(11)\pi(12)\pi(13) \\ \beta & \sigma(1)\sigma(2)\sigma(3)\sigma(4)\pi(5)\pi(6)\sigma(7)\sigma(8) \\ & \sigma(9)\pi(10)\pi(11) \end{aligned}$$

构成这些 MO 的主要原子轨道为: $\sigma(1)$ 和 $\sigma(3)$ -Cl 的 S 轨道, $\sigma(2)$ -N 的 S 轨道, $\sigma(4)$ -Cl 的 P_z 轨道, $\pi(5)$ -Cl 的 P_y 轨道, 等等. 两个简并的 $\pi(12)$ 和 $\pi(13)$ 的原子轨道系数简示为

$$\psi = -1.0294\psi_p(N) - 0.01274\psi_d(N) +$$

$$0.00102\psi_f(N) + 0.58429\psi_p(Cl) +$$

$$0.1098\psi_d(Cl) - 0.01030\psi_f(Cl).$$

当用 6-311+G* 时, N 和 Cl 的 f 轨道系数全为零. 还可看出, Cl 的 f 轨道贡献显著大于 N 的, 这正是前面所述, 重元素 f 轨道的贡献大些. $\pi(12) \otimes \pi(13) = E^+ \oplus [\Sigma^-] \oplus \Delta$, Σ^- 是反对称直积, 必为三重态, 故 NCl 的基电子态为 $X^3\Sigma^-$.

使用 Gaussian 98 程序计算, 结果列在表 1 中.

对比表 1 中三种基集合对三个分子六个态的 R_e 和 ω_e 计算值与实验值可以看出: 1) 对含第二、三周期元素的分子 NCl 和 NBr, 无论是基态 $X^3\Sigma^-$ 或激发态 $b^1\Sigma^+$, 含 f 轨道的 R_e 计算值一律最优, 甚至精确约 10 倍, 对 ω_e 的计算值也是最优的; 2) 对第一周期元素的分子 NF, 含 f 轨道的 R_e 计算值, 对于基态 $X^3\Sigma^-$ 更差一些, 对 $b^1\Sigma^+$ 改进亦不多, 而 ω_e 计算值, 对基态亦更差些, 对 $b^1\Sigma^+$ 改进亦不多.

结合文献[3], 不仅 d 轨道, 而且 f 轨道对第一周期元素分子 NF 的键长和谐振频率的计算值贡献都不明显. 但是 f 轨道对第二、三周期元素分子 NCl 和 NBr 的 R_e 和 ω_e , 都有明显贡献. ω_e 值表征化学键的强度, 所以 f 轨道对高周期元素分子的成键是有贡献的.

忽视 f 轨道的一般可接受的理由是, f 轨道几乎没有成键性质. 可是, 很久以前 Hugus^[5] 在其重要论文中就指出, 做为极化函数的 $4f$ 轨道对原子序数比镧小一些的原子有某种程度的成键性质. 现在看来, 这是正确的. 可以相信, 随研究方法的进展, 将会揭示 f 轨道的不可忽视的成键性质, 而且像 p 轨道是 H 原子的极化函数, d 轨道是较重元素的极化函数, f 轨道同样具重要极化函数的作用.

2 势能函数与光谱性质

应用 B3LYP/6-311+G* 和 B3LYP/6-311+G(3df) 计算了 NX 的六个态的全势能曲线, 并且用正规方程组拟合 Murrell-Sorbie(M-S) 函数^[6]

$$V = -D_e(a + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho) \quad (5)$$

式中 $\rho = R - R_e$, R_e 为平衡距离, a_i ($i=1\sim 3$) 为 M-S 势函数参数, D_e 为离解能. 基于 a_i 由下列式子可导出二阶, 三阶和四阶力常数

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2) \quad (6)$$

$$f_3 = -6D_e(a_3 - a_1a_2 + a_1^3/3) \quad (7)$$

表 1 Beck 3LYP 方法和三种不同基集计算 NX 分子平衡几何 (R_e/nm) 谐振频率 (ω_e/cm^{-1}) 和能量 ($V_e(\text{a. u.})$)
 Tabel 1 Geommetry, frequency and energy of NX molecules using B3LYP method and different basis sets

		cc-pvDZ		6-311 + G [*]	6-311 + G(3df)	Exp
NF	$X^3\Sigma^-$	R_e/nm	0.13267(-0.00097)	0.13218(-0.00048)	0.13158(0.00012)	0.131698
		ω_e/cm^{-1}	1134.43(6.94)	1137.82(3.55)	1156.93(-15.56)	1141.37
		$V_e(\text{a. u.})$	-154.464	-154.489	-154.497	
$b^1\Sigma^+$	R_e/nm	0.13112(-0.00114)	0.13072(-0.00074)	0.13008(-0.0001)	0.129983	
		ω_e/cm^{-1}	1183.34(14.15)	1184.17(13.32)	1204.141(-6.65)	1197.49
		$V_e(\text{a. u.})$	-154.391	-154.416	-154.425	
NCl	$X^3\Sigma^-$	R_e/nm	0.16537(-0.004)	0.16494(-0.00035)	0.16162(-0.00018)	0.16144
		ω_e/cm^{-1}	817.02(9.98)	803.52(23.5)	829.57(-2.57)	827
		$V_e(\text{a. u.})$	-514.860	-514.869	-514.881	
$b^1\Sigma^+$	R_e/nm	0.16182(-0.0046)	0.16138(-0.0043)	0.15786(-0.0007)	0.15713	
		ω_e/cm^{-1}	889.03(46.6)	869.94(65.7)	915.47(20.1)	935.6
		$V_e(\text{a. u.})$	-514.797	-514.806	-514.822	
NBr	$X^3\Sigma^-$	R_e/nm	0.18051(-0.002)	0.18026(-0.0016)	0.17841(0.0003)	0.1787
		ω_e/cm^{-1}	688.34(3.4)	672.65(19.1)	700.87(-9.1)	691.75
		$V_e(\text{a. u.})$	-2628.800	-2628.794	-2628.802	
$b^1\Sigma^+$	R_e/nm	0.17648(-0.0034)	0.17608(-0.003)	0.17431(-0.0013)	0.17306	
		ω_e/cm^{-1}	763.75(21.8)	747.05(38.5)	779.46(6.0)	785.5
		$V_e(\text{a. u.})$	-2628.739	-2628.733	-2628.743	

Note: Values in the brackets are difference of experiment values and calculated.

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2 a_2 + 24a_1 a_3) \quad (8)$$

这些结果列于表 2.

力常数与光谱常数 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, α_e 和 B_e 的关系如下

$$f_2 = 4\pi^2 \omega_e^2 c^2 \mu \quad (9)$$

$$f_3 = \frac{-3f_2}{R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right) \quad (10)$$

$$f_4 = \frac{f_2}{R_e^2} \left[15 + \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - \frac{8\omega_e x_e}{B_e} \right] \quad (11)$$

由全势能曲线可得到基态和激发态的离解能. 基态离解能 D_e 和激发态离解能 D_e^* 的关系为^[7]

$$D_e^* = D_e - E_a - \Delta T_e \quad (12)$$

式中

$$D_e = D_e^0 + \omega_e/2 - \omega_e x_e/4 \quad (13)$$

$\omega_e/2 - \omega_e x_e/4$ 为零点能修正. E_a 为原子态激发能, ΔT_e 为基态与激发态的电子光谱项的差. 由 B3LYP/6-311 + G(3df) 计算所得到的 T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e 和 R_e 一并列在表 3.

由表 2 和表 3 可以看出, 就基态的离解能 D_e 和 ω_e , NF 的最大, NBr 最小, NCl 居中; 就 $b^1\Sigma^+$ 和 $X^3\Sigma^-$ 的电子光谱项差 ΔT_e 的实验值, NF、NCl 和 NBr 分别为 18 877、14 984.6 和 14 787.3 cm^{-1} , 而 O_2 分子的 $b^1\Sigma_g^+$ 和 $X^3\Sigma_g^-$ 的 $\Delta T_e = 131 795.1 \text{ cm}^{-1}$, 其 $a^1\Delta_g$ 和 $X^3\Sigma_g^-$ 的 $\Delta T_e = 7198.1 \text{ cm}^{-1}$. 所以, 就所准许的能量共振转移条件来讲, NF 分子不适宜, 而 NCl 和 NBr 则是可能的.

3 结 论

用密度泛函方法 B3LYP/6-311 + G(3df) 计算了 $\text{NX}(\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br})$ 的 $X^3\Sigma^-$ 和 $b^1\Sigma^+$ 态, 并导出其分析势能函数, 可用于反应碰撞, 所导出的 R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e 与光谱数据相符合. 众所周知, p 轨道和 d 轨道分别是 H 原子和重原子的极化函数, 本文得出 f 轨道也是重元素原子的重要极化函数, 它对改进 NCl 和 NBr 分子的键长 R_e 和谐振频率 ω_e 有明显贡献, 因而有成键作用. 对比 NF、NCl、NBr 和

表 2 NX 分子力常数, 离解能与 M-S 势能函数参数

Table 2 The force constants, dissociative energy and Murrell-Sorbia potential function of the NX (X = F, Cl, Br) molecules

	State		D_e/eV	R_e/nm	$f_2/\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-2}$	$10^{-4}f_3/\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-3}$	$10^{-6}f_4/\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-4}$	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}
NF	$b^1 \Sigma^+$	SP	3. 6186	0. 12998	671. 10	4. 5375	2. 7869	53. 759	857. 330	7351. 63
		ab	3. 8546	0. 13072	387. 82	1. 1232	2. 2356	10. 292	- 231. 82	- 0. 0462
		AB	4. 4275	0. 13003	688. 68	4. 4665	2. 2530	34. 747	118. 263	619. 23
	$X^3 \Sigma^-$	SP	3. 5705	0. 13170	618. 75	4. 1614	2. 5366	48. 947	657. 062	5197. 2
		ab	3. 4733	0. 13218	637. 09	4. 0551	2. 1465	51. 726	765. 419	5603. 0
		AB	3. 6594	0. 13158	635. 73	4. 0762	2. 0327	45. 447	490. 580	259. 26
NCl	$b^1 \Sigma^+$	SP	3. 5132	0. 15713	515. 70	2. 7688	1. 1562	67. 920	443. 084	1579. 3
		ab	3. 8430	0. 16138	494. 62	2. 6444	1. 1370	42. 337	494. 55	2800. 5
		AB	4. 1655	0. 15786	493. 74	2. 6387	1. 0968	36. 828	308. 231	1291. 5
	$X^3 \Sigma^-$	SP	2. 9067	0. 16144	402. 93	2. 1024	8. 5323	46. 343	641. 244	4064. 6
		ab	2. 7578	0. 16494	398. 67	2. 2541	9. 8420	43. 722	504. 666	2707. 9
		AB	3. 0461	0. 16162	405. 43	2. 1163	8. 5921	44. 388	569. 761	3365. 9
NBr	$b^1 \Sigma^+$	SP	3. 4985	0. 17306	432. 35	7. 4072	2. 0086	67. 921	1920. 948	48052. 2
		ab	3. 5090	0. 17609	412. 28	2. 1989	9. 4589	38. 139	360. 627	1780. 6
		AB	3. 6872	0. 17431	425. 73	2. 0605	7. 7563	41. 557	503. 179	2800. 5
	$X^3 \Sigma^-$	SP	2. 9427	0. 17870	335. 31	1. 8797	8. 6334	34. 198	229. 144	1150. 0
		ab	2. 3649	0. 18626	331. 13	1. 8547	7. 8177	41. 551	426. 277	1958. 0
		AB	2. 5578	0. 17840	344. 21	1. 6277	5. 9866	49. 083	784. 584	5714. 2

SP:Ref[8] ab:calculated using B3LYP/6-311+G⁺ AB:calculated using B3LYP/6-311+G(3df)

1aJ=6.2415 eV

表 3 B3LYP/6-311+G(3df)计算反演光谱参数与文献光谱参数比较

Table 3 Comparison of spectral parameters of the present work (in B3LYP/6-311+G(3df)) and reference [8]

			T_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	R_e/nm
NF	$b^1 \Sigma^+$	SP	18877. 05	1197. 49	8. 64	1. 23770	0. 01448	0. 12998
		AB	15852. 0	1204. 14	9. 7733	1. 23586	0. 01379	0. 13008
	$X^3 \Sigma^-$	SP	0	1141. 37	8. 99	1. 20568	0. 01492	0. 13170
		AB	0	1156. 93	9. 5521	1. 20788	0. 01371	0. 13158
NCl	$b^1 \Sigma^+$	SP	14984. 6	935. 6	5. 4	0. 68284		0. 15713
		AB	13017. 3	915. 47	5. 3502	0. 67654	0. 00544	0. 15786
	$X^3 \Sigma^-$	SP	0	827	5. 1	0. 64685		0. 16144
		AB	0	829. 57	5. 1039	0. 64540	0. 00546	0. 16162
NBr	$b^1 \Sigma^+$	SP	14787. 3	785. 5	4. 35		0. 0152	0. 17306
		AB	12955. 9	779. 46	3. 6982	0. 00304	0. 46651	0. 17431
	$X^3 \Sigma^-$	SP	0	691. 1	4. 71	0. 444		0. 17870
		AB	0	700. 87	3. 5219	0. 44535	0. 00308	0. 17841

SP:Ref[8] AB: *ab initio* (this work) using B3LYP/6-311+G(3df)

O_2 的 $b^1 \Sigma^+$ 和 $X^3 \Sigma^-$ 的 ΔT_e , 指出从能量共振转移条件而言, 用 NF 代替 O_2 -I 红外激光系统的 O_2 显然不适宜, 而用 NCl 和 NBr 则是可能的.

References

- 1 Yang T T, and Bower R D, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **1990**, **430**: 1225
- 2 Clyne M A A, Mac Robert A J, Running J B, Cheah C T. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **1983**, **2**(79): 1515
- 3 Zhu Z H, Murrell J N. *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, **88**(3): 262
- 4 Zhu ZH. *Atomic and Molecular Reaction Statics*. Beijing: Science Press, 1996 [朱正和. 原子分子反应静力学. 北京: 科学出版社, 1996]
- 5 Hugus Z Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, **74**: 1076
- 6 Zhu ZH, Yu HG. *Molecular Structure and Molecular Potential Function*. Beijing: Science Press, 1997 [朱正和, 俞华根. 分子结构和分子势能函数. 北京: 科学出版社, 1997]
- 7 Zhu ZH, Wang F, Xu ZR. *Chinese J. Atomic and Molecular Physies*, **1989**, **6**(2): 1007 [朱正和, 王 风, 许宗荣. 原子与分子物理学报 (*Yuanzi Yu Fenzi Wuli Xuebao*), **1989**, **6**(2): 1007]
- 8 Huber K P, Herzberg G. *Molecular Spectra & Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, 1979

Molecular Structure for NX(X = F, Cl, Br) and the Contribution of Polarization Functions f Orbitals*

Liu You-Cheng Jiang Gang Zhu Zheng-He

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract Excited states $b^1 \Sigma^+$ and ground states $X^3 \Sigma^-$ for molecules NX(X = F, Cl, Br) have been calculated using density functional theory (DFT) Becke 3LYP. In comparison of the calculated results with f orbitals basis set 6-311 + G(3df) and that without f orbitals basis sets cc-pvDZ and 6-311 + G*, it is instructive to notice that the polarization function f orbitals significantly contribute to improve in bond lengths R_e and vibration frequencies ω_e for NCl and NBr, but not for NF. Therefore, the f orbitals not only play some subtle aspects in bonding for lanthanides and actinides, but also for the elements lighter than lanthanum.

Keywords: NX(X = F, Cl, Br) molecules, Density functional theory, Polarization function f orbitals