

氮的三原子化合物的从头算及密度泛函研究*

艾洪奇^a, 步宇翔^{a,b*}

(a. 曲阜师范大学化学系, 曲阜 273165; b. 山东大学理论化学研究所, 济南 250100)

摘要: 在6-311+G*基组水平上,对氮的三原子化合物 N_3^- 、 N_3 、 N_3^+ ,用MP2及六种密度泛函方法进行了研究。结果表明,对于已知结构的化合物的计算结果与实验测定值非常吻合,对实验上未知的化合物分子的稳定几何构型及其有关参数进行了新的探讨和补充,同时比较了 N_3^- 、 N_3 、 N_3^+ 间相对稳定性和几何性质,并讨论了几种不同方法对该化合物系列诸性质参数的影响,结合MO理论及成键能的计算结果进行了成键分析。

关键词: 氮的三原子化合物; 振动频率分析; 稳定性; 成键分析; *ab initio* 及 DFT 计算

中图分类号: O641 **文献标识码:** A

1 前言

氮既是自然界中含量最丰富的元素又是组成生命体的重要物质,因此探讨氮的化合物的性质具有重要的意义。近年来,对氮的三原子化合物的研究引起了光谱学家的浓厚兴趣^[1,2]。直至最近,人们基于高分辨率的光谱技术对该类化合物结构参数进行了测定^[3-9],探讨了 N_3 孤立分子^[3-6]、 KN_3 的晶体中 N_3 的基态^[8]或在金属叠氮基上^[9] N_3 的各类性质, Illenberger 等人对氮的三原子间的亲和性也进行了测定^[10]。

对 N_3^- 的从头算法研究亦有许多报道^[11],人们利用较大基组及双电子近似法对 N_3^- 进行了大量的研究,但其早期的 Hartree - Fock (HF) 计算只预测了一个线型的非对称构型。后来, Tian 等用 HF 方法得到 N_3 的对称的线型构型。Baker 等计算了该基团的电子相关性, Archibald 等又运用 CCSD 方法对 N_3^-/N_3 体系的线形构型分子的振动频率和几何构型进行了研究^[12]。之后, Skupski 和 Wasilewski 又用 DFT 方法在不同基组水平上探讨 N_3 基团的线形构型的基态性质^[13]。

但用 DFT 及 *ab initio* 方法对 $N_3^-/N_3/N_3^+$ 体系中诸分子的基态及其结构与性质进行系统的研究尚未见报导。Tschumper 和 Schaefer III 曾用六种 DFT 方法对 N_3^-/N_3 体系的性质影响做过报导^[14],但亦仅局限于该体系的线形结构。本文将对上述体系的系列分子用多种理论方法进行几何全优化及频率计算,以探讨各分子的可能的稳定构型及相对稳定性,并与实验结果相比较。

2 计算方法

本文利用了 B3P86、B3LYP、B3PW91、BP86、BPW91、BLYP 六种 DFT 方法及 MP2(full)

* 国家自然科学基金(29973022)和山东省自然科学基金及教育部高等学校骨干教师基金资助项目。

** 通讯联系人, Email: buyux@ji-public.sd.cninfo.net

收稿日期: 2000-12-26; 修回日期: 2001-04-05。

方法分别对 N_3^- 、 N_3 、 N_3^+ 的各种可能的结构(线形、V形和等边三角形)用 6-311+G* 基组进行了全优化及频率计算,以对比各种方法对同一构型的计算结果的影响,并通过与实验结果比较来进一步检验了计算结果的可靠性。最后,在分析诸构型的相对稳定性的基础上,对其成键特征进行了聚集数分析及自然轨道成键分析。

全部计算是利用 Gaussian 94 程序包^[15]在 Pentium III/550 计算机上完成的。

3 结果和讨论

3.1 优化的几何构型

用 MP2(full) 及六种 DFT 方法优化的氮原子化合物的各种稳定构型及键长、键角等参数皆列于表 1 中。根据电子填充规律, N_3^- 的前线分子轨道电子填充方式可有两种形式: $1\pi_g^4$ 或 $1\pi_g^3 5\sigma^1$, 即存在两种可能的自旋状态(1 和 3)。当自旋多重度为 1 时,优化得到了直线($D_{\infty h}$)和弯曲的(C_{2v})两种构型;当自旋多重度为 3 时又得到了直线 C_{2v} 和环状的 D_{3h} 两种稳定构型。如表 1 中数据所示,用几种 DFT 方法及 MP2(full) 方法所得的直线形分子的键长与实

表 1 氮的三原子化合物 N_3^- 、 N_3 、 N_3^+ 稳定几何构型参数及能量

Table 1 Parameters and energies of stable geometry structures of three tri-nitrogen complexes: N_3^- , N_3 and N_3^+

Mol.	States	Parameters	B3P86	B3LYP	B3PW91	BP86	BLYP	BPW91	MP2(full)	Expt. ^[16]	
NN'N ⁻	¹ Σ_g^-	$R(N'-N)/\text{\AA}$	1.1801	1.1831	1.1807	1.1976	1.2002	1.1959	1.2108	1.1884	
		($D_{\infty h}$)	$-E_T/\text{Hartree}$	0.6688	0.2856	0.2146	0.3069	0.2748	0.2873*	0.9359	
	³ B_2	$R(N-N')/\text{\AA}$	1.2545	1.2591	1.2554	1.2708	1.2755	1.2694	1.2584		
		(C_{2v})	$\angle NN'N/(\text{^\circ})$	127.83	127.94	127.83	128.17	128.22	128.15	127.77	
			$-E_T/\text{Hartree}$	0.5787	0.1983	0.1256	0.2124	0.1832	0.1931*	0.8107	
	³ A_2'	$R(N-N')/\text{\AA}$	1.3928	1.4018	1.3934	1.4173	1.4275	1.4143	1.4058		
		(D_{3h})	$\angle NN'N/(\text{^\circ})$	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	
			$-E_T/\text{Hartree}$	0.5523	0.1675	0.0992	0.1823	0.1485	0.1634*	0.7961	
	¹ A_1	$R(N-N')/\text{\AA}$	1.2847	1.2891	1.2854	1.3059	1.3105	1.3039	1.3123		
		(C_{2v})	$\angle NN'N/(\text{^\circ})$	83.97	84.94	83.90	85.12	86.33	84.97	89.46	
			$-E_T/\text{Hartree}$	0.5493	0.1667	0.0950	0.1923	0.1609	0.1719*	0.8200	
	NN'N ⁰	² Π_g	$R(N'-N)/\text{\AA}$	1.1747	1.1776	1.1754	1.1932	1.1909	1.1894	1.1768	1.1815
($D_{\infty h}$)			$-E_T/\text{Hartree}$	0.5484	0.1858	0.1157	0.1764	0.2011	0.1865*	0.8266	
NN'N ⁺	³ Σ_g^+	$R(N-N')/\text{\AA}$	1.1828	1.1857	1.1838	1.1979	1.2002	1.1968	1.1696		
		($D_{\infty h}$)	$-E_T/\text{Hartree}$	0.1158*	0.7734*	0.7053*	0.7849*	0.7674*	0.7749*	0.4190	
	¹ A_1	$R(N-N')/\text{\AA}$	1.3123	1.3173	1.3128	1.3370	1.3424	1.3128	1.3362		
		(D_{3h})	$\angle NN'N/(\text{^\circ})$	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	
			$-E_T/\text{Hartree}$	0.0733*	0.7264*	0.6610*	0.7437*	0.7208*	0.7320*	0.3930	
	¹ Π_g	$R(N-N')/\text{\AA}$	1.1975	1.1820	1.1800						
($D_{\infty h}$)	$-E_T/\text{Hartree}$	0.0559*	0.7159*	0.6436							

Notes: The N' of NN'N represents the central position atom in three-atom molecules (or ions). The angles (180°) of all linear molecules are not listed. The total energy (E_T) of each complex state has the same integer, -164 (* is -163).

验值非常吻合, 比较六种 DFT 方法得到的结果可以看出: Becke 三参数相关函数法 B3P86、B3LYP 和 B3PW91 对单重态、三重态的键长、键角(直线型和 D_{3h} 除外)及能量的优化值皆小于相应的 BP86、BLYP 和 BPW91 单参数法。

同理 N_3^- 可有的自旋态应为 2 或 4。优化的结果表明, N_3^- 只有一种直线型($D_{\infty h}$)的稳定构型(如表 1 所示), 其计算键长与实验值亦非常接近。七种不同的方法对中性 N_3 的影响规律完全与 N_3^- 单重态 $D_{\infty h}$ 构型的影响完全一致(表 3)。

表 2 氮的三原子化合物 N_3^- 、 N_3 、 N_3^+ 用七种方法所得到的振动频率(cm^{-1})
Table 2 The frequencies(cm^{-1}) of N_3^- 、 N_3 and N_3^+ calculated with seven methods

Mol.	States	Parameters	B3P86	B3LYP	B3PW91	BP86	BLYP	BPW91	MP2(full)	Expt. ^[17]
NN^+N^-	$^1\Sigma_g$ (linear)	Π_u	639	628	639	603	593	608	550	
		Π_u	639	628	639	603	593	608	550	
		Σ_g	1373	1352	1371	1286	1265	1294	1189	
		Σ_u	2124	2078	2122	2025	1979	2040	2160	1986
	1A	A1	699	678	699	654	635	659	609	
		B2	878	827	878	872	818	885	3461	
		A1	1570	1535	1568	1451	1413	1462	1472	
	$^3A_2'$	E'	938	896	938	867	821	877	941	
		E'	938	896	938	867	821	877	941	
		A'1	1385	1343	1384	1279	1232	1290	1322	
	3B_2	A1	653	647	651	626	614	628	652	
		B2	1248	1195	1242	1195	1298	1202	2252	
		A1	1320	1293	1362	1239	1300	1246	1326	
	NN^+N	Π_g^2	Π_u	490	483	489	459	453	461	521
Π_u			577	567	577	546	537	550	550	
Σ_g			1392	1371	1389	1313	1292	1319	1437	1320
Σ_u			1760	1713	1752	1724	1679	1732	2653	1645
NN^+N^+	1A_1	E'	1124	1086	1125	1037	995	1048	1095	
		E'	1124	1086	1125	1037	995	1048	1095	
		A'1	1665	1629	1664	1530	1490	1542	1480	
	$^1\Pi_g$	Π_u	326	324	325				391	
		Π_u	508	500	507				454	
		Σ_g	1378	1360	1377				1285	
		Σ_u	1576	1520	1572				1386	
	$^3\Sigma_g$	Π_u	408	400	405	380	374	382	471	
		Π_u	408	400	405	380	374	382	471	
		Σ_u	1089	1039	1064	1170	1123	1154	915	
Σ_g		1345	1323	1339	1278	1257	1282	1457		

同 N_3^- 相类似, N_3^+ 前线分子轨道中填充两个能级相近的单电子。故本文对 N_3^+ 的单重态、三重态进行了优化。结果表明:当多重度为 1 时得到一个 D_{3h} 的完全对称的环状构型和一条直线的 $D_{\infty h}$ 构型。DFT 的六种方法及 MP2 的结果对比发现亦具有对 N_3^- 单重态类似的影响。对三重态,得到类似于 N_3^- 单重态的两种构型,即 C_{2v} 对称性的弯曲构型和 $D_{\infty h}$ 的直线构型,不同的是 N_3^+ 中 C_{2v} 结构的夹角 ($\sim 93^\circ$) 略大于 N_3^- 的单重态的弯曲角度 ($\sim 83^\circ$)。对比 DFT 和 MP2(full) 方法优化的键长、键角可以发现除 MP2(full) 的优化数值小于 DFT 六种方法的得到数值外,其他方面皆类似于对 N_3^- 单重态的影响。

3.2 振动频率分析

比较表 2 中得到振动数据可以看出:正相反于 DFT 和 MP2(full) 对键长、键角数值的影响, B3P86、B3LYP、B3PW91 方法得到的频率皆大于相应的 BP86、BLYP、BPW91 计算的值。六种 DFT 方法计算的频率值基本符合下列规律,即: BLYP < BP86 \leq BPW91 < B3LYP < B3P86 \leq BPW91。只是在 N_3^- 的 3B_2 态 BLYP 计算的频率值稍有偏高。对比已知的实验数据不难发现 BLYP 计算的结果最靠近实测值,从而说明了该类方法的相对精确性和实用性^[18,19]。利用 MP2(full) 计算的频率值也与六种 DFT 方法计算的频率比较吻合,仅个别构型中用 MP2(full) 法计算的频率值偏差较大。

比较分子的各种模式的频率可以发现: N_3^- 的最稳定构型 $D_{\infty h}$ (基态) 共有四种振动模式: 伸缩振动和剪切振动。前者 ($\omega_{\text{伸}} = 2174 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{剪}} = 1373 \text{ cm}^{-1}$) 明显大于后者 ($\omega_1 = \omega_2 = 638 \text{ cm}^{-1}$), 表明伸缩振动强于剪切振动。对单重态的 C_{2v} 和三重态的 D_{3h} 和 C_{2v} 构型都有三种振动模式: 即对称伸缩、反对称伸缩和剪切振动。频率计算的结果也是伸缩振动远大于剪切振动。对单重态的 C_{2v} 构型来说, 其伸缩振动频率较大 (1570 cm^{-1}), 而剪切振动表现出较小的振动频率 (699 cm^{-1})。 D_{3h} 构型中有一全对称伸缩振动 (1385 cm^{-1}) 和两个简并振动 (938 cm^{-1})。 N_3^- 、 N_3^+ 中构型与 N_3^- 相似, 其振动模式都具相同的规律性。

3.3 构型的稳定性

根据 MO 理论, N_3 的电子排布方式应为: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 3\sigma_u^2 4\sigma_g^2 1\pi_u^2 1\pi_g^3$, 其价轨道应为 $4\sigma_g^2 1\pi_u^2 1\pi_g^3 4\sigma_u^0$, 核实轨道对分子性质影响较小, 外在性质差异主要由价轨道来体现, 对 N_3^- 、 N_3^+ 亦是这样。当 N_3^- 的自旋多重度为 1 时, $1\pi_g^4$ 轨道 4 个电子全填满为最稳定结构, 而当多重度为 3 时, 有一个电子跃迁到较高能级的 $4(\sigma_u^*)^1$ 反键轨道, 所以 N_3^- 的单重态应较三重态稳定。从表 3 中列出的 N_3^- 上的四种构型中各原子间的成键能数据及成键分析表明, 当自旋多重度为 1 时, $D_{\infty h}$ 构型中的 N1 - N2、N1 - N3 间分别在 sp 杂化形成 σ 键的同时, 亦形成一离域 π 键。故增加了分子的稳定性。对单重态的 C_{2v} 构型, 其相应的 N1 - N2、N1 - N3 之间与 $D_{\infty h}$ 相似, 亦都形成 σ 键的同时, 伴有离域的 π 键形成, 但其键能皆远小于 $D_{\infty h}$ 相应的键能, 且 C_{2v} 构型中, N2 - N3 之间只有弱的离域 π 键作用, 故分子的稳定性减弱, N - N 键键长增大。

对三重态的 N_3^- 优化可得到夹角约为 128° 弯曲型的 C_{2v} 构型和一个 D_{3h} 构型的环状分子, D_{3h} 构型中三 N - N 间形成大的共轭 π 键, 而 C_{2v} 构型中 N1 - N2、N1 - N3 间各有一 σ 键和一离域 π 键, N2 - N3 间没有成键作用。表 3 数据表明, 其相应键能 C_{2v} 远大于 D_{3h} 构型。故使 C_{2v} 的 N1 - N2、N1 - N3 间键长短于 D_{3h} 中的 N - N 键长。

当 N_3^+ 的自旋多重度为 1 时, $1\pi_g^2$ 上两电子全填充在一个轨道上, 而另一个空着, 根据泡利不相容原理, 属能量较高的不稳定排列, 故 N_3^+ 的三重态必稳定于单重态。在 N_3^+ 的单重态

的 $D_{\infty h}$ 和 D_{3h} 构型中,前者因三原子皆位于同一直线上, $N1-N2$ 及 $N1-N3$ 间各有一强的 sp 杂化的 σ 键和一较强的离域 π 键,而 D_{3h} 构型中尽管亦有一较大的离域 π 键形成,但后者存在较强的弯曲张力和较低的成键能,使得其键长增大。

表3 N_3^- 、 N_3 、 N_3^+ 的不同状态下的相对稳定化能及相对成键能Table 3 Relative bonding energies and stabilization energies of N_3^- 、 N_3 、 N_3^+ in different states

Mol. (ion or cation)	Multi.	Struct. and its relative energies / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Relative bonding energies among the atoms / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$NN'N^-$	1	$D_{\infty h}$: 0.0	$E_{\sigma 12} = E_{\sigma 13} = 0$, $E_{\pi 12} = E_{\pi 13} = 0$
	3	C_{2v} : 313.2	$E_{\sigma 12} = E_{\sigma 13} = 579.7$, $E_{\pi 12} = E_{\pi 13} = E_{\pi 23} = 152.5$
		D_{3h} : 305.5	$E'_{\sigma 12} = E'_{\sigma 13} = 345.4$, $E'_{\pi 12} = E'_{\pi 13} = 79.1$
$NN'N$	2	$D_{\infty h}$: 315.5	$E'_{\sigma 12} = E'_{\sigma 13} = -798.0$, $E'_{\pi 12} = E'_{\pi 13} = -824.2$
	1	$D_{\infty h}$: 1606.3	$E_{\sigma 12} = E_{\sigma 13} = -1610.0$, $E_{\pi 12} = E_{\pi 13} = -1672.8$
$NN'N^+$	3	D_{3h} : 1560.7	$E_{\pi 12} = E_{\pi 13} = E_{\pi 23} = -313.2$
		$D_{\infty h}$: 1449.2	$E_{\sigma 12} = E_{\sigma 13} = -1645.8$, $E_{\pi 12} = E_{\pi 13} = -1735.9$

Notes: N' is central nitrogen atom $N1$. The results of relative energy are calculated by B3P86 method.

对中性的 N_3 ,它是介于 N_3^- 、 N_3^+ 之间的分子。与 N_3^- 相比,其外层的电子填充在 $1\pi_g^3$ 上,为半充满状态,故稳定性不如前者。与 N_3^+ 相比, N_3^+ 为 N_3 失去一个电子的状态,故稳定性下降。表3中的相对成键能数据表明: N_3 、 N_3^+ 中成键能比 N_3^- 的更低,似乎其 $N-N$ 键更强,但因三者的电子数不同,故表中的相对成键能数据只说明了分子稳定性及成键强度的一部分,而非决定因素。

4 结 论

通过大量的优化计算,对 N_3^- 和 N_3^+ 的单重态、三重态及 N_3 的二重态用七种不同的方法分别得到了八个不同的构型及相应的参数,并进行了相应的振动频率分析。在此基础上比较了七种方法对上述结果的影响。结果发现,在分子几何参数、振动频率、分子相对稳定性方面,几种方法能给出比较一致的结果。结合优化得到的三种分子(离子)的七种构型稳定性参数及成键情况分析,表明三种的最稳定构型为: N_3^- 的单重态的 $D_{\infty h}$ 构型, N_3 二重态 $D_{\infty h}$ 构型和 N_3^+ 的三重态的 $D_{\infty h}$ 构型。 N_3^- 的单重态比三重态稳定,且键长较短。三重态的 $D_{\infty h}$ 构型尽管存在较强的共轭效应,但其强的弯曲张力,低的成键能使其比相应的 C_{2v} 构型稳定性差,键明显的长。 N_3^+ 与 N_3^- 相反,其三重态比单重态稳定。单重态的两构型中的 D_{3h} 也是环状共轭体系,与同态的 $D_{\infty h}$ 相比稳定性稍强,但键长稍长约 0.12 \AA 。

参 考 文 献

- [1] Langseth A, Nielsen R J, Sorenson J Q. *J. Phys. Chem. B*, 1934, 27: 100
- [2] Thrush B A. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1956, A235: 143
- [3] Douglas A E, Jones W J. *Can. J. Phys.*, 1965, 43: 2216
- [4] Polak M, Gruebele M, Saykally R J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109: 2884; Polak M, Gruebele M, Peng

- G S, Saykally R J. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**: 110
- [5] Beaman R A, Nelson T, Richards D S, Howard C J. *J. Chem.*, 1987, **91**: 6090
- [6] Brazier C R, Bernath P F, Burkholder J B, Howard C J. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**: 1762
- [7] Tian R, Facelli J C, Michi, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **92**: 4073; Tian R, Balaji V, Michi J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**: 7225
- [8] Lamoureux R T, Dows D A. *Spectrochim. Acta.*, 1975, **A31**: 1945
- [9] Brazer C R, Bernath P F. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**: 2112
- [10] Ilgenberger E, Comita P B, Brauman J I, Fenalaff H P, Heni M, Heinrich N, Koch W, Frenking G. *Ber. Bunsen - Ges. J. Phys. Chem.*, 1985, **89**: 1026
- [11] Kaldor U. *Int. J. Quantum. Chem. Sym.*, 1990, **24**: 291
- [12] Archibald T W, Sabin J R. *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**: 1821
- [13] Slupski R B, Wasilewski J. *Int. J. Quantum. Chem.*, 1995, **56**: 655
- [14] Tschumper C, Schaefer III H F. *J. Chem. Phys.*, 1997, **10**: 15
- [15] Frich M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria C E, *et al.*. Gaussian 94 (Version B. 2), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1994
- [16] Kuchitsu K. Structure Data of Free Polyatomic Molecules, 1995, Vol. XX III
- [17] Jacox M E. *J. Phys. Chem. Ref.*, 1994, Vol. XX III
- [18] Zhang Chong (张冲), Bu Yuxiang (步宇翔). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **1**: 75
- [19] Lin Yiji (林贻基), Cai Yun (蔡云), Lin Jingdong (林敬东), Yi Jun (易军), Chen Hongbo (陈鸿博), Liao Daiwei (廖代伟). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **4**: 437

Ab Initio and Density Functional Theory Studies of Tri - nitrogen Atomic Clusters *

Ai Hongqi*, Bu Yuxiang^{a,b*}

(a. Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165;

b. Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract *Ab initio* and density functional theory calculations have been carried out on the tri - nitrogen clusters: N_3 , N_3^- and N_3^+ using seven different theoretical methods at 6 - 311 + G * basis set level. The calculated results of the known structures agree well with the experimental values. The stable geometry structures of the experimentally unknown species and their relevant properties have also been obtained. The effect of the calculational methods to the various calculated results (geometrical parameters and the harmonic frequencies and relative stability) of three tri - nitrogen clusters are compared. The bonding character has been analyzed using the bonding energies and molecular orbital theory.

Key words Tri - nitrogen clusters (N_3 , N_3^- , N_3^+), Relative stability, Vibrational frequency analysis, Bonding analysis, *ab initio* and DFT calculations

* Supported by National Natural Science Foundation of China (29973022), Natural Science Foundation of Shandong Province and Key Teacher in University of Ministry of Education.

** To whom correspondence should be addressed, Email: buyux@ji - public.sd.cninfo.net