

doi: 103969/j. issn. 0490-6756. 2016. 01. 023

(Hg_mSe_n) ($m=1, 2, 3, n=1, 2$) 分子 离子团簇结构和光谱性质

商龙臣, 李 娇, 倪书萍, 廖红华, 刘信平

(湖北民族学院化学与环境工程学院, 湖北民族学院生物资源保护与利用重点实验室, 恩施 445000)

摘要: 本工作采用 LANL2DZ 赝势基组、B3LYP 方法对 Hg_mSe_n ($m=1, 2, 3, n=1, 2$) 分子离子团簇微观结构和电子性质进行了 opt、Freq、NBO 计算, 用 TDDFT 计算吸收光谱, 得到了基态结构、电子性质、 E_b 、 E_g 、偶极矩等微观性质, 并分析了前沿分子轨道特征、高精度指认了全部简谐振动模式、吸收光谱性质。结果表明: 当 $m+n=1\sim 3$ 时, 以线型和角型为基态稳定构型, 而 $m+n$ 为 $4\sim 5$ 时, 环状为基态稳定构型, 分子团簇稳定性顺序: $\text{HgSe}_2 > \text{Hg}_3\text{Se}_2 > \text{Hg}_2\text{Se}_2 > \text{Hg}_2\text{Se} > \text{HgSe}$, 各团簇分子离子间稳定性规律均为负离子 $>$ 中性 $>$ 正离子。FMO 分析一致确定 Hg_mSe_n ($m=1, 2, 3, n=1, 2$) 分子团簇导电性良好, 电子跃迁能力: $\text{HgSe}_2 > \text{Hg}_2\text{Se} > \text{HgSe} > \text{Hg}_2\text{Se}_2 > \text{Hg}_3\text{Se}_2$ 。各团簇不同的最大吸收波长相互间关联和规律性不强, 出现不同程度的红移或蓝移。HgSe₂ 团簇较其它表现出最大 E_b 、最小 E_g 、最大 λ_{\max} 。本结果可为今后实验应用研究提供重要参考预测价值, 有助于深入理解实验现象的本质及更好认识大块凝聚物质的某些性质和规律。

关键词: (Hg_mSe_n) ($m=1, 2, 3, n=1, 2$); 团簇; 结构; 光谱性质

中图分类号: O561.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2016)01-0138-07

Structure and Spectral properties of moleculars and ions cluster for Hg_mSe_n ($m=1, 2, 3, n=1, 2$)

SHANG Long-Chen, LI Jiao, LI Shu-Ping, LIAO Hong-Hua, LIU Xin-Ping

(Key Laboratory of Biologic Resources Protection and Utilization of Hubei Province and Department of Chemistry, Hubei Institute for Nationalities, Enshi 445000, China)

Abstract: This work has been carried out the structure optimization, the natural key atomic orbital and frequency calculation and absorption spectrum of Hg_mSe_n ($m=1, 2, 3, n=1, 2$) moleculars and ions clusters by using the LANL2DZ pseudo-potential basis sets, B3LYP and TDDFT method. The microscopic properties of Hg_mSe_n ($m=1, 2, 3, n=1, 2$) moleculars and ions clusters' ground state have been got, such as geometric structures, electronic properties, E_b , E_g , dipole moment, etcetera. Furthermore, frontier molecular orbital characteristics, absorption spectroscopy properties, High precision to identify all the simple harmonic vibration mode of the troupe cluster has been analysed systemically. The results show that: the ground state structure of Hg_mSe_n ($m+n=1\sim 3$) is linear and angle, Hg_mSe_n ($m+n=4\sim 5$) is the ringlike structure, and stable order is $\text{HgSe}_2 > \text{Hg}_3\text{Se}_2 > \text{Hg}_2\text{Se}_2 > \text{Hg}_2\text{Se} > \text{HgSe}$, $\text{Hg}_m\text{Se}_n^- > \text{Hg}_m\text{Se}_n > \text{Hg}_m\text{Se}_n^+$. FMO analysis identified clusters good conductivity for Hg_mSe_n ($m=1, 2, 3, n=1, 2$), ability or-

收稿日期: 2014-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(Z1461009, F030304); 高校应用化学战略性新兴产业人才培养计划项目

通讯作者: 刘信平, 女, 教授, 从事结构和物理化学动力学研究. E-mail: xingping-liu@163. com

der of the electronic transition is $\text{HgSe}_2 > \text{Hg}_2\text{Se} > \text{HgSe} > \text{Hg}_2\text{Se}_2 > \text{Hg}_3\text{Se}_2$. The correlation and regularity is not strong for maximum absorption wavelength of clusters, there are different degrees of red shift or blue shift. There are maximum E_b and λ_{\max} and minimum E_g for HgSe_2 than other clusters. The results can provide an important predictive value reference for future experimental research, the essence and the better help us to understand the experimental phenomena and laws of some properties of bulk condensed matter.

Key words: (Hg_mSe_n) ($m=1,2,3, n=1,2$); Cluster Structure; Spectral properties

1 引言

由于硫族化汞块体材料是能隙为零或接近零的半金属,使得这类材料制成的量子点可以制造更大的可调谐范围的发光器件,是精细化学品、医药中间体、材料中间体等广泛领域重要的半导体材料,具有重要应用价值^[1,2]. 目前合成纳米 HgSe 已经取得一些研究^[3-6]. 团簇是研究量子点的基础,研究硒化汞团簇相对较少. 为推动该类材料的应用实验,从微观角度深入认识硒化汞团簇的性质是必要的. 本文从小团簇的性质入手,用量子力学理论计算方法,导出 Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) 分子离子基态稳定几何结构、电子性质、振动、吸收光谱性质,拟从原子分子水平上获得团簇形成过程中的相关信息,有助于更好认识大块凝聚物质的某些性质和规律,为实验应用提供实验现象的本质,为今后的实验、应用提供重要参考价值的预测.

2 计算方法

本文计算用 Gaussian09 程序包,采取 B3LYP 方法,LANL2DZ 水平基组对 Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) 分子离子进行了几何全优化、NBO、频率计算. 并借助 Gaussian view5.0 程序包系统分析前沿分子轨道特征、高精度指认了全部简谐振动模式. 用 TDDFT 方法计算吸收光谱.

3 结果与分析

3.1 平衡几何结构优化及微观性能

用不同的初始猜测构型对 Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) 体系分子离子进行优化及频率计算,振动分析表明,所得优化构型频率均为正对应势能面上能量最小点,即 Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) 团簇分子离子都具有稳定构型,优化结构、相应的电子组态及微观性质见图 1-3 和表 1、2 所示.



Fig. 1 The optimized structures of (Hg_mSe_n) ($m=1,2,3, n=1,2$)



Fig. 2 The optimized structures of $(\text{Hg}_m\text{Se}_n)^+$ ($m=1,2,3, n=1,2$)



Fig. 3 The optimized structures of $(\text{Hg}_m\text{Se}_n)^-$ ($m=1,2,3, n=1,2$)

表 1 Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) 分子离子的微观性质Tab. 1 calculated results of micro-properties for Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) moleculars and ions

state	Total energy E/a. u.	Dipole moment/Debye	state	Total energy E/a. u.	Dipole moment/Debye
$\text{HgSe}(^3\Sigma_g)$	-51.9684	2.1141	$\text{Hg}_2\text{Se}^- (^2A)$	-94.8444	0.0003
$\text{HgSe}^+ (^4\Sigma_g)$	-51.6613	1.7764	$\text{Hg}_2\text{Se}_2 (^1A)$	-103.9988	0.0049
$\text{HgSe}^- (^2\Sigma_g)$	-52.0419	5.1731	$\text{Hg}_2\text{Se}_2^+ (^2A)$	-103.7055	0.0081
$\text{HgSe}_2 (^3A'')$	-61.2277	0.5638	$\text{Hg}_2\text{Se}_2^- (^4A)$	-104.0621	0.0042
$\text{HgSe}_2^+ (^2A'')$	-60.9284	1.0005	$\text{Hg}_3\text{Se}_2 (^1A)$	-146.7965	4.0100
$\text{HgSe}_2^- (^2A)$	-61.3070	7.3741	$\text{Hg}_3\text{Se}_2^+ (^4A'')$	-146.5177	2.9456
$\text{Hg}_2\text{Se} (^1\Sigma_g)$	-94.7640	0.0000	$\text{Hg}_3\text{Se}_2^- (^4A)$	-146.8509	4.1992
$\text{Hg}_2\text{Se}^+ (^2A)$	-94.4915	1.8114			

表 2 Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) 分子离子优化几何结构参数(键长: nm, 键角及二面角 θ : o)Tab. 2 Optimized parameters for Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) moleculars and ions(bond length: nm, bond and dihedral angle θ : o)

Hg_mSe_n	键角 θ /o		键长/nm	二面角 θ /o
$\text{HgSe}(^3\Sigma_g)$	$A_{(1,2)}$ 180		$R_{1,2}=0.2984$	
$\text{HgSe}^+ (^4\Sigma_g)$	$A_{(1,2)}$ 180		$R_{1,2}=0.3173$	
$\text{HgSe}^- (^2\Sigma_g)$	$A_{(1,2)}$ 180		$R_{1,2}=0.3185$	
$\text{HgSe}_2 (^3A'')$	$A_{(1,3,2)}$ 120.5027		$R_{1,3}=0.2336$ $R_{2,3}=0.3714$	
$\text{HgSe}_2^+ (^2A'')$	$A_{(1,3,2)}$ 113.3730		$R_{1,3}=0.2316$ $R_{2,3}=0.2934$	
$\text{HgSe}_2^- (^2A)$	$A_{(1,3,2)}$ 137.5548		$R_{1,3}=0.2459$ $R_{2,3}=0.3284$	
$\text{Hg}_2\text{Se}(^1\Sigma_g)$	$A_{(2,1,3)}$ 180		$R_{1,2}=R_{1,3}=0.2717$	
$\text{Hg}_2\text{Se}^+ (^2A)$	$A_{(1,2,3)}$ 132.9946		$R_{1,2}=R_{2,3}=0.2760$	
$\text{Hg}_2\text{Se}^- (^2A)$	$A_{(1,2,3)}$ 179.9967		$R_{1,2}=R_{2,3}=0.2898$	
$\text{Hg}_2\text{Se}_2 (^1A)$	$A_{(1,3,2)}$ 110.9943	$A_{(1,4,2)}$ 110.9986	$R_{1,3}=0.2753$ $R_{2,3}=0.2754$	$D_{(4,2,3,1)} 0.000$
$\text{Hg}_2\text{Se}_2^+ (^2A)$	$A_{(1,3,2)}$ 99.2870	$A_{(1,4,2)}$ 99.3095	$R_{1,3}=0.2740$ $R_{2,3}=0.2739$	$D_{(4,2,3,1)} 0.000$
$\text{Hg}_2\text{Se}_2^- (^4A)$	$A_{(1,3,2)}$ 89.1381	$A_{(1,4,2)}$ 89.0978	$R_{1,3}=0.2997$ $R_{2,3}=0.2997$	$D_{(4,2,3,1)} 0.000$
$\text{Hg}_3\text{Se}_2 (^1A)$	$A_{(4,1,5)}$ 152.3368	$A_{(3,2,4)}$ 112.8195	$R_{1,4}=0.2649$ $R_{2,4}=0.2794$	$D_{(5,1,4,2)} 0.000$
	$A_{(1,4,2)}$ 81.012	$A_{(2,3,5)}$ 112.8175	$R_{2,3}=0.2977$ $R_{3,5}=0.2794$	$D_{(4,2,3,5)} 0.000$
$\text{Hg}_3\text{Se}_2^+ (^4A'')$	$A_{(4,1,5)}$ 174.0325	$A_{(3,2,4)}$ 70.3306	$R_{1,4}=0.2641$ $R_{2,4}=0.2973$	$D_{(5,1,4,2)} 180.0$
	$A_{(1,4,2)}$ 106.6852	$A_{(2,3,5)}$ 70.3304	$R_{2,3}=0.7277$ $R_{3,5}=0.2973$	$D_{(4,2,3,5)} 0.000$
$\text{Hg}_3\text{Se}_2^- (^4A)$	$A_{(4,1,5)}$ 141.597	$A_{(3,2,4)}$ 100.745	$R_{1,4}=0.3051$ $R_{2,4}=0.2895$	$D_{(3,1,2,4)} 0.000$
	$A_{(1,4,2)}$ 98.4568	$A_{(2,3,5)}$ 100.7385	$R_{2,3}=0.4683$ $R_{3,5}=0.2895$	$D_{(9,1,2,4)} 0.000$

从图 1-3 及表 2 可知:当 $m+n=1\sim 3$ 时,以线型和角型为基态稳定构型,而 $m+n$ 为 $4\sim 5$ 时,环状闭合为基态稳定构型。 HgSe 分子离子体系,单键键长 R_{e} 基态分子的 0.2984nm 短于正离子的 0.3173nm 和负离子的 0.3185nm ; HgSe_2 分子离子体系,中性分子的键角 120.5027° 小于负离子的 137.5548° 而大于正离子的 113.3730° ,分子中 $R_{\text{e}_{\text{Se}-\text{Se}}}=0.2336\text{nm}$ 比 $R_{\text{e}_{\text{Se}-\text{Hg}}}=0.3717\text{nm}$ 短得多,该差距在其正负离子中要小得多,即 HgSe_2^+ 中 $R_{\text{e}_{\text{Se}-\text{Se}}}=0.2316\text{nm}$, $R_{\text{e}_{\text{Se}-\text{Hg}}}=0.2934\text{nm}$, HgSe_2^-

中 $R_{\text{e}_{\text{Se}-\text{Se}}}=0.2459\text{nm}$, $R_{\text{e}_{\text{Se}-\text{Hg}}}=0.3284\text{nm}$,较中性键长均缩短,且更均匀化; Hg_2Se 分子离子体系稳定结构中为对称的直线型,而离子向角型转变,键角减小,特别是正离子变化显著, $R_{\text{e}_{\text{Se}-\text{Hg}}}$ 键长顺序:负离子 > 正离子 > 中性; Hg_2Se_2 分子离子体系空间构型为环状四边形,但正负离子键角较中性都减小,中性接近正方形而离子侧相应压扁,且 Hg_3-Hg_4 间形成三重键; Hg_3Se_2 分子离子体系稳定结构均为环状五边型,正离子键角 $A_{(4,1,5)} 174.0325^\circ$ 、 $A_{(1,4,2)} 106.6852^\circ$ 比相应的中性和负离子的键

角大得多,使 $\text{Se}_5 - \text{Hg}_1 - \text{Se}_4$ 三原子接近于一条直线上,致使 $\text{Hg}_3 - \text{Hg}_2$ 的键长由中性的 0.2977nm 增长到 0.7277nm.

由表 1 可知: Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) 基态分子总能量 $E_{\text{HgSe}} > E_{\text{HgSe}_2} > E_{\text{Hg}_2\text{Se}} > E_{\text{Hg}_2\text{Se}_2} > E_{\text{Hg}_3\text{Se}_2}$, 随组成结构粒子数的增加能量升高,符合熵增原理. 从分子及其相应离子来看, $E_{\text{HgSe}^-} < E_{\text{HgSe}} < E_{\text{HgSe}^+}$, 稳定性顺序 $\text{HgSe}^- > \text{HgSe} > \text{HgSe}^+$; $E_{\text{Hg}_2\text{Se}_2^-} < E_{\text{Hg}_2\text{Se}_2} < E_{\text{Hg}_2\text{Se}_2^+}$, 稳定性顺序 $\text{Hg}_2\text{Se}_2^- > \text{Hg}_2\text{Se}_2 > \text{Hg}_2\text{Se}_2^+$; $E_{\text{Hg}_2\text{Se}^-} < E_{\text{Hg}_2\text{Se}} < E_{\text{Hg}_2\text{Se}^+}$, 稳定性顺序 $\text{Hg}_2\text{Se}^- > \text{Hg}_2\text{Se} > \text{Hg}_2\text{Se}^+$; $E_{\text{Hg}_3\text{Se}_2^-} < E_{\text{Hg}_3\text{Se}_2} < E_{\text{Hg}_3\text{Se}_2^+}$, 稳定性顺序 $\text{Hg}_3\text{Se}_2^- > \text{Hg}_3\text{Se}_2 > \text{Hg}_3\text{Se}_2^+$.

偶极矩值显示结构变化对偶极影响较大. 线、

角型结构的 HgSe 和 HgSe_2 负离子偶极矩值远大于相应分子、正离子,负离子极性突增,而 Hg_2Se 却是角型的正离子偶极突增. 环状的 Hg_2Se_2 分子离子偶极矩值均较小,极性很弱,环状 Hg_3Se_2^+ 的偶极矩小于 Hg_3Se_2 和 Hg_3Se_2^- 的.

3.2 前线分子轨道特征分析

根据分子轨道理论, HOMO、LUMO 能级高低既是反映团簇化学反应活性、光学性质的一个重要参数,又可反映其导电性,能隙 E_g 越小,电子越容易从 HOMO 激发到 LUMO,物质的发光波长越长,导电性越好. 根据所选方法和基组及 Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) 团簇基态稳定构型, NBO 计算得到 Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) 分子离子体系的前线分子轨道的电子云分布及中性分子的轨道特性如图 4-6 及表 3 所示.

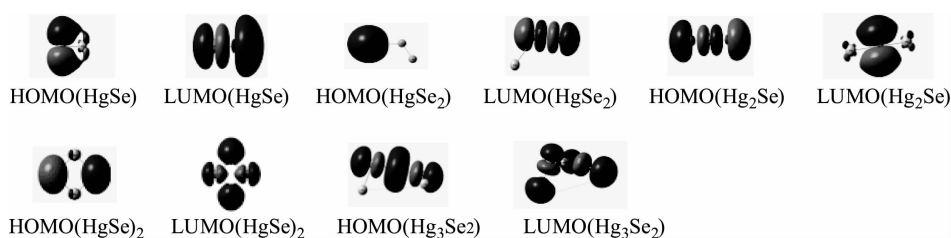


图 4 Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) 分子前线分子轨道电子云

Fig. 4 The electronic cloud fo Frontier Molecular Orbital for Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$)

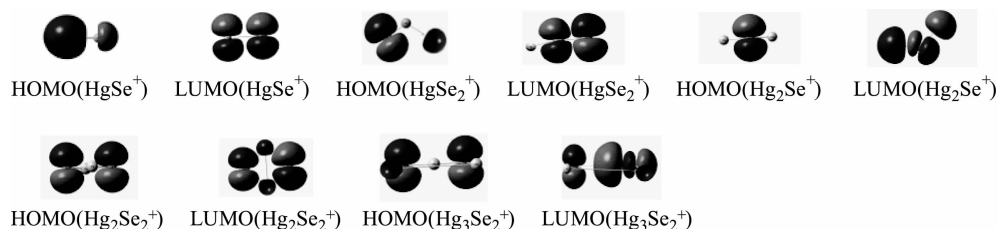


图 5 Hg_mSe_n^+ ($m=1,2,3, n=1,2$) 前线分子轨道电子云

Fig. 5 The electronic cloud fo Frontier Molecular Orbital for Hg_mSe_n^+ ($m=1,2,3, n=1,2$)

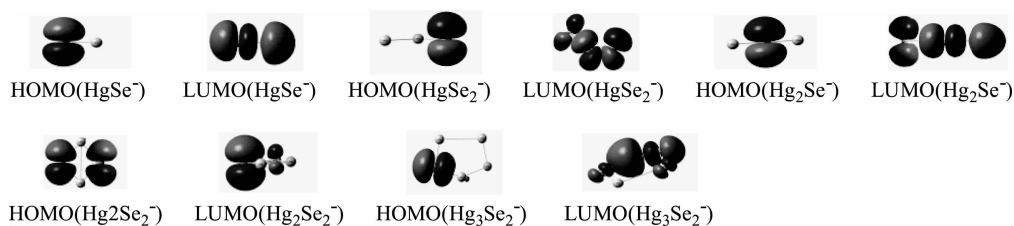


图 6 Hg_mSe_n^- ($m=1,2,3, n=1,2$) 前线分子轨道电子云

Fig. 6 The electronic cloud fo Frontier Molecular Orbital for Hg_mSe_n^- ($m=1,2,3, n=1,2$)

表 3 Hg_mSe_n (m=1,2,3,n=1,2) 的分子轨道特性Tab. 3 The properties parameters of the frontier molecular Orbital for Hg_mSe_n (m=1,2,3,n=1,2)

	HgSe	HgSe ₂	Hg ₂ Se	(HgSe) ₂	Hg ₃ Se ₂
Orbitals energy E _{HOMO} /eV	-6.0085	-6.8602	-5.6438	-5.9594	-5.9431
Orbitals energy E _{LUMO} /eV	-4.1553	-6.5912	-3.8396	-3.6519	-3.2709
Energy gap E _g / eV	1.8531	0.2690	1.8042	2.3075	2.6722
The Binding energy E _b / eV	0.2612	2.5743	0.5633	2.2096	2.5688

从图 4-6 可知: HgSe 分子 HOMO 电子云主要集中在 Se 的 P 轨道,但与 Hg 间存在一定程度明显共轭,这说明 Hg 和 Se 的相互极化使得其价键的供价性增强,LUMO 电子云在 Se 的 P 轨道和 Hg 的 S 轨道,即两个原子在反应时均可接受电子. HgSe⁺ 的 HOMO 电子云主要集中在 Se 和 Hg 的 S 轨道, LUMO 则在两原子的 P 轨道. HgSe⁻ 的 HOMO 电子云主要集中在 Se 的 P 轨道, LUMO 则在两原子的 Se 的 P 和 Hg 的 S 轨道; HgSe₂ 分子离子体系: HgSe₂ 分子 HOMO 电子云主要集中在 Hg 的 6S 轨道, LUMO 电子云在两个 Se 的 P 轨道. HgSe₂⁺ 的 HOMO 电子云主要集中在一个 Se 的 P 轨道和 Hg 的 S 轨道, LUMO 则在两 Se 原子的 P 轨道,分子轨道为 π. HgSe₂⁻ 的 HOMO 电子云主要集中在 Se₁ 的 P 轨道, LUMO 则在 2 个 Se 原子和 Hg 的 P 轨道均可; Hg₂Se 分子 HOMO 电子云主要集中在 2 个 Hg 的 6S 轨道及 Se 的 P 轨道, LUMO 电子云在 Se 的 P 轨道. Hg₂Se⁺ 的 HOMO 电子云主要集中在 Hg₂ 的 S 轨道, LUMO 则在 Hg₃ 的 S 和 Se 的 P 轨道. Hg₂Se⁻ 的 HOMO 电子云主要集中在 Se₁ 的 P 轨道, LUMO 则在 Se 和 1 个 Hg 的 P 轨道及另 1 个 Hg 的 S 轨道; Hg₂Se₂ 分子 HOMO 电子云主要集中在 2 个 Se 的 P 轨道,即 σ 分子轨道, LUMO 电子云在 2 个 Se 的 P 轨道和 2 个 Hg 的 S 轨道. Hg₂Se₂⁺ 的 HOMO 电子云主要集中在 2 个 Se 的 P 轨道,即 π 分子轨道, LUMO 则在 2 个 Hg 的 S 和 2 个 Se 的 P 轨道(一个 σ 分子轨道,一个 π 分子轨道),高度离域,电子可在整个体系内流动. Hg₂Se₂⁻ 的 HOMO 电子云

主要在 2 个 Se 的 P 轨道, LUMO 则在 Se₁ 和 Hg₁ 的 P 轨道; Hg₃Se₂ 分子 HOMO 电子云主要集中在 2 个 Se 的 P 轨道及与 2 个 Se 直接键链的 Hg 原子 S 轨道, LUMO 电子云在所有原子上均可,是高度离域. Hg₃Se₂⁺ 的 HOMO 电子云主要集中在 2 个 Se 的 P 轨道,即 π 分子轨道, LUMO 除 Hg₃ 外其它 2 个 Hg 的 S 和 2 个 Se 的 P 轨道. Hg₃Se₂⁻ 的 HOMO 电子云在 Se₅ 的 P 轨道及 Hg₁ 的 S 轨道, LUMO 则在 2 个 Se 和 2 个 Hg 的 P 轨道及 1 个 Hg 的 S 轨道. 以上分析表明: Hg_mSe_n (m=1,2,3,n=1,2) 分子离子各团簇 LUMO 电子云分布区域较多,电子在各团簇内的流动性较好,由表 3 能隙 E_g、结合能 E_b 值可推断: Hg_mSe_n (m=1,2,3,n=1,2) 分子团簇电子跃迁能力为 HgSe₂>Hg₂Se>HgSe>Hg₂Se₂>Hg₃Se₂, 稳定性顺序 HgSe₂>Hg₃Se₂>Hg₂Se₂>Hg₂Se>HgSe, 角型的 HgSe₂ 出现反常,其稳定性最大.

3.3 简谐振动及电子吸收光谱分析

从表 4 可见, Hg_mSe_n (m=1,2,3,n=1,2) 分子离子团簇都有不同的最大吸收波长,但相互间的关联和规律性不强,同组成的分子离子间,环状结构的正离子 λ_{max} 较之中性和负离子突增,出现红移,而线角型的却正好相反是减小,发生蓝移, HgSe₂⁻ 的 λ_{max} 相对于 HgSe₂ 和 HgSe₂⁺ 也出现非常大的红移.

频率和 TDDFT 计算得到 Hg_mSe_n (m=1,2,3,n=1,2) 分子离子振动及吸收光谱,电子吸收光谱性质见表 5, IR 图谱如图 7-11 所示,全部振动模式的指认归属见表 5.

表 4 分子离子的吸收光谱性质

Tab. 4 Absorption wavelengths, oscillator strengths(f) and electronics computed for Hg_mSe_n (m=1,2,3,n=1,2)

State	λ _{max} /nm	f	State	λ _{max} /nm	f
HgSe	443.90 nm	0.1815	Hg ₂ Se ⁻	402.47 nm	0.0394
HgSe ⁺	188.77 nm	0.5815	Hg ₂ Se ₂	529.94 nm	0.1544
HgSe ⁻	420.15 nm	0.0059	Hg ₂ Se ₂ ⁺	2257.56 nm	0.0010
HgSe ₂	667.08 nm	0.0405	Hg ₂ Se ₂ ⁻	964.54 nm	0.0371
HgSe ₂ ⁺	490.43 nm	0.0014	Hg ₃ Se ₂	653.76 nm	0.2502
HgSe ₂ ⁻	1086.37 nm	0.0334	Hg ₃ Se ₂ ⁺	1361.09 nm	0.0285
Hg ₂ Se	375.09 nm	0.6833	Hg ₃ Se ₂ ⁻	971.25 nm	0.1502
Hg ₂ Se ⁺	351.75 nm	1.3329			

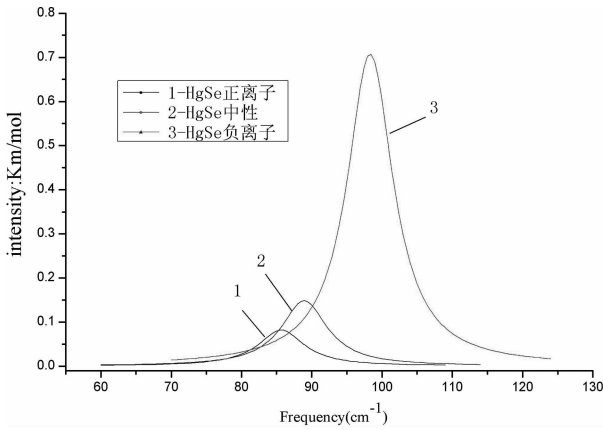


图 7 HgSe IR 谱图(振动频率: cm^{-1} , 红外强度: Km/mol)
Fig. 7 IR spectra of the HgSe 分子离子 (Frequency: cm^{-1} , intensity: Km/mol)

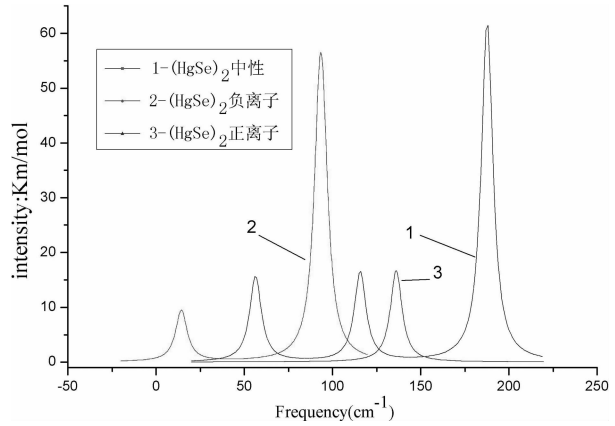


图 10 Hg_2Se_2 IR 谱图(振动频率: cm^{-1} , 红外强度: Km/mol)
Fig. 10 IR spectra of the Hg_2Se_2 分子离子 (Frequency: cm^{-1} , intensity: Km/mol)

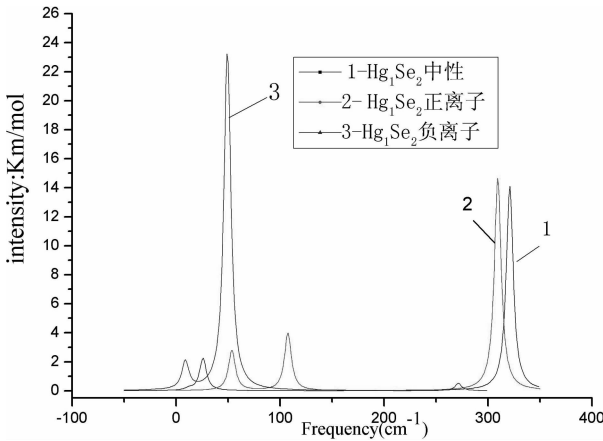


图 8 Hg_1Se_2 IR 谱图(振动频率: cm^{-1} , 红外强度: Km/mol)
Fig. 8 IR spectra of the Hg_1Se_2 (Frequency: cm^{-1} , intensity: Km/mol)

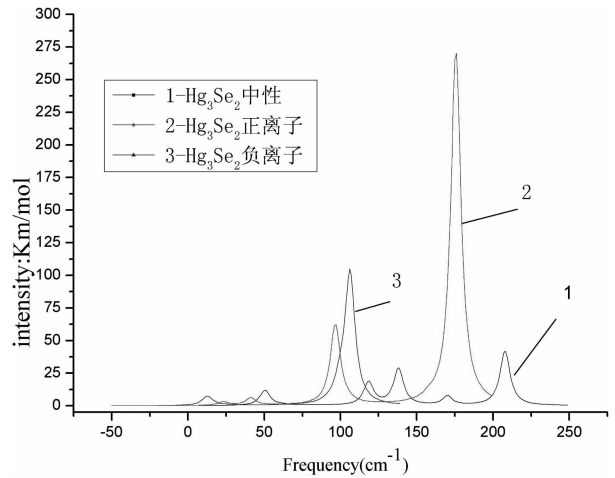


图 11 Hg_3Se_2 IR 谱图(振动频率: cm^{-1} , 红外强度: Km/mol)
Fig. 11 IR spectra of the Hg_3Se_2 分子离子 (Frequency: cm^{-1} , intensity: Km/mol)

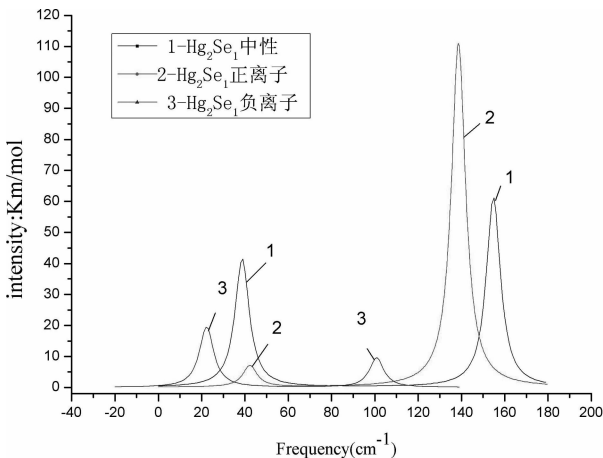


图 9 Hg_2Se_1 IR 谱图(振动频率: cm^{-1} , 红外强度: Km/mol)
Fig. 9 IR spectra of the Hg_2Se_1 (Frequency: cm^{-1} , intensity: Km/mol)

4 结 论

本工作在 B3LYP/LANL2DZ 水平基组上对 Hg_mSe_n ($m=1, 2, 3, n=1, 2$) 分子离子团簇基态进行了结构优化、频率、自然键原子轨道计算, 结果表明: Hg_mSe_n ($m=1, 2, 3, n=1, 2$) 分子离子团簇都具有稳定构型, 当 $m+n=1\sim 3$ 时, 以线型和角型为基态稳定构型, 而 $m+n$ 为 $4\sim 5$ 时, 环状闭合为基态稳定构型, 分子团簇稳定性顺序: $\text{HgSe}_2 > \text{Hg}_3\text{Se}_2 > \text{Hg}_2\text{Se}_2 > \text{Hg}_2\text{Se} > \text{HgSe}$, 角型 HgSe_2 稳定性最大, 各团簇分子离子间稳定性规律均为负离子 $>$ 中性 $>$ 正离子. 结构变化对偶极矩、光谱性质影响较大, 线、角型结构的 HgSe 和 HgSe_2 负离子偶极矩值远大于相应分子、正离子, 负离子极性突增,

表 5 Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) 分子离子计算频率及振动指认Tab. 5 Theoretical vibrational frequencies and assignments for Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$)

Hg_mSe_n^x ($x=0+1, -1$)	Calc/ cm^{-1}	Infrared	Assignment
HgSe^x	99.10(89.10, 85.75)	0.0430(0.0237, 6.3267)	ν_{HgSe}
HgSe_2^x	12.31(53.64, 8.84)	0.0423(0.8036, 0.5534)	$\gamma_{\text{Hg}_2\text{Se}_3\text{Se}_1}$
	25.82(107.53, 49.29)	0.6517(1.1528, 6.7487)	$\nu_{\text{Hg}_2\text{Se}_3}$
	320.95(309.43, 271.48)	4.0825(4.2380, 0.1509)	$\nu_{\text{Se}_3\text{Se}_1}$
Hg_2Se^x	38.72(25.21, 22.42)	6.0119(0.9786, 2.8303)	$\omega_{\text{Hg}_3\text{Se}_1\text{Hg}_2}$
	81.97(108.85, 55.70)	0.0010(0.3869, 0.0001)	$\nu_s \text{Hg}_3\text{Se}_1\text{Hg}_2$
	154.78(144.43, 100.88)	17.7367(29.4944, 2.7681)	$\nu_{as} \text{Hg}_3\text{Se}_1\text{Hg}_2$
Hg_2Se_2^x	56.35(23.21, 14.33)	4.5300(2.6201, 2.7029)	$\omega_{\text{Se}_2\text{Se}_1}$
	84.42(59.67, 41.10)	0.0000(0.0012, 0.0000)	$\sigma_{\text{Se}_2\text{Hg}_3\text{Se}_1} + \sigma_{\text{Se}_2\text{Hg}_4\text{Se}_1}$
	114.22(64.50, 73.07)	0.0525(0.0000, 0.0004)	$\tau_{\text{Se}_2\text{Hg}_3\text{Se}_1} + \tau_{\text{Se}_2\text{Hg}_4\text{Se}_1}$
	115.72(126.37, 92.66)	4.7020(0.0001, 10.3987)	$\omega_{\text{Se}_2\text{Hg}_3\text{Se}_1} + \omega_{\text{Se}_2\text{Hg}_4\text{Se}_1}$
	179.27(136.10, 94.51)	0.0068(4.8315, 4.0300)	RB
	187.62(183.82, 94.76)	17.9321(0.0000, 2.8520)	$\delta_{\text{Se}_2\text{Hg}_3\text{Se}_1} + \delta_{\text{Se}_2\text{Hg}_4\text{Se}_1}$
Hg_3Se_2^x	34.62(10.38, 5.21)	0.0000(0.0261, 0.0052)	$\omega_{\text{Se}_5\text{Hg}_1\text{Se}_4} + \omega_{\text{Hg}_3\text{Hg}_2\text{Se}_4}$
	48.09(13.35, 7.0)	0.2148(0.0000, 0.0000)	$\tau_{\text{Se}_5\text{Hg}_3} + \tau_{\text{Se}_4\text{Hg}_2}$
	50.64(23.27, 12.42)	3.2526(0.7581, 1.8466)	$\delta_{\text{Se}_5\text{Hg}_1\text{Se}_4}$
	62.06(39.69, 15.28)	0.2058(0.0929, 0.3437)	$\sigma_{\text{Se}_5\text{Hg}_1\text{Se}_4} + \sigma_{\text{Hg}_3\text{Hg}_2\text{Se}_4}$
	80.59(41.39, 26.51)	0.0631(1.5303, 0.3437)	$\nu_{\text{Hg}_3\text{Hg}_2}$
	118.45(96.64, 79.53)	5.1538(17.9312, 0.1782)	$\nu_{as}\text{Se}_5\text{Hg}_3 + \nu_{as}\text{Se}_4\text{Hg}_2$
	138.01(105.39, 99.44)	8.1447(0.2130, 3.6129)	$\nu_s\text{Se}_5\text{Hg}_3 + \nu_s\text{Se}_4\text{Hg}_2$
	170.06(157.60, 106.18)	2.0100(0.7134, 29.4176)	RB
	207.83(175.64, 186.1240)	12.1055(78.6980, 63.1275)	$\nu_{as}\text{Se}_5\text{Hg}_1\text{Se}_4$

注:表中字母代表: ω -面外摆动; σ -面内摆动; ν_s -对称伸缩; ν_{as} -不对称伸缩; τ -扭曲; RB-环呼吸; δ -剪切

而 Hg_2Se 却是角型的正离子偶极突增, 环状的 Hg_2Se_2 分子离子偶极矩值均较小, 极性很弱, 环状 Hg_3Se_2^+ 的偶极矩小于 Hg_3Se_2 和 Hg_3Se_2^- 的. 借助 Gaussian View 5.0 得到 IR 振动光谱图与相应团簇偶极吻合, 极性大的振动强度大, 峰增高, 并对全部振动进行了精确指认. 分子轨道特征分析一致确定 Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) 分子团簇都有较好的电子供体及受体等活性部位, 利于电子的转移, 导电性良好, Hg_mSe_n ($m=1,2,3, n=1,2$) 分子团簇电子跃迁能力为 $\text{HgSe}_2 > \text{Hg}_2\text{Se} > \text{HgSe} > \text{Hg}_2\text{Se}_2 > \text{Hg}_3\text{Se}_2$. TDDFT 计算得到各团簇不同的最大吸收波长, 但相互间的关联和规律性不强, 环状结构正离子 λ_{max} 较之中性和负离子发生红移, 角型 HgSe_2^- 的 λ_{max} 相对于 HgSe_2 和 HgSe_2^+ 也出现非常大的红移, 其它线角型正离子相对中性和负离子发生蓝移. HgSe_2 团簇较其它出现最大结合能、最小 E_g 、最大吸收波长. 本结果可为今后的实验、应用提供极有参考价值的预测, 有利于了解实验现象的本质, 有助于更好认识大块凝聚物质的某些性质和规律.

参考文献:

- [1] Rohlfing M, Louie S G. Quasiparticle band structure of HgSe [J]. Phys Rev B, 1998, 57(16): 54.
- [2] Prudnikau A, Artemyev M, Molinari M. Chemical substitution of Cd ions by Hg in CdSe nanorods and nanodots: spectroscopic and structural examination [J]. Mater Sci & Eng B, 2012, 177(10): 2013.
- [3] Stieler R, Schulz Lang B F, Lang E. On the synthesis and structure of HgSe clusters; Synthetic-structural considerations and optical features of new cluster compounds [J]. Polyhedron, 2012, 35: 325.
- [4] Esmaeili-Zare M, Salavati-Niasari M, Sobhani A. Simple sonochemical synthesis and characterization of HgSe nanoparticles [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19: 1079.
- [5] Svane A, Christensen N E, Cardona M. Quasiparticle band structures of $\beta\text{-HgS}$, HgSe , and HgTe [J]. Quasiparticle Band Structures, 2011, 84: 2052051.
- [6] Howes P, Green M, Johnston C. Synthesis and shape control of mercury selenide (HgSe) quantum dots [J]. Materials Chem, 2008, 18: 1021.