

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.06.024

OCN₄ 分子的光谱常数和非谐力场的从头算研究

王雪君¹, 牟清光², 朱子亮², 王美山¹

(1. 鲁东大学物理与光电工程学院, 烟台 264025; 2. 潍坊科技学院基础物理实验室, 寿光 262700)

摘要: 利用 DFT (B3LYP, B3PW91 和 B3P86 方法) 和 MP2 方法结合 cc-pVnZ(n=D, T) 基组计算了 OCN₄ 分子的平衡态结构和光谱常数. 三种密度泛函理论结合各基组进行的理论计算得到的结果非常接近, 并且比 MP2 方法的计算结果与参考数据更接近, 在方法的使用上对结果产生的影响并不明显, 将基组从 DZ 增大到 TZ 时可以看到明显的的数据变化, 通过将我们的理论结果与参考数据进行比较发现, DFT 方法结合 TZ 基组给出了更合理的理论计算结果.

关键词: OCN₄; 光谱常数; 非谐性力场

中图分类号: O561.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)06-1281-08

Ab initio study of spectroscopic constants and anharmonic force field of OCN₄

WANG Xue-Jun¹, MU Qing-Guang², ZHU Zi-Liang², WANG Mei-Shan¹

(1. School of Physics and Optoelectronics Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China;
2. Weifang University of Science and Technology, Shouguang 262700, China)

Abstract: We calculate the equilibrium geometry structure and the anharmonic force field of OCN₄ by using B3LYP, B3p86, B3pw91 and MP2 methods combining with cc-pVnZ(n=D, T) basis sets. From the calculated results, we can see that the calculated values of DFT methods are very close to each other and excellent agreement well with experimental values. Comparing with the changes caused by methods, the basis sets playing the predominant role. Overall, the DFT methods combining cc-pVTZ basis set provide more reliable results of spectroscopic constants and anharmonic force field of OCN₄.

Keywords: OCN₄; Spectroscopic constant; Anharmonic force field

1 引言

OCN₄ 与 OCN₂ 分子一样是一个具有多氮链的不稳定高能化合物分子, 它们均具有多种同分异构形式, 前人对 OCN₂ 分子已有较为全面的实验理论研究^[1-8], 而对 OCN₄ 分子方面少有报道. N₄ 分子是存在周期只有微秒量级一个亚稳态分子, 只有关于该分子的质谱研究, 而且含有 N₄ 开链结构的分子也只有极少数的光谱研究被报道, 例如

N₄O₂^[9] 和 [N₃NFO][SbF₆]^[10], 同时该分子具有与 N₆ 分子非常相近的结构形式, 曾晓庆等人^[11] 在受到 OC(N₃)₂ 的启发, 在实验和理论上对 OCN₄ 分子进行了研究^[12], 得到了 OCN₄ 分子几何结构和部分基频, 而对于转动常数、非谐常数、科里奥利耦合常数等没有给出, 在本文的工作中我们仅研究了开链结构的 OCN₄ 分子形式 (图 1), 用 DFT (B3LYP, B3PW91 和 B3P86 方法) 和 MP2 方法结合 cc-pVnZ(n=D, T) 基组计算了 OCN₄ 分子的平

收稿日期: 2016-08-29

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2014AQ022)

作者简介: 王雪君(1987-), 女, 山东济宁人, 硕士研究生, 主要研究领域为激光与原子分子的相互作用. E-mail: 93908439@qq.com

通讯作者: 朱子亮. E-mail: zzl19790925@126.com

衡态几何结构和光谱数据,得到了它的几何结构参数、转动常数,谐振频率、基频和非谐性常数,振转相互作用常数,四、六次离心畸变常数以及二、三、四阶力常数,并与前人的理论值和相应的实验值进行比较.

2 计算方法

利用 DFT (B3LYP, B3PW91 和 B3P86 方法)和 MP2 方法结合 cc-pVnZ($n=D, T$) 基组计算了 OCN_4 分子的平衡态结构,光谱常数和力场. 相关一致基组的意义即在考虑 s, p, d, 等轨道杂化函数的时候,将贡献近似的关联能的函数结合起来. 在对分子的结构优化过程中使用了能量梯度的解析,同时在解析能量的基础上得到的参数还有谐振力常数以及谐振光谱常数,非谐光谱常数的计算则是由二阶微扰理论确定的力场导出的.

在本文中采用的两个基组, cc-pVDZ 基组把 C, N 和 O 原子原函数从(17s, 4p, 1d) 收缩为[3s,

2p, 1d], 基组 cc-pVTZ 将 C, N 和 O 原子原函数由(18s, 5p, 2d, 1f) 收缩为[4s, 3p, 2d, 1f], 文中我们将基组 cc-pVDZ 和 cc-pVTZ 分别缩写为 DZ 和 TZ. 另外,我们的所有理论计算均是在 GAUSSIAN03 程序包进行的.

3 计算结果分析

3.1 平衡态几何结构

在表 1 中列出了我们计算的 OCN_4 分子的平衡态几何结构和相关的理论参考数据. 据我们所知,目前还没有关于该分子的结构参数的实验报道. 我们选择的研究对象为平面链式 $\text{N}_3\text{-NCO}$ 分子(图 1).

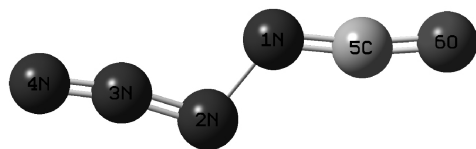


图 1 OCN_4 分子的构型

Fig. 1 The molecular structure of OCN_4

表 1 OCN_4 分子的平衡几何结构(键长的单位: \AA , 键角的单位: $^\circ$)

Tab. 1 Molecular geometry structures of OCN_4 (bond length in \AA , angle in degree)

	B3LYP		B3P86		B3PW91		MP2		Theor.
	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ	Ref. 12
R(N1-N2)	1.409	1.406	1.395	1.392	1.397	1.394	1.395	1.413	1.404
R(C-N1)	1.230	1.219	1.227	1.217	1.228	1.218	1.227	1.231	1.219
R(N2-N3)	1.254	1.245	1.248	1.240	1.248	1.241	1.248	1.258	1.245
R(N3-N4)	1.139	1.127	1.137	1.126	1.138	1.126	1.137	1.142	1.126
R(C-O)	1.171	1.164	1.168	1.162	1.169	1.163	1.168	1.172	1.162
$\angle(\text{N2N1C})$	122.4	123.5	123.1	124.1	123.1	124.1	123.1	121.3	123.3
$\angle(\text{N3N2N1})$	110.7	110.7	111.0	111.1	111.1	111.2	111.0	108.5	110.8
$\angle(\text{N4N3N2})$	169.5	170.5	169.6	170.5	169.5	170.4	169.6	170.8	170.7
$\angle(\text{N1CO})$	170.8	171.6	170.8	171.4	170.7	171.4	170.8	170.5	171.7

表 1 中我们列出的理论参考值是由曾等人^[12]在 B3LYP/6-311+G(3df) 的理论水平上计算得到的. 从表格中可以看出我们计算的理论与参考数值是非常接近的. 我们理论计算的 R(N1-N2) 键长与参考值 1.404 \AA 的相对误差均小于 0.86%, 其中 B3LYP/TZ 理论水平下的 R(N1-N2) 键与其相对误差仅有 0.14%, 而且该理论水平下的 R(C-N1) 和 R(N2-N3) 的键长完美地重现了参考数据. 在 B3P86, B3PW91 和 MP2 方法下的 R(C-N1) 和 R(N2-N3) 键键长与参考值的相对误差也小于 1.0%. 本文给出的 R(C-O) 和 R(N3-N4) 键长也非常好地与参考值吻合, B3P86 结合 TZ 基组计算得

到的数据与参考值相同, B3PW91 结合 TZ 基组给出的 R(N3-N4) 键键长也与曾等人的理论结果 1.126 \AA 相同. DFT 的三种方法计算得到的 $\angle(\text{N3N2N1})$ 和 $\angle(\text{N2N1C})$ 结果比 MP2 方法得到的理论结果与参考值更加接近, DFT 方法的理论结果与参考值的相对误差均小于 0.75%, 而 MP2 方法得到的结果与参考值的相对小于 2.1%. 对于 $\angle(\text{N1CO})$ 和 $\angle(\text{N4N3N2})$ 角的理论计算结果, 选用的四种方法都与参考值很接近. 总的来说, DFT 方法的结果比 MP2 方法更接近之前的理论值, 将基组从 DZ 增大到 TZ 使得理论结果与参考值更加接近, B3LYP/TZ 理论水平上计算得到的 OCN_4

分子的平衡态几何结构与参考值更为接近, 而且 B3LYP, B3PW91 和 B3P86 方法比 MP2 方法得到的理论结果更好.

3.2 转动常数

想要更准确地计算分子的结构参数, 精确地转动常数是必不可少的. 表 2 列出了用 B3PW91、B3P86、B3LYP 和 MP2 方法分别结合基组 DZ 和 TZ

计算得到的 OCN_4 分子的分子基态和平衡态的转动常数, 目前并没有相关的实验值和理论值被报道. 从表中可以看出, 使用 3PW91、B3P86、B3LYP 和 MP2 方法计算的结果相差并不明显, 另外对选用的四种理论方法而言, 将基组从 DZ 增大到 TZ 都使得计算结果也呈现一定的增大趋势, 但总体来说所有的理论水平上计算结果彼此之间都很接近.

表 2 OCN_4 分子的转动常数 (cm^{-1})
Tab. 2 Rotational constants of OCN_4 (in cm^{-1})

	B3LYP		B3P86		B3PW91		MP2	
	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ
A_0	2.187	2.151	2.248	2.211	2.250	2.211	2.248	2.046
$10^2 B_0$	5.343	5.408	5.373	5.433	5.363	5.422	5.373	5.412
$10^2 C_0$	5.189	5.249	5.221	5.277	5.212	5.267	5.221	5.246
A_e	2.127	2.103	2.180	2.158	2.185	2.159	2.180	1.954
$10^2 B_e$	5.331	5.396	5.361	5.421	5.351	5.410	5.361	5.395
$10^2 C_e$	5.201	5.261	5.232	5.288	5.223	5.278	5.232	5.250

3.3 谐振频率和基频

表 3 列出了 B3LYP、B3P86、B3PW91 和 MP2 方法下计算的 OCN_4 分子的基频和谐振频率, 还有部分相关的基频的实验和理论结果也列在了表格中^[12]. 通过与曾等人得到的实验数据 ν_1, ν_2, ν_4 和 ν_6 进行比较, 不难发现我们的理论计算结果与实验值相差不大, 整体的相对误差均小于 6%, 其中

使用 B3LYP 和 B3P86 方法分别结合基组 TZ 得到的数据与实验数值的相对误差更小一些. 从表 3 可以知道, 由 DFT 和 MP2 方法计算的结果与已有的实验值和理论值都很接近. 由于没有关于谐振以及部分基频的参考数据被报道, 这里我们认为 B3LYP 和 B3P86 方法给出的相关数据更具有参考意义.

表 3 OCN_4 分子的基频和谐振频率 (cm^{-1})
Tab. 3 Harmonic frequencies and fundamental vibrational wave numbers of OCN_4 (in cm^{-1})

	B3LYP		B3P86		B3PW91		MP2		Exp.	Pre.
	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ	Ref. 12	Ref. 12
ω_1	2323	2320	2358	2351	2353	2346	2358	2371		
ω_2	2220	2214	2258	2249	2255	2245	2258	2309		
ω_3	1421	1423	1450	1450	1447	1447	1450	1404		
ω_4	1238	1235	1269	1266	1267	1263	1269	1201		
ω_5	893	885	916	909	913	906	916	898		
ω_6	661	673	665	676	664	675	665	674		
ω_7	613	622	623	632	622	631	623	628		
ω_8	283	285	286	288	287	289	286	274		
ω_9	148	146	147	146	147	146	147	140		
ω_{10}	527	545	533	549	533	549	533	532		
ω_{11}	500	525	505	531	505	531	505	507		
ω_{12}	76	77	77	80	78	80	77	66		
ν_1	2294	2331	2337	2333	2332	2327	2337	2332	2224	2244
ν_2	2174	2168	2216	2207	2212	2203	2216	2286	2102	2141
ν_3	1397	1403	1424	1427	1421	1423	1424	1388		1380
ν_4	1206	1197	1230	1228	1228	1225	1230	1183	1166	1197
ν_5	870	865	893	889	891	886	893	880		861
ν_6	658	671	662	673	661	672	662	671	669	652
ν_7	604	613	615	624	614	622	615	623		603
ν_8	277	279	279	287	280	287	279	269		
ν_9	144	144	143	142	144	142	143	134		
ν_{10}	524	543	530	547	530	547	530	530		
ν_{11}	494	520	501	526	500	526	501	503		
ν_{12}	83	86	85	89	85	89	85	74		

3.4 非谐性常数

表 4 列出了 OCN_4 分子的非谐性常数 x_{ij} . 迄今为止,还没有关于 OCN_4 分子非谐性常数实验和理论上的相关报道,本文给出了非谐振常数理论计算预测值.从表 4 中的计算结果可以看出对于非谐

性常数的理论计算,我们选用的四个方法计算的结果相差并不大,基组的不同对结果的影响与方法对结果的影响相比,前者要相对突出.另外,用 MP2/TZ 理论水平上的计算结果与其他理论水平下的计算的结果相比,两者有一定的误差.

表 4 OCN_4 分子的非谐振修正常数 x_{ij} (cm^{-1})
Tab. 4 Anharmonic constants x_{ij} of OCN_4 (in cm^{-1})

	B3LYP		B3P86		B3PW91		MP2	
	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ
x_{11}	-11.566	-11.367	-11.147	-10.992	-11.072	-10.951	-11.147	-6.735
x_{12}	-7.618	-7.493	-8.083	-8.049	-8.235	-8.139	-8.083	-6.272
x_{13}	-16.088	41.022	-15.207	-15.167	-15.116	-15.105	-15.207	-0.630
x_{14}	-4.603	-4.369	-4.963	-4.722	-4.993	-4.729	-4.963	-39.746
x_{15}	-2.096	55.081	-1.910	-1.768	-1.930	-1.763	-1.910	1.213
x_{16}	-3.301	-3.046	-3.202	-2.791	-3.207	-2.824	-3.202	-0.995
x_{17}	-2.394	-2.585	-2.456	-2.762	-2.467	-2.772	-2.456	-0.739
x_{18}	-0.484	-0.460	-0.499	-0.474	-0.508	-0.479	-0.499	-0.348
x_{19}	0.171	0.148	0.059	0.026	0.049	0.003	0.059	-0.362
x_{110}	-5.129	-5.723	-4.383	-4.113	-4.346	-3.957	-4.383	-0.506
x_{111}	-5.331	-4.756	-5.789	-6.152	-5.763	-6.246	-5.789	-3.410
x_{112}	-1.927	-1.650	-1.677	-1.638	-1.663	-1.548	-1.677	-0.388
x_{22}	-13.443	-13.492	-13.131	-13.051	-13.111	-12.964	-13.131	-9.830
x_{23}	-3.370	-2.932	-3.940	-3.493	-3.968	-3.506	-3.940	-12.882
x_{24}	-16.743	-17.178	-11.701	-11.998	-12.012	-12.342	-11.701	-2.564
x_{25}	5.770	4.913	8.335	7.652	8.032	7.345	8.335	-0.998
x_{26}	-0.415	-0.586	-0.608	-0.889	-0.611	-0.874	-0.608	-0.786
x_{27}	-5.359	-5.098	-5.304	-4.948	-5.275	-4.904	-5.304	-3.086
x_{28}	-2.647	-2.643	-2.643	-2.620	-2.665	-2.576	-2.643	-0.293
x_{29}	-0.835	-0.737	-0.948	-0.826	-0.980	-0.782	-0.948	0.355
x_{210}	-2.795	-2.571	-3.130	-3.542	-3.126	-3.603	-3.130	-6.943
x_{211}	-3.942	-4.320	-3.611	-3.389	-3.592	-3.268	-3.611	-0.486
x_{212}	0.435	0.482	0.423	0.369	0.390	0.403	0.423	-1.233
x_{33}	-6.070	-5.934	-6.437	-6.295	-6.417	-6.269	-6.437	-6.610
x_{34}	-5.169	-4.942	-5.691	-5.554	-5.654	-5.523	-5.691	-4.241
x_{35}	-13.405	-69.245	-12.852	-11.490	-12.932	-11.522	-12.852	-12.859
x_{36}	10.495	13.850	7.856	9.535	7.952	9.791	7.856	18.543
x_{37}	-1.051	-0.674	-0.410	0.186	-0.473	0.114	-0.410	2.312
x_{38}	-1.170	-1.070	-1.450	-1.350	-1.456	-1.353	-1.450	-1.709
x_{39}	0.677	0.375	0.940	0.581	0.997	0.594	0.940	0.159
x_{310}	1.091	1.228	1.073	1.188	1.083	1.210	1.073	1.465
x_{311}	-1.528	-1.265	-1.605	-1.395	-1.610	-1.388	-1.605	-1.018
x_{312}	5.792	6.224	4.738	4.883	4.714	4.964	4.738	5.755
x_{44}	-6.508	-6.919	-5.722	-6.092	-5.731	-6.120	-5.722	2.554
x_{45}	-11.924	-11.631	-13.992	-13.738	-13.683	-13.434	-13.992	-2.555
x_{46}	-7.842	-5.402	-15.867	-8.030	-15.138	-7.826	-15.867	-4.048
x_{47}	3.088	-5.311	-10.192	-7.498	-9.571	-7.304	-10.192	-4.348
x_{48}	-0.396	-0.378	-0.359	-0.317	-0.375	-0.333	-0.359	0.479

(续表)

	B3LYP		B3P86		B3PW91		MP2	
	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ
x_{49}	-1.157	-0.866	-1.544	-1.186	-1.591	-1.222	-1.544	-0.506
x_{410}	0.113	0.469	0.407	0.448	0.414	0.391	0.407	1.342
x_{411}	-4.087	-3.951	-3.077	-2.671	-3.090	-2.660	-3.077	-1.665
x_{412}	9.851	8.521	10.954	9.402	10.898	9.368	10.954	10.413
x_{55}	-2.833	-2.309	-2.911	-2.447	-2.874	-2.411	-2.911	-2.167
x_{56}	0.082	0.297	-0.505	-0.384	-0.452	-0.321	-0.505	-0.188
x_{57}	-2.452	-2.303	-2.318	-2.258	-2.318	-2.248	-2.318	-2.063
x_{58}	-4.430	-4.391	-4.093	-4.099	-4.111	-4.107	-4.093	-4.795
x_{59}	-1.142	-0.914	-1.079	-0.956	-1.064	-0.938	-1.079	-1.043
x_{510}	-1.619	-0.925	-2.275	-1.508	-2.181	-1.443	-2.275	-1.783
x_{511}	-1.354	-0.419	-2.191	-0.987	-2.074	-0.950	-2.191	-1.480
x_{512}	-1.614	-1.404	-1.356	-1.311	-1.390	-1.297	-1.356	-1.155
x_{66}	-3.373	-4.388	-2.549	-3.246	-2.613	-3.350	-2.549	-5.540
x_{67}	4.094	1.796	11.963	4.507	11.284	4.277	11.963	1.149
x_{68}	-0.237	-0.376	-0.301	-0.404	-0.314	-0.435	-0.301	-0.422
x_{69}	-0.655	-0.774	-0.829	-0.878	-0.847	-0.979	-0.829	-0.978
x_{610}	1.777	2.140	1.733	1.614	1.687	1.539	1.733	1.419
x_{611}	1.705	1.713	2.024	2.422	1.978	2.443	2.024	1.499
x_{612}	1.893	2.278	2.074	2.422	1.940	2.370	2.074	1.489
x_{77}	-3.783	-1.444	-2.232	-1.338	-2.230	-1.351	-2.232	-1.562
x_{78}	0.913	0.799	0.933	0.859	0.927	0.844	0.933	0.770
x_{79}	0.265	0.323	0.261	0.324	0.260	0.296	0.261	0.249
x_{710}	0.038	0.111	0.397	0.381	0.386	0.366	0.397	0.724
x_{711}	-0.280	-0.195	-0.317	-0.412	-0.353	-0.441	-0.317	-0.253
x_{712}	0.282	0.359	1.035	0.917	1.065	0.349	1.035	0.584
x_{88}	-0.394	-0.253	-0.386	-0.274	-0.406	-0.287	-0.386	-0.177
x_{89}	-2.704	-0.129	-0.567	-0.274	-0.621	-0.337	-0.567	-0.206
x_{810}	0.544	0.576	0.569	0.685	0.545	0.670	0.569	0.356
x_{811}	-0.239	0.064	-0.205	-0.082	-0.255	-0.110	-0.205	-0.243
x_{812}	-0.569	-0.294	-0.534	-0.252	-0.610	-0.290	-0.534	-0.598
x_{99}	0.441	-0.070	-0.210	-0.132	-0.223	-0.171	-0.210	-0.107
x_{910}	-0.178	0.042	-0.163	0.112	-0.236	0.058	-0.163	-0.082
x_{911}	-0.397	0.032	-0.302	-0.005	-0.389	-0.046	-0.302	-0.250
x_{912}	0.543	0.934	0.600	-4.032	0.481	-4.546	0.600	0.012
x_{1010}	0.327	0.173	0.545	0.451	0.494	0.438	0.545	0.252
x_{1011}	-0.983	-1.120	-0.937	-1.536	-0.958	-1.590	-0.937	-0.690
x_{1012}	-0.466	0.434	-0.609	0.464	-0.780	0.436	-0.609	0.184
x_{1111}	0.884	0.510	1.277	0.768	1.253	0.754	1.277	0.243
x_{1112}	1.259	1.550	1.490	1.652	1.432	1.693	1.490	0.769
x_{1212}	-0.351	0.086	-0.333	1.503	-0.391	1.607	-0.333	-0.166

3.5 振转相互作用常数

表 5 列出了 OCN_4 分子的振转相互作用常数 α_i^X ($X=A, B, C; i=1\sim 12$), 目前为止, 实验和理论上还没有 OCN_4 分子振转相互作用常数的有关报道. 在本文的工作中我们使用 B3LYP、B3P86、B3PW91 和 MP2 方法分别结合 DZ 和 TZ 基组首次在理论上研究了该分子的振转相互作用常数. 从

表中我们可以看出, 在 DZ 基组下 DFT 的三种方法和 MP2 方法得到的结果非常接近, 而 MP2 方法结合 TZ 基组得到的理论结果与 DFT 的结果有一定差距, 这还需要进一步地研究. 总的来说, 基组对结果的影响占主要因素. 在一定的误差范围内, 我们认为密度泛函方法得到的计算结果更好.

表 5 OCN₄ 分子的振转相互作用常数(cm⁻¹)
Tab. 5 Vibration-rotation interaction constants of OCN₄ (in cm⁻¹)

	B3LYP		B3P86		B3PW91		MP2	
	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ
α_1^A	3021.8	2803.6	3008.9	2792.9	3027.4	2805.5	3008.9	1792.1
α_2^A	3599.1	3331.1	3625.6	3348.6	3636.5	3351.1	3625.6	2385.6
α_3^A	603.2	655.0	554.0	621.3	570.1	632.2	554.0	412.3
α_4^A	1874.3	1745.6	1769.8	1636.8	1786.4	1647.8	1769.8	1338.5
α_5^A	312.6	183.3	262.7	156.5	278.6	161.8	262.7	28.0
α_6^A	-1848.1	-2026.2	-2002.3	-2181.4	-2014.3	-2182.8	-2002.3	-1415.6
α_7^A	-3849.1	-3382.5	-4002.0	-3578.6	-4049.2	-3607.5	-4002.0	-2896.0
α_8^A	-5096.5	-4571.1	-5113.8	-4539.1	-5094.4	-4520.8	-5113.8	-4886.1
α_9^A	-5012.6	-5085.1	-5420.1	-5562.7	-5436.8	-5544.1	-5420.1	-4284.1
α_{10}^A	736.3	1016.8	830.5	1047.9	847.6	1046.0	830.5	883.1
α_{11}^A	910.1	1021.0	995.9	1224.8	1006.3	1244.3	995.9	596.0
α_{12}^A	1151.6	1434.4	1467.3	1859.9	1504.2	1848.9	1467.3	505.0
α_1^B	2.402	2.469	2.360	2.440	2.368	2.447	2.360	1.151
α_2^B	2.637	2.681	2.646	2.690	2.647	2.687	2.646	2.061
α_3^B	0.474	0.487	0.362	0.374	0.385	0.394	0.362	0.084
α_4^B	1.570	1.639	1.434	1.479	1.437	1.483	1.434	1.393
α_5^B	1.650	1.541	1.780	1.733	1.784	1.722	1.780	1.242
α_6^B	-0.743	-0.845	-0.747	-0.842	-0.744	-0.829	-0.747	-0.731
α_7^B	-3.045	-2.748	-3.150	-2.874	-3.160	-2.881	-3.150	-2.185
α_8^B	-10.017	-10.149	-10.159	-10.238	-10.110	-10.190	-10.159	-10.824
α_9^B	-4.536	-4.719	-4.674	-4.885	-4.643	-4.838	-4.674	-4.735
α_{10}^B	0.820	0.934	0.837	0.994	0.841	1.006	0.837	1.022
α_{11}^B	1.050	1.189	1.024	1.122	1.020	1.116	1.024	1.092
α_{12}^B	0.727	0.623	0.706	0.628	0.710	0.607	0.706	0.473
α_1^C	4.083	4.093	3.971	3.990	3.977	3.996	3.971	2.400
α_2^C	4.701	4.673	4.642	4.606	4.633	4.595	4.642	3.662
α_3^C	1.475	1.513	1.306	1.345	1.338	1.370	1.306	0.977
α_4^C	2.717	2.761	2.464	2.477	2.470	2.483	2.464	2.362
α_5^C	2.991	2.843	3.174	3.087	3.175	3.071	3.174	2.504
α_6^C	0.660	0.624	0.640	0.631	0.639	0.637	0.640	0.854
α_7^C	1.906	2.084	1.722	1.860	1.722	1.863	1.722	1.962
α_8^C	-2.550	-2.472	-2.577	-2.494	-2.560	-2.474	-2.577	-2.554
α_9^C	-1.589	-1.615	-1.632	-1.663	-1.619	-1.649	-1.632	-1.706
α_{10}^C	-0.964	-0.958	-0.949	-0.883	-0.941	-0.866	-0.949	-0.863
α_{11}^C	-0.574	-0.555	-0.626	-0.649	-0.619	-0.647	-0.626	-0.459
α_{12}^C	-5.749	-5.901	-5.736	-5.807	-5.671	-5.789	-5.736	-6.850

3.6 离心畸变常数

对称约化下 OCN₄ 分子的平衡态的四次和六次离心畸变常数列在了表 6 中. 据我们所知, 目前为止还没有相关的实验和理论报道, 因此我们的计算结果作为预测值给出. 不同理论水平下计算得到的四次和六次离心畸变常数都有着相同的数量级, 且所有结果彼此之间的差别很小, 我们认为本文用从头算计算的结果是非常可信的, 能够为实验提供可靠的参考数据.

3.7 科里奥利耦合常数

表 7 给出的 OCN₄ 分子的科里奥利耦合常数

是由 B3LYP、B3P86、B3PW91 和 MP2 方法分别结合 DZ 和 TZ 基组计算得到的. 对于 OCN₄ 分子的科里奥利耦合常数目前还没有实验值和理论值被报道. 从表 7 的理论数据可以看出, B3LYP、B3P86、B3PW91 方法计算的数据很相近, 而二阶微扰方法下得到的计算值虽然与整体数据在符号和数量级都一样, 但还是存在一定的差距. 但整体来说我们认为 DFT 方法的理论结果对于 OCN₄ 分子的科里奥利耦合常数给出了合理的预测.

表 6 OCN_4 分子的四次和六次离心畸变常数 (MHz/Hz)Tab. 6 Quartic and sextic centrifugal distortion constants of OCN_4 (in MHz or Hz)

		B3LYP		B3P86		B3PW91		MP2	
		DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ
$D_J \times 10^5$	MHz	5.354	5.666	5.383	5.680	5.349	5.649	5.383	6.007
$D_{JK} \times 10^1$	MHz	1.834	1.782	1.870	1.810	1.865	1.804	1.870	1.806
$D_K \times 10^{-1}$	MHz	2.941	2.536	2.974	2.542	2.982	2.546	2.974	2.501
$d_1 \times 10^5$	MHz	1.092	1.076	1.057	1.030	1.047	1.022	1.057	1.280
$d_2 \times 10^6$	MHz	-3.948	-4.087	-3.914	-4.026	-3.871	-3.991	-3.914	-4.749
$H_J \times 10^2$	Hz	-6.547	-7.509	-6.707	-7.704	-6.722	-7.686	-6.707	-6.299
$H_{JK} \times 10$	Hz	3.510	3.381	3.595	3.439	3.567	3.415	3.595	3.631
$H_{KJ} \times 10^{-2}$	Hz	3.932	3.374	3.994	3.385	3.979	3.373	3.994	3.590
$H_K \times 10^{-4}$	Hz	4.526	3.433	4.541	3.383	4.550	3.388	4.541	3.607
$h_1 \times 10^5$	Hz	-1.392	-1.457	-1.408	-1.462	-1.388	-1.445	-1.408	-1.725
$h_2 \times 10^6$	Hz	1.857	2.065	1.954	2.167	1.917	2.134	1.954	2.204
$h_3 \times 10^6$	Hz	2.878	2.966	2.853	2.912	2.805	2.873	2.853	3.784

表 7 OCN_4 分子的科里奥利耦合常数 ζ_{ij} (cm^{-1})Tab. 7 Coriolis couplings ζ_{ij} of OCN_4 (in cm^{-1})

	B3LYP		B3P86		B3PW91		MP2	
	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ	DZ	TZ
ζ_{101}	0.6646	-0.6850	-0.6667	-0.6652	-0.6686	-0.6627	-0.6667	-0.3493
ζ_{102}	-0.1140	-0.0943	-0.1290	-0.1617	-0.1264	-0.1673	-0.1290	0.5876
ζ_{103}	-0.0856	-0.0694	-0.0832	-0.0648	-0.0846	-0.0655	-0.0832	-0.0905
ζ_{104}	0.0236	0.0232	0.0308	0.0393	0.0302	0.0400	0.0308	0.0019
ζ_{105}	-0.3618	-0.3651	-0.3481	-0.3703	-0.3487	-0.3741	-0.3481	-0.3169
ζ_{106}	-0.3462	-0.3439	-0.3020	-0.2281	-0.3024	-0.2213	-0.3020	-0.3486
ζ_{107}	0.4510	0.4404	0.4846	0.5046	0.4823	0.5052	0.4846	0.4983
ζ_{108}	-0.2875	-0.2654	-0.2888	-0.2858	-0.2881	-0.2877	-0.2888	-0.2276
ζ_{109}	0.0232	0.0242	0.0163	0.0075	0.0166	0.0065	0.0163	0.0502
ζ_{111}	0.2154	-0.2046	-0.2365	-0.2886	-0.2332	-0.2949	-0.2365	0.4130
ζ_{112}	0.5657	0.5692	0.5718	0.5654	0.5744	0.5652	0.5718	0.3689
ζ_{113}	-0.0406	-0.0329	-0.0497	-0.0500	-0.0495	-0.0509	-0.0497	-0.0281
ζ_{114}	-0.0849	-0.1040	-0.0755	-0.0912	-0.0752	-0.0904	-0.0755	-0.0599
ζ_{115}	0.2364	0.2742	0.2154	0.2173	0.2176	0.2147	0.2154	0.3781
ζ_{116}	-0.6259	-0.6166	-0.6421	-0.6611	-0.6410	-0.6626	-0.6421	-0.6414
ζ_{117}	-0.3326	-0.3194	-0.3021	-0.2339	-0.3008	-0.2276	-0.3021	-0.2625
ζ_{118}	0.2237	0.2277	0.2088	0.1866	0.2089	0.1830	0.2088	0.2335
ζ_{119}	0.1280	0.1142	0.1243	0.1114	0.1239	0.1114	0.1243	0.1054
ζ_{121}	-0.0369	0.0334	0.0417	0.0386	0.0419	0.0392	0.0417	0.0708
ζ_{122}	0.0805	0.0788	0.0776	0.0760	0.0778	0.0762	0.0776	-0.5112
ζ_{123}	-0.4976	-0.5343	-0.4913	-0.5306	-0.4908	-0.5303	-0.4913	0.3800
ζ_{124}	0.3972	0.3801	0.4254	0.4105	0.4268	0.4111	0.4254	0.0501
ζ_{125}	0.0574	0.0596	0.0533	0.0558	0.0530	0.0555	0.0533	0.1726
ζ_{126}	0.1626	0.1431	0.1623	0.1455	0.1630	0.1462	0.1623	0.0383
ζ_{127}	0.0859	0.0858	0.0756	0.0715	0.0752	0.0715	0.0756	0.0111
ζ_{128}	-0.0098	--	-0.0102	--	-0.0097	--	-0.0102	--
ζ_{129}	0.7414	0.7289	0.7314	0.7164	0.7308	0.7162	0.7314	0.7452

4 小 结

我们用从头算的方法:密度泛函理论(B3LYP、B3PW91, B3P86)以及二阶微扰理论(MP2)结合 Dunning 相关一致基组 cc-pVnZ($n = D, T$),在对 OCN₄ 分子的平衡几何结构进行优化的基础上,并在同一理论水平下,计算该分子的光谱常数和非谐振力场,然后将计算的理论与现有的相应实验数据或者理论结果进行比较.通过对数据的分析我们发现用密度泛函理论计算的结果与相关的实验和理论参考数据更接近.另外,我们也对 OCN₄ 分子的六次离心畸变常数、科里奥利耦合常数等其它光谱常数进行了理论预测.

参考文献:

- [1] Korkin A A, Balkova A, Bartlett R J, *et al.* The 28-electron tetra-atomic molecules: N₄, CN₂O, BFN₂, C₂O₂, B₂F₂, CBFO, C₂FN, and BNO₂. Challenges for computational and experimental chemistry [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 5702.
- [2] Korkin A A, Schleyer P V R, Boyd R, *et al.* Theoretical study of metastable N₂CO isomers. New candidates for high energy materials [J]. *J Chem Phys Lett*, 1994, 227: 312.
- [3] Petris G, Cacace F, Cipollini R, *et al.* Experimental detection of theoretically predicted N₂CO [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 462.
- [4] Moss R A, Chu G, Sauers R R. Unprecedented chemistry of an Aryloxychlorodiazirine: generation of a dihalodiazirine and diazirinone [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127, 2408.
- [5] Shaffer C J, Esselman B J, McMahon R J, *et al.* Attempted isolation and characterization of diazirinone (N₂CO) [J]. *J Org Chem*, 2010, 75: 1815.
- [6] Zeng X, Beckers H, Willner H, *et al.* Elusive diazirinone, N₂CO [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1720.
- [7] Zeng X Q, Beckers H, Willner H, *et al.* Fascinating diazirinone; a violet gas [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2012, 21: 3403.
- [8] Perrin A, Zeng X Q, Beckers H, *et al.* The first high-resolution infrared study of diazirinone, N₂CO: analysis of the fermi-coupled ν_1 and $2\nu_5$ bands [J]. *J Mol Spectrosc*, 2011, 269: 30.
- [9] Galbraith J M, Schaefer III H F. The nitrosyl azide potential energy hypersurface: a high-energy-density boom or bust [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 4860.
- [10] Wilson W W, Haiges R, Boatz J A, *et al.* Studies of the reaction behavior of nitril compounds towards azides: evidence for tetranitrogen dioxide, N₄O₂[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 3023.
- [11] Zeng X Q, Beckers H, Willner H. Synthesis and characterization of carbonyl diazide, OC(N₃)₂ [J]. *Inorg Chem*, 2010, 49: 9694.
- [12] Zeng X Q, Beckers H, Willner H. Matrix isolation of two isomers of N₄CO [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 123: 502.