

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.05.020

OCN₂ 分子的光谱常数和非谐力场的从头算研究

王雪君¹, 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, 寿光 262700)

摘要: 基于密度泛函理论中的 B3LYP, B3p86 和 B3pw91 三种方法和二阶微扰(MP2)方法分别结合 Dunning 相关一致基组 cc-pVnZ ($n=D, T$) 和 aug-cc-pwCVDZ 对 OCN₂ 分子进行了理论研究, 在选定的方法和基组的理论水平下计算分子的平衡态结构参数, 然后在此结构基础上在同样的理论水平下计算分子平衡态光谱常数以及非谐力场. 将理论计算的平衡态几何结构、基态转动常数和离心畸变常数等与已有的理论数据和实验数据进行了比较, 通过比较, 发现 B3PW91 和 B3P86 方法计算该分子的光谱常数和力场得到的理论数值比 B3LYP 方法的理论结果要好. 同时对振转相互作用常数, 三阶和四阶力常数、科里奥利耦合常数和部分离心畸变常数进行合理的预测.

关键词: OCN₂; 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)05-1013-08

Ab Initio study of spectroscopic constants and anharmonic force field of OCN₂

WANG Xue-Jun¹, 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 of OCN₂ by using B3LYP, B3p86, B3pw91 and MP2 methods combining with cc-pVnZ ($n=D, T$) and aug-cc-pwCVDZ basis sets. On this base, we obtain the spectroscopic constants and anharmonic force field of OCN₂. Then we compared the results of equilibrium geometry structures, rotational constants, vibration-rotation interaction constants that we obtained from the calculation with the relevant experiment and theoretical data. Comparing them with the experimental data or the other theory results, we can find that the results calculated at B3pw91 and B3p86 are better than B3LYP. We also predict the quartic and sextic centrifugal distortion constants, coriolis constants, third-order and forth-order force constants of OCN₂.

Keywords: OCN₂; Spectroscopic constants; Anharmonic force field

1 引言

羰基二叠氮(OCN₂)是一个高能化合物, 由具有最强的化学键的两个双原子分子氮气和一氧化碳组成的二聚物, 最重要的是, 羰基二叠氮为探究

化学稳定性的极限提供了机会. 在相关的实验研究报告中, 虽然他们声称产生了羰基二叠氮, 但是它并不是作为一个纯净的产物被研究^[1]. OCN₂ 势能面^[2-5]上能量最低的态是羰基二叠氮而不是 CO + N₂, 且其环状结构比三种线性结构 NCNO,

收稿日期: 2016-06-06

基金项目: 山东省自然科学基金青年基金(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

CNNO 和 NCON 具有更好的稳定性. 值得注意的是, 开链式结构的 NCNO 分子在 19 世纪 80 年代就有相关的实验报道和从头算理论研究, 而羰基二叠氮的相关研究在 1990 年之前鲜有报道.

因 OCN_2 具有显著的不稳定特性, 所以关于该分子的早期研究更多的倾向于理论研究而不是实验研究. 1994 年, Korkin 等人在 HF/6-31G*, MP2/6-31+G* 和 B3LYP/6-31+G* 理论水平上计算了 OCN_2 单态和三态的几何结构、能量以及频率^[3]. 1996 年, 同样是他们在 QCISD(T)/6-311+G* 和 MP2/6-31+G*、CCSD(T)/6-311+G(2d) 和 B3LYP/6-311+G* 理论水平上计算了 OCN_2 的单点能, 通过理论计算得到以下结论即具有 C_{2v} 对称型的 OCN_2 三原子环状是最稳定的状态^[2]. 2010 年, Shaffer 等人受到羰基二叠氮的合成相关报道的启发, 试图利用矩阵隔离光谱学的方法和微波转动光谱学方法分别对 OCN_2 分子的凝聚相和气相状态进行研究, 但是他们通过使用 CFOUR 软件包在 CCSD(T)/ANO2 理论水平上对 C=O 伸缩振动频率进行的从头算理论结果为 2046 cm^{-1} , 这与他们的实验数值 2150 cm^{-1} 有一定的差距^[6]. 2011 年, 曾晓庆等人第一次成功制备了羰基二叠氮, 通过傅里叶红外变换光谱仪在反射比模式下得到的羰基二叠氮的红外光谱数据与早期的非谐频率的理论预测高度一致: C=O 伸缩振动的基频预测值为 2046 cm^{-1} , 而他们的实验得到的 Ar 环境下的实验数据为 2034 cm^{-1} ; 同时他们的工作中利用 $1810\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ 的高分辨率红外光谱仪 ν_1 和 $2\nu_5$ 的费米耦合, 第一次在实验上给出了环状 OCN_2 分子的基态转动光谱; 此外, 他们测定并分析了固态分子的红外和拉曼光谱以及气态的紫外可见吸收光谱^[7-9]. 但他们对于其他有些参数并没有给出, 如离心畸变常数、科里奥利耦合常数、以及三次和四次力常数等. 本文采用密度泛函理论中的 B3LYP, B3p86 和 B3pw91 三种方法和二阶微扰(MP2)方法分别结合 Dunning 相关一致基组 cc-pVnZ ($n=D, T$) 和 aug-cc-pwCVDZ 对 OCN_2 分子进行了理论研究, 计算了分子的平衡态结构参数、分子平衡态光谱常数以及非谐力场. 将理论计算的平衡态几何结构、基态转动常数和离心畸变常数等与已有的理论数据和实验数据进行了比较. 通过比较, 发现 B3PW91 和 B3P86 方法计算该分子的光谱常数和力场得到的理论数值比 B3LYP 方法的理论结果要好. 同时对振转相互作

用常数, 三阶和四阶力常数、科里奥利耦合常数和部分离心畸变常数进行合理地预测.

2 计算方法

基于 DFT (B3LYP, B3PW91 和 B3P86 方法) 和 MP2 分别结合三个基组计算了 OCN_2 分子的平衡态结构, 光谱常数和力场. 基组分别为 cc-pVnZ ($n=D, T$) 和 aug-cc-pwCVDZ, 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], 基组 aug-cc-pwCVDZ 将 C, N 和 O 原子原函数从 (19s, 6p, 2d) 收缩为 [5s, 4p, 2d]. 另外, 我们进行的所有理论计算均是在 GAUSSIAN03 程序包进行的.

2.1 平衡态几何结构和转动常数

在表 1 中列出了我们计算的 OCN_2 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. 表 1 中我们给出的理论参考值是 2012 年由曾等人在 CCSD/ANO0 理论水平上计算得到的^[8], 从表格中可以看出我们计算的理论与参考数值非常接近. 将本文计算的 CO 键的键长与理论参考值进行比较, B3LYP/awDZ 和 B3PW91/awDZ 理论水平计算的数值均重现了之前的理论结果 1.190 \AA , 这两种理论水平给出的结果是非常可靠的. 另外 B3P86 计算的结果也非常接近参考值, 该方法结合 DZ, awDZ 和 TZ 计算的结果和参考值的误差分别为 0.17%, 0.25% 和 -0.67%. MP2 方法结合 DZ 和 awDZ 两个基组计算得到的结果与参考值的误差均小于 0.7%. 密度泛函的三种方法计算的 CN 键的键长很好地重现了理论参考值 1.387 \AA , 总的误差均低于 0.8%, MP2 方法结合三个基组计算的理论与参考数据的误差小于 1.3%. 对 NN 键的理论计算, DFT 方法的结果比 MP2 方法更接近之前的理论值, 三种理论方法 B3LYP, B3P86 和 B3PW91 的结果与理论参考值的误差分别为 -0.9%, -1.3% 和 -1.2%. 同样的, 对于 $\angle\text{NCN}$ 键角的计算, DFT 方法计算得到的结果与参考值更为接近, 相对误差均小于 0.44%. 综上所述, B3LYP/awDZ 理论水平上计算得到的 OCN_2 分子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 方法在总体上来说得到的结果更好.

表 1 OCN₂ 分子的平衡几何结构(键长的单位: Å, 键角的单位: 度)

Tab. 1 Molecular geometry structures of OCN₂ (bond length in Å, angle in degree)

参量		R(C-O)	R(C-N)	R(N-N)	∠(NCN)
	DZ	1.191	1.388	1.311	56.37
B3LYP	awDZ	1.19	1.386	1.31	56.4
	TZ	1.184	1.38	1.304	56.39
	DZ	1.188	1.383	1.306	56.37
B3P86	awDZ	1.187	1.382	1.306	56.38
	TZ	1.182	1.376	1.299	56.36
	DZ	1.189	1.383	1.307	56.36
B3PW91	awDZ	1.19	1.384	1.308	56.38
	TZ	1.183	1.377	1.3	56.35
	DZ	1.194	1.402	1.351	57.56
MP2	awDZ	1.199	1.405	1.356	57.67
	TZ	1.188	1.391	1.339	56.52
Theor.	Ref. [8]	1.19	1.387	1.316	56.6

2.2 转动常数

表 2 中列出 B3LYP, B3PW91, B3P86 和 MP2 方法分别结合 DZ, awDZ 和 TZ 基组计算的 OCN₂ 分子的基态 (A_e, B_e, C_e) 和平衡态 (A_0, B_0, C_0) 的转动常数, 以及由 Perrin 等人报道的的相关的实验参考值^[9]. 所有的转动常数在计算时均考虑了 v_1 和 v_3 , 以及 v_2 和 v_3 的科里奥利相互作用. 从表 2 中可以很容易的看出, 本文所有基态转动常数的理论结果与实验值都很接近. DFT 方法计算的基态转动常数 A_0 与实验值的相对误差低于 2.36%. 从表中可以明显看出基态转动常数 B_0 和 C_0 的实验值在 DFT/ TZ 方法下得到了很好的复制, 与实验值的相对误差低于 0.65%. 另外 B3LYP 方法计算的基态转动常数 B_0 和 C_0 与实验值非常接近, 相对误差小于 -2.36%. 据我们所知, 目前还没有关于平衡态转动常数 (A_e, B_e, C_e) 相关实验报道. 将我们的理论计算结果与 Perrin 等人的实验值进行比较, 不难发现, 使用 TZ 基组计算得到的 B_0 和 C_0 更接近实验值, DZ 基组计算的 A_0 更好, 总的来说, 我们的理论结果与参考数据的误差均在合理范围内.

2.3 谐振频率、基频

目前还没有关于 OCN₂ 分子谐频的实验和理

论报道, 从表 3 中可以看出, 采用密度泛函方法关于 OCN₂ 分子的谐频和基频理论计算结果都非常接近, MP2 方法的计算结果与 DFT 结果比较有较大的差距. B3LYP, B3PW91 和 B3P86 方法计算的 OCN₂ 分子的理论结果与理论参考值的相对误差分别在 -3.0%, 4.2% 和 4.1% 范围内. 在 B3LYP/awDZ 理论水平上计算的基频很好地复制了实验参考数据, 使得相对误差在 2.1% 以内. 整体来说, DFT 方法计算的理论结果比 MP2 方法的计算结果与实验值更加接近. 所以我们推断在 DFT/awDZ 理论水平上计算得到的谐频 ω_i 更加可靠.

表 2 OCN₂ 分子的转动常数 (cm^{-1})

Tab. 2 Rotational constants of OCN₂ (in cm^{-1})

方法	基组	A_0	B_0	C_0	A_e	B_e	C_e
	DZ	1.3965	0.2778	0.2313	1.4012	0.2789	0.2326
B3LYP	awDZ	1.3975	0.2782	0.2316	1.4023	0.2793	0.2329
	TZ	1.4119	0.2809	0.2339	1.4167	0.2821	0.2353
	DZ	1.4071	0.2794	0.2328	1.4118	0.2805	0.234
B3P86	awDZ	1.4076	0.2797	0.2329	1.4123	0.2808	0.2342
	TZ	1.4218	0.2823	0.2352	1.4264	0.2835	0.2365
	DZ	1.4057	0.2791	0.2325	1.4103	0.2802	0.2338
B3PW91	awDZ	1.4061	0.2793	0.2339	1.4107	0.2804	0.2339
	TZ	1.4197	0.2819	0.2348	1.4243	0.283	0.2361
	DZ	1.3135	0.2753	0.2272	1.3201	0.2765	0.2286
MP2	awDZ	1.3052	0.2745	0.2264	1.3119	0.2757	0.2278
	TZ	1.3371	0.2793	0.2306	1.3435	0.2805	0.232
Expt.	Ref. [8]	1.387	0.2816	0.2337			

2.4 非谐性常数

我们将 OCN₂ 分子的非谐振修正常数 X_{ij} 列在了表 4 中. 就我们所知, 目前还没有关于 OCN₂ 分子非谐振修正常数的实验或者理论研究被报道. 所有的 DFT 理论结果具有一致的符号和数量级, MP2 方法的计算结果产生的与其比较会发现明显的差异, 这可以解释为方法引起的误差. 此外, 我们可以看出基组效应也是很小的. 从表中我们可以看出当增大基组会对计算结果产生一定的影响, 从 awDZ 增大到 TZ 引起的变化比将基组从 DZ 增大到 awDZ 引起的变化更加明显. 不同的方法对结果的影响比基组的影响较小.

表 3 OCN₂ 分子的基频和谐振频率 (cm⁻¹)Tab. 3 Harmonic frequencies and fundamental vibrational wave numbers of OCN₂ (in cm⁻¹)

	B3LYP			B3P86			B3PW91			MP2			Expt.	Theor.
	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	Ref. [56]	Ref. [56]
ω_1	2073	2041	2059	2105	2075	2090	2102	2071	2085	2078	2019	2066		
ω_2	1424	1416	1414	1453	1446	1443	1452	1444	1441	1234	1208	1241		
ω_3	941	939	942	960	956	959	959	955	958	907	891	912		
ω_4	574	570	583	579	575	587	578	575	586	574	567	578		
ω_5	965	961	966	996	991	996	996	991	995	1034	1019	1030		
ω_6	528	526	538	534	533	543	534	533	543	530	519	535		
ν_1	2082	2060	2074	2126	2108	2120	2125	2108	2117	2507	1727	2094	2044	2046
ν_2	1401	1393	1392	1431	1423	1421	1429	1421	1419	1210	1185	1219		1325
ν_3	921	919	922	940	936	940	939	935	938	887	871	892	902	903
ν_4	571	567	580	576	572	583	576	572	583	570	562	574	564	565
ν_5	934	930	935	966	961	966	966	961	965	1019	1004	1014	932	961
ν_6	522	520	532	529	527	537	529	527	536	523	512	528	528	529

表 4 OCN₂ 分子的非谐振修正常数 X_{ij} (cm⁻¹)Tab. 4 Anharmonic constants X_{ij} of OCN₂ (in cm⁻¹)

	B3LYP			B3P86			B3PW91			MP2		
	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ
X_{11}	-9.805	-9.632	-9.797	-9.527	-9.347	-9.528	-9.416	-9.245	-9.461	-8.0431	-7.939	-8.273
X_{12}	-5.452	-5.650	-5.397	-5.358	-5.485	-5.252	-5.324	-5.459	-5.212	-9.099	-8.512	-7.644
X_{13}	-6.706	-6.495	-6.481	-6.752	-6.536	-6.500	-6.758	-6.550	-6.505	-9.355	-8.481	-8.308
X_{14}	-8.874	-8.881	-9.007	-8.827	-8.827	-8.936	-8.681	-8.689	-8.831	-8.312	-8.152	-8.287
X_{15}	85.94	106.15	99.41	108.72	133.63	126.66	111.29	139.73	128.76	922.36	-520.29	1.304
X_{16}	-8.062	-8.063	-8.190	-8.074	-8.064	-8.184	-7.991	-7.980	-8.113	-7.232	-7.207	-7.559
X_{22}	-7.369	-7.485	-7.160	-7.376	-7.451	-7.114	-7.356	-7.423	-7.063	-11.127	-10.845	-10.246
X_{23}	-7.243	-7.390	-7.148	-6.942	-7.006	-6.752	-6.893	-6.951	-6.666	-10.881	-11.994	-10.656
X_{24}	2.011	2.034	2.176	1.859	1.869	1.979	1.844	1.858	1.963	6.637	7.206	6.197
X_{25}	-7.420	-7.101	-7.397	-6.737	-6.445	-6.722	-6.742	-6.427	-6.710	10.183	10.622	8.396
X_{26}	0.747	0.773	0.955	1.046	1.046	1.230	1.079	1.089	1.246	0.183	0.242	0.482
X_{33}	-1.264	-1.314	-1.363	-1.293	-1.329	-1.372	-1.306	-1.340	-1.377	-1.510	-1.532	-1.488
X_{34}	-8.244	-8.470	-7.542	-9.160	-9.269	-8.400	-9.119	-9.185	-8.315	-5.555	-5.491	-5.748
X_{35}	-9.487	-9.731	-9.691	-9.107	-9.292	-9.250	-9.111	-9.265	-9.220	-5.313	-5.311	-6.041
X_{36}	-2.707	-2.840	-3.070	-2.526	-2.586	-2.735	-2.514	-2.582	-2.713	-3.097	-3.132	-3.109
X_{44}	2.071	2.030	1.653	2.370	2.287	1.938	2.405	2.313	1.951	1.289	-0.416	0.156
X_{45}	-0.429	-0.287	-0.315	-0.415	-0.301	-0.330	-0.432	-0.321	-0.341	-1.307	-1.271	-1.254
X_{46}	1.422	1.186	1.146	1.451	1.237	1.224	1.512	1.293	1.272	0.851	0.623	0.778
X_{55}	-32.41	-37.74	-36.00	-37.85	-44.25	-42.44	-38.44	-45.72	-42.86	-238.44	122.06	-8.344
X_{56}	-0.288	-0.035	-0.450	-0.803	-0.601	-0.951	-0.860	-0.659	-0.984	-1.462	-1.387	-1.403
X_{66}	-0.677	-0.741	-0.882	-0.670	-0.730	-0.854	-0.642	-0.706	-0.836	-0.795	-0.769	-0.850

2.5 振转相互作用常数

表 5 列出了我们计算得到的 OCN₂ 分子的振转相互作用常数, 目前还没有关于 OCN₂ 分子振转相互作用常数的理论或者实验报道. 对比三种 DFT 方法计算得到的理论值发现, 不同的方法之

间产生的差异并不明显, 并且具有相同的符号和数量级. 值得指出的是 MP 方法计算得到的 $\alpha_3^A, \alpha_6^A, \alpha_3^C$ 和 α_6^C 结果与密度泛函方法的结果有很大的差异, 还需要进一步的实验研究进行证明.

表 5 OCN₂ 分子的振转相互作用常数 (MHz)

Tab. 5 Vibration-rotation interaction constants of OCN₂ (in MHz)

	B3LYP			B3P86			B3PW91			MP2		
	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ
α_1^A	0.0014	0.0015	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0015	0.0014	0.0016	0.0017	0.0016
α_2^A	0.0142	0.0143	0.0142	0.0139	0.0140	0.0139	0.0138	0.0139	0.0138	0.0180	0.0181	0.0176
α_3^A	0.0019	0.0020	0.0019	0.0018	0.0019	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0047	0.0050	0.0044
α_4^A	-0.0628	-0.0656	-0.0634	-0.0693	-0.0718	-0.0699	-0.0702	-0.0727	-0.0702	-0.0478	-0.0419	-0.0514
α_5^A	-0.0129	-0.0131	-0.0135	-0.0122	-0.0124	-0.0126	-0.0121	-0.0123	-0.0126	-0.0151	-0.0155	-0.0150
α_6^A	0.0678	0.0706	0.0689	0.0737	0.0763	0.0747	0.0745	0.0772	0.0751	0.0519	0.0460	0.0557
α_1^B	0.0019	0.0019	0.0019	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018
α_2^B	-0.0003	-0.0003	-0.0003	-0.0003	-0.0003	-0.0003	-0.0003	-0.0003	-0.0003	-0.0002	-0.0002	-0.0002
α_3^B	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0002	0.0001	0.0002
α_4^B	-0.0004	-0.0004	-0.0004	-0.0004	-0.0004	-0.0004	-0.0004	-0.0004	-0.0004	-0.0003	-0.0003	-0.0004
α_5^B	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0013	0.0013	0.0013
α_6^B	-0.0005	-0.0005	-0.0004	-0.0005	-0.0005	-0.0005	-0.0005	-0.0005	-0.0005	-0.0004	-0.0004	-0.0004
α_1^C	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0012	0.0013	0.0013
α_2^C	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0003	0.0003	0.0002
α_3^C	0.0032	0.0033	0.0032	0.0022	0.0023	0.0023	0.0022	0.0022	0.0022	0.0009	0.0009	0.0010
α_4^C	-0.0006	-0.0006	-0.0005	-0.0006	-0.0006	-0.0006	-0.0006	-0.0006	-0.0006	-0.0005	-0.0005	-0.0005
α_5^C	-0.0016	-0.0018	-0.0016	-0.0006	-0.0007	-0.0007	-0.0006	-0.0007	-0.0006	0.0006	0.0006	0.0006
α_6^C	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0003	0.0003	0.0003

2.6 离心畸变常数和科里奥利耦合常数

表 6 列出了 B3LYP, B3P86, B3PW91 和 MP2 方法分别结合三个基组 DZ, awDZ 和 TZ 计算的 OCN₂ 分子在平衡态的四次和六次离心畸变常数, 及相关的四次离心畸变常数理论参考值, 另外需要指出的是本文引用的理论参考数据为基态的离心畸变常数. 表 6 中, DFT 和 MP2 方法计算得到的四次离心畸变常均与参考值^[7]有同样的数量级. 只有四次离心畸变常 Δ_{JK} 的计算结果与参考值的相对误差在 7.0% 以内. 在将基态的理论数据与平衡态的结果进行比较时之间的差异是不能被忽视的, 总体的计算结果在误差范围内是可靠的.

表 7 列出了采用 DFT 和 MP2 方法分别结合三个基组计算得到的科里奥利耦合常数的理论数据, 我们只给出了 11 项在数值上大于 0.001 的科里奥利耦合常数. 对于 OCN₂ 分子的科里奥利耦合常数目前还没有相关的实验研究和理论计算. 从表中可以看出, 对密度泛函方法而言不同理论水平计算得到的结果之间符号和数量级都一样, 而且在数值上彼此接近. DFT 和 MP2 计算的得到的 $\zeta_{61}, \zeta_{62}, \zeta_{63}$ 和 ζ_{64} 项符号不一致, ζ_{42} 项的结果在不同的理论水平下有很大的差异, 这需要进一步的研究来证实. 总的来说, 我们给关于 OCN₂ 分子的科里奥利耦合常数作出了很好的预测.

表 6 OCN₂ 分子的平衡态四次和六次离心畸变常数 (Hz)Tab. 6 Quartic and sextic centrifugal distortion constants of OCN₂ (in Hz)

	B3LYP			B3P86			B3PW91			MP2			Theor
	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	Ref. [56]
10 ³ Δ _J	2.019	2.041	2.082	1.986	2.007	2.048	1.984	2.004	2.045	2.053	2.104	2.133	2.7612
Δ _K	0.127	0.128	0.135	0.124	0.125	0.131	0.124	0.125	0.131	0.154	0.157	0.159	0
ceΔ _{JK}	0.047	0.048	0.048	0.046	0.047	0.047	0.046	0.047	0.047	0.046	0.047	0.047	0.0440
10 ³ δ _J	0.365	0.368	0.376	0.357	0.361	0.367	0.357	0.360	0.367	0.378	0.388	0.390	0.6792
δ _K	0.029	0.030	0.030	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.028	0.029	0.029	0.0906
10 ³ Φ _J	0.373	0.385	0.393	0.370	0.384	0.394	0.369	0.383	0.393	0.417	0.448	0.447	
Φ _K	0.124	0.127	0.119	0.126	0.129	0.124	0.125	0.128	0.123	0.104	0.112	0.109	
Φ _{JK}	0.222	0.248	0.281	0.159	0.174	0.202	0.155	0.172	0.199	0.328	0.366	0.340	
Φ _{KJ}	-0.234	-0.273	-0.244	-0.155	-0.177	-0.148	-0.147	-0.169	-0.140	-0.841	-0.929	-0.732	
10 ³ φ _J	0.188	0.192	0.195	0.182	0.186	0.190	0.181	0.186	0.189	0.225	0.240	0.234	
φ _K	3.432	3.534	3.494	3.286	3.361	3.348	3.263	3.33	3.325	3.209	3.417	3.344	
10 ¹ φ _{JK}	0.635	0.649	0.610	0.645	0.659	0.633	0.641	0.654	0.629	0.555	0.599	0.579	

表 7 OCN₂ 分子的科里奥利耦合常数 ζ_{ij} (cm⁻¹)Tab. 7 Coriolis couplings ζ_{ij} of OCN₂ (in cm⁻¹)

	B3LYP			B3P86			B3PW91			MP2		
	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ
ζ ₅₁	0.6253	0.6269	0.6344	0.6164	0.6168	0.6223	0.6157	0.6164	0.6222	0.7072	0.7062	0.7019
ζ ₅₂	-0.5518	-0.5518	-0.5397	-0.5650	-0.5664	-0.5565	-0.5662	-0.5675	-0.5574	-0.4074	-0.4047	-0.4186
ζ ₅₃	0.5518	0.5500	0.5534	0.5485	0.5466	0.5505	0.5481	0.5459	0.5497	0.5779	0.5810	0.5763
ζ ₆₁	0.7744	0.7736	0.7662	0.7822	0.7822	0.7767	0.7828	0.7825	0.7768	-0.6934	-0.6948	-0.6987
ζ ₆₂	0.5258	0.5247	0.5340	0.5198	0.5187	0.5266	0.5196	0.5186	0.5269	-0.5593	-0.5538	-0.5621
ζ ₆₃	-0.3518	-0.3553	-0.3576	-0.3436	-0.3451	-0.3457	-0.3426	-0.3445	-0.3449	0.4543	0.4588	0.4426
ζ ₄₁	-0.9807	-0.9803	-0.9801	-0.9811	-0.9807	-0.9806	-0.9811	-0.9808	-0.9807	-0.9823	-0.9823	-0.9820
ζ ₄₂	0.0684	0.0739	0.0633	0.0738	0.0787	0.0687	0.0738	0.0789	0.0686	-0.0125	-0.0107	-0.0093
ζ ₄₃	-0.1831	-0.1834	-0.1883	-0.1791	-0.1792	-0.1838	-0.1786	-0.1786	-0.1834	-0.1868	-0.1872	-0.1886
ζ ₅₄	-0.7520	-0.7562	-0.7601	-0.7446	-0.7473	-0.7496	-0.7437	-0.7469	-0.7491	-0.7975	-0.7981	-0.7941
ζ ₆₄	-0.6591	-0.6543	-0.6498	-0.6675	-0.6644	-0.6619	-0.6685	-0.6645	-0.6621	0.6033	0.6025	0.6078

2.7 三次和四次力常数

表 8 和表 9 给出了我们利用 DFT 和 MP2 方法计算的得到的三阶和四阶力常数的理论值. 从表 8 可以看出, 与使用不同的基组对计算结果产生的影响相比方法的影响比较明显. 在对三阶力常数的理论结果进行分析的过程中会发现, DFT 方

法的结算结果与 MP2 方法的计算结果之间的差距是不能被忽视的, 这也需要进一步的理论和实验研究. 从表 9 给出的四阶力常数的理论结果来看, 密度泛函的三种方法 (B3LYP, B3PW91, B3P86) 和 MP2 方法的计算结果彼此很接近, 可以推断我们给出了可靠地四阶力常数.

表 8 OCN_2 分子的三阶力常数 (cm^{-1})
Tab. 8 Cubic force constants of OCN_2 (in cm^{-1})

	B3LYP			B3P86			B3PW91			MP2		
	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ
F ₁₁₁	384.38	381.71	397.65	375.91	374.04	389.54	375.38	373.06	389.15	388.56	385.44	397.69
F ₂₁₁	-194.66	-197.21	-192.85	-193.38	-194.65	-190.59	-192.74	-194.08	-189.67	-185.30	-188.31	-181.81
F ₂₂₁	-35.52	-35.12	-34.46	-35.27	-34.68	-33.97	-35.15	-34.55	-33.79	-55.92	-55.14	-51.06
F ₂₂₂	-459.07	-458.55	-451.99	-463.08	-462.09	-455.71	-462.38	-461.30	-454.79	-466.17	-456.19	-457.04
F ₃₁₁	-258.23	-256.38	-252.95	-262.31	-260.29	-257.25	-262.38	-260.40	-257.27	-225.17	-220.35	-226.41
F ₃₂₁	-12.06	-9.50	-12.31	-10.06	-7.76	-10.30	-10.03	-7.62	-10.28	-38.21	-36.90	-36.34
F ₃₂₂	113.73	115.25	113.23	112.37	113.25	111.30	111.71	112.57	110.49	132.43	132.56	127.51
F ₃₃₁	-30.67	-31.02	-31.25	-30.34	-30.48	-30.71	-30.14	-30.17	-30.42	-12.09	-11.72	-13.37
F ₃₃₂	-119.67	-120.11	-119.79	-116.60	-116.19	-115.53	-115.90	-115.40	-114.58	-165.07	-166.94	-157.91
F ₃₃₃	-105.36	-104.34	-105.54	-108.36	-107.56	-108.76	-108.68	-107.85	-109.12	-47.25	-41.53	-56.01
F ₄₄₁	-94.08	-91.59	-93.54	-94.12	-91.53	-93.64	-93.85	-90.95	-93.15	-108.80	-103.64	-106.88
F ₄₄₂	72.19	73.34	71.51	72.60	73.25	71.83	72.22	72.78	71.27	68.99	68.17	67.38
F ₄₄₃	95.25	95.02	91.77	99.75	99.14	96.56	99.54	98.79	96.17	81.31	79.89	82.19
F ₅₅₁	-319.56	-322.04	-320.89	-317.46	-318.76	-317.82	-316.68	-317.81	-316.68	-277.53	-279.62	-284.07
F ₅₅₂	-81.06	-78.03	-85.01	-77.04	-73.79	-80.37	-76.85	-73.40	-79.93	-33.93	-32.03	-41.75
F ₅₅₃	-203.94	-204.26	-202.85	-204.10	-204.25	-203.09	-203.60	-203.45	-202.32	-215.04	-216.09	-212.70
F ₆₅₁	-23.60	-18.58	-19.20	-26.14	-22.69	-24.03	-26.50	-22.73	-24.23	-9.65	-12.11	-6.47
F ₆₅₂	29.67	29.43	31.14	27.37	26.79	27.94	27.14	26.58	27.70	-59.29	-57.51	-55.90
F ₆₅₃	60.54	63.73	63.80	59.07	61.15	60.77	58.53	60.66	60.24	-68.99	-69.51	-68.80
F ₆₆₁	-80.57	-75.77	-77.89	-80.81	-76.23	-78.62	-80.57	-75.80	-78.30	-91.53	-87.72	-89.48
F ₆₆₂	106.86	106.18	102.86	109.34	108.51	106.09	109.13	108.21	105.78	64.42	63.85	66.06
F ₆₆₃	-16.06	-16.10	-20.49	-11.24	-10.53	-14.12	-11.03	-10.53	-14.01	-34.12	-33.37	-33.02

表 9 OCN_2 分子的四阶力常数 (cm^{-1})
Tab. 9 Quadratic force constants of OCN_2 (in cm^{-1})

	B3LYP			B3P86			B3PW91			MP2		
	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ	DZ	awDZ	TZ
F ₁₁₁₁	149.42	152.17	152.43	146.91	149.34	149.62	148.43	150.65	150.55	154.30	157.59	155.44
F ₂₁₁₁	-19.62	-20.67	-20.15	-19.45	-20.39	-19.87	-19.85	-20.77	-20.07	-15.91	-16.86	-15.97
F ₂₂₁₁	14.73	15.11	14.40	14.34	14.56	13.89	14.34	14.57	13.84	15.67	16.41	14.97
F ₂₂₂₁	12.90	13.53	12.53	12.93	13.42	12.58	12.83	13.36	12.509	7.75	8.42	7.85
F ₂₂₂₂	155.07	154.82	152.19	153.12	152.67	150.68	152.65	152.30	150.60	150.50	149.50	149.17
F ₃₁₁₁	-28.82	-28.91	-29.10	-29.12	-29.42	-29.51	-30.02	-30.27	-30.13	-35.75	-36.52	-35.95
F ₃₂₁₁	18.87	19.22	18.50	18.93	19.17	18.48	18.99	19.23	18.49	18.85	19.23	18.59
F ₃₂₂₁	-2.85	-3.42	-2.72	-3.26	-3.75	-3.13	-3.28	-3.81	-3.15	3.48	3.29	2.88
F ₃₂₂₂	-49.98	-50.22	-49.70	-47.88	-47.78	-47.35	-47.52	-47.43	-47.06	-63.62	-64.46	-60.95
F ₃₃₁₁	27.62	27.78	26.70	27.75	27.87	26.94	27.80	27.92	27.00	21.10	21.09	21.60
F ₃₃₂₁	8.87	8.80	8.87	8.54	8.41	8.52	8.39	8.25	8.42	9.38	9.24	9.46
F ₃₃₂₂	20.13	20.07	19.92	18.58	18.28	18.09	18.31	17.99	17.85	37.65	38.87	34.29
F ₃₃₃₁	3.38	3.22	3.34	2.86	2.71	2.91	2.58	2.42	2.72	-2.18	-2.52	-1.64
F ₃₃₃₂	9.39	9.29	9.57	9.62	9.57	9.86	9.65	9.61	9.89	1.02	-0.17	3.24
F ₃₃₃₃	9.55	9.23	8.94	9.30	9.01	8.83	9.13	8.85	8.75	5.56	5.72	5.35
F ₄₄₁₁	-96.53	-96.30	-96.17	-96.58	-96.09	-96.21	-95.83	-95.25	-95.52	-92.81	-91.22	-92.68
F ₄₄₂₁	8.47	9.36	8.70	8.77	9.52	8.94	8.55	9.30	8.74	2.03	2.35	2.43
F ₄₄₂₂	-10.54	-11.07	-10.89	-10.35	-10.75	-10.63	-10.29	-10.68	-10.55	-11.49	-12.40	-11.84
F ₄₄₃₁	7.48	7.25	7.13	7.57	7.37	7.33	7.36	7.18	7.19	9.30	8.70	9.05
F ₄₄₃₂	-10.72	-10.92	-10.54	-10.74	-10.88	-10.57	-10.67	-10.83	-10.49	-12.02	-12.02	-11.85
F ₄₄₃₃	-24.31	-24.76	-24.44	-24.96	-25.26	-25.05	-24.87	-25.13	-24.93	-19.80	-19.82	-20.58

(续表)

F ₄₄₄	65.14	64.03	60.89	67.47	65.69	63.08	67.84	65.88	63.08	60.57	54.32	59.43
F ₅₅₁₁	8.60	8.92	7.28	10.12	10.26	8.93	10.01	10.16	8.81	19.96	20.30	18.08
F ₅₅₂₁	31.57	31.69	32.27	30.16	30.15	30.84	29.90	29.86	30.61	39.01	39.34	38.23
F ₅₅₂₂	-9.08	-9.90	-8.19	-10.07	-10.92	-9.29	-10.23	-11.07	-9.40	37.54	37.54	33.80
F ₅₅₃₁	41.08	41.32	40.88	40.76	40.73	40.36	40.34	40.31	40.00	38.16	37.90	38.44
F ₅₅₃₂	25.01	24.91	25.59	23.87	23.78	24.45	23.70	23.55	24.27	13.60	13.52	15.24
F ₅₅₃₃	30.52	30.34	30.31	30.08	29.79	29.79	29.76	29.43	29.51	31.97	31.77	31.32
F ₅₅₄₄	-19.18	-18.73	-18.14	-19.74	-19.32	-18.85	-19.74	-19.31	-18.79	-19.79	-19.78	-19.70
F ₅₅₅₅	25.41	23.32	21.07	24.77	23.30	21.62	24.93	23.35	22.19	43.69	45.76	43.57
F ₆₅₁₁	-41.28	-41.36	-41.88	-39.69	-39.60	-40.09	-39.13	-39.05	-39.69	40.58	40.27	40.85
F ₆₅₂₂	6.98	7.18	6.31	7.68	7.91	7.14	7.71	7.95	7.16	-1.14	-0.76	-1.45
F ₆₅₃₃	-8.75	-8.67	-9.09	-7.88	-7.71	-7.99	-7.66	-7.54	-7.90	4.99	4.16	5.27
F ₆₅₄₄	12.56	12.84	12.50	12.54	12.70	12.43	12.53	12.65	12.39	-14.98	-14.94	-14.44
F ₆₅₅₅	-39.93	-39.78	-38.88	-38.66	-38.29	-37.33	-38.37	-38.03	-37.07	58.18	57.95	53.59
F ₆₆₁₁	-62.33	-61.39	-61.03	-63.30	-62.53	-62.57	-62.93	-62.03	-62.18	-51.95	-51.91	-53.59
F ₆₆₂₁	9.46	9.69	9.42	9.38	9.50	9.31	9.20	9.32	9.15	7.44	7.64	7.55
F ₆₆₃₁	-39.67	-39.94	-39.25	-39.74	-39.85	-39.21	-39.66	-39.77	-39.13	-33.41	-33.27	-33.26
F ₆₆₃₂	5.93	5.52	4.89	6.19	5.81	5.22	6.01	5.61	5.11	4.28	3.75	3.78
F ₆₆₃₃	10.28	10.51	10.96	9.44	9.48	9.86	9.34	9.41	9.81	13.76	13.88	13.27
F ₆₆₄₄	-14.13	-14.51	-14.16	-14.61	-14.87	-14.52	-14.59	-14.83	-14.41	-14.65	-15.33	-14.36
F ₆₆₅₅	8.25	7.20	6.53	8.66	7.72	7.26	8.87	7.86	7.40	4.88	3.78	4.37
F ₆₆₆₅	6.32	7.38	7.34	4.80	5.41	5.27	4.65	5.30	5.17	16.49	17.31	15.67
F ₆₆₆₆	10.83	10.06	9.79	11.10	10.63	10.39	11.16	10.58	10.40	-11.06	-10.75	-11.02

3 结 论

本文用从头算的方法: B3LYP、B3PW91、B3P86 和 MP2 方法结合 Dunning 相关一致基组 cc-pVnZ ($n = D, T$) 和 aug-cc-pwCVDZ, 在对 OCN₂ 分子的平衡几何结构进行优化的基础上, 用同样的方法和基组计算 OCN₂ 分子的光谱常数和 非谐振力场, 并将计算理论结果与现有的相应实验数据或者理论结果进行比较, 通过比较, 发现用 B3LYP、B3PW91 和 B3P86 计算的结果与相关的实验和理论参考数据更接近。另外, 也对 OCN₂ 分子的其它光谱常数进行了理论预测: 六次离心畸变常数、科里奥利耦合常数和三阶、四阶力常数等。

综上, 在对 OCN₂ 分子的理论研究中, 方法和基组的选择对结果都产生了一定的影响。三种密度泛函理论中的方法结合各基组进行的理论计算得到的结果相互之间非常接近, 并且比 MP2 方法的计算结果与参考数据更接近, 而且在基组的选择上, 增大基组对结果的影响与方法的影响相比并不明显。

参考文献:

- [1] Griess P. Ueber eine neue klasse organischer verbindungen in denen wasserstoff durch stickstoff vertreten ist [J]. Liebig's Ann Chem, 1866, 137: 39.
- [2] Korkin A A, Balkova A, Bartlett R J, *et al.* The

28-electron tetraatomic molecules: N₄, CN₂O, BFN₂, C₂O₂, B₂F₂, CBFO, C₂FN, and BNO₂. Challenges for computational and experimental chemistry [J]. J Phys Chem, 1996, 100: 5702.

- [3] 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.
- [4] Petris G, Cacace F, Cipollini R, *et al.* Experimental detection of theoretically predicted N₂CO [J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 462.
- [5] Moss R A, Chu G, Sauers R R. Unprecedented chemistry of an sryloxychlorodiazirine: generation of a dihalodiazirine and diazirinone [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 2408.
- [6] 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.
- [7] Zeng X, Beckers H, Willner H, *et al.* Elusive diazirinone, N₂CO [J]. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 1720.
- [8] Zeng X Q, Beckers H, Willner H, *et al.* Fascinating diazirinone: a violet gas [J]. Eur J Inorg Chem, 2012, 21: 3403.
- [9] 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.