

# HXeBr 分子的振动频率和离解途径的理论研究

朱 华<sup>1</sup>, 谢代前<sup>2</sup>

(1. 四川大学化学学院, 成都 610064;

2. 南京大学化学化工学院, 理论与计算化学研究所介观化学实验室, 南京 210093)

**摘要** 采用 MP2 和 CCSD(T) 方法对 HXeBr 分子的振动光谱进行了理论研究. 计算结果表明, 经非谐性和基质效应修正后的 H—Xe 伸缩振动、弯曲振动以及 Xe—Br 伸缩振动频率分别为 1492, 509 和 174  $\text{cm}^{-1}$ , 与实验结果吻合得较好. 此外分别采用单参考组态的 CCSD(T) 方法和多参考组态耦合簇(MR-AQCC)方法研究了 HXeBr 分子的稳定性和离解途径. 研究表明, 离解途径  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{Xe} + \text{HBr}$  和  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{H} + \text{Xe} + \text{Br}$  的能垒分别为 1.39 和 0.89 eV, 三体离解途径是 HXeBr 分子的主要离解途径.

**关键词** HXeBr 分子; 振动频率; 离解途径

**中图分类号** O641

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)01-0174-03

近年来, 在低温惰性气体基质中合成了一类新型惰性气体化合物 HRgY (Rg 表示惰性气体原子, Y 代表电负性强的原子或基团)<sup>[1-5]</sup>. 这类分子的电子结构、光谱性质和稳定性已成为理论研究的重要课题之一. 1995 年, Pettersson 等<sup>[1]</sup> 观察到在 Xe 基质中的 HXeBr 分子的红外光谱, 同时在 UMPZ 水平上计算了 HXeBr 的谐性振动频率. Lundell 等<sup>[6]</sup> 用 MP2/CC-VSCF 方法分析了 HXeBr 振动频率的非谐性. 但他们都没有考虑基质效应. 本文采用基质模型研究了惰性气体基质对 HXeBr 的振动频率的影响, 采用高级别的量子化学从头算方法探讨了 HXeBr 的两条离解途径  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{Xe} + \text{HBr}$  和  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{H} + \text{Xe} + \text{Br}$ .

## 1 计算方法

在 MP2 和 CCSD(T) 水平上优化了 HXeBr 和 DXeBr 的平衡构型, 计算了其谐性振动频率. 对于 H(D) 原子, 采用 aug-cc-pVQZ 基组; 对于 Xe 原子, 采用 LaJohn 的平均相对论有效势(AREP)和 18 价电子基组<sup>[7]</sup>; 而对于 Br 原子, 则采用 Hurley 的 AREP 和 17 价电子基组<sup>[8]</sup>. 参考 Bihary<sup>[9]</sup> 提出的双取代构型作为初始构型, 在 MP2 水平上优化了在立方面心(*fcc*) Xe 基质环境下的 HXeBr 的几何构型, 其中取 18 个 Xe 原子组成基质环境.

用单参考组态 CCSD(T) 法优化离解反应  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{Xe} + \text{HBr}$  的过渡态构型, 对过渡态进行了内禀反应坐标(IRC)计算以确认过渡态的正确性. 对于三体离解途径  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{H} + \text{Xe} + \text{Br}$ , 采用包含动态电子相关效应的多参考组态 MR-AQCC (Multireference averaged quadratic coupled-cluster) 法. 在 CASSCF 计算中, 活性空间取为 (16e, 9o), 随后的 MR-AQCC 计算采用和 CASSCF 活性空间相同的参考波函数. 确定三体离解途径的过渡态时, 取 H—Xe 键长的变化范围 0.24 ~ 0.32 nm, Xe—Br 键长的变化范围 0.30 ~ 0.36 nm. MR-AQCC 计算采用 Molpro 软件<sup>[10]</sup> 完成, 其余用 Gaussian 03 软件<sup>[11]</sup> 完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 构型和振动频率

表 1 列出了采用 MP2 和 CCSD(T) 方法得到的 HXeBr 和 DXeBr 的平衡构型和谐性振动频率. 从表 1 可以看出, 电子相关能对这类分子的精确描述是很重要的. MP2 水平上得到的键长  $R(\text{H—Xe})$  和

收稿日期: 2006-12-01.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20403011)和教育部高等学校优秀青年教师奖资助.

联系人简介: 朱 华, 女, 博士, 副教授, 主要从事量子化学研究. E-mail: zhuhua.zhu@163.com

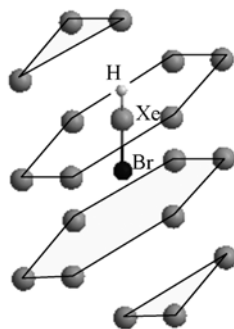
$R(\text{Xe}-\text{Br})$  比 CCSD(T) 水平上得到的短; 另外, 除了  $\text{Xe}-\text{Br}$  伸缩振动, 两种方法下得到的  $\text{H}(\text{D})-\text{Xe}$  伸缩和弯曲振动频率相差较大. 例如, 在 MP2 水平上得到的  $\text{H}-\text{Xe}$  伸缩振动频率是  $1918\text{ cm}^{-1}$ , 而在 CCSD(T) 水平上得到的是  $1643\text{ cm}^{-1}$ , 与实验上观测到的  $1504\text{ cm}^{-1}$ <sup>[1]</sup> 更接近. 总之, 谐性近似过高估计了 HXeBr 和 DXeBr 的振动频率, 在 CCSD(T) 水平上得到的  $\text{H}-\text{Xe}$  伸缩和弯曲振动频率分别比实验值高出了  $139$  和  $37\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{D}-\text{Xe}$  伸缩振动频率比实验值高出了  $66\text{ cm}^{-1}$ . Lundell 等<sup>[6]</sup> 通过非谐性修正使 HXeBr 的  $\text{H}-\text{Xe}$  伸缩、弯曲振动和  $\text{Xe}-\text{Br}$  伸缩振动频率分别降低了  $141$ ,  $21$  和  $2\text{ cm}^{-1}$ .

**Table 1** Calculated bond distances and harmonic vibrational frequencies for the isolated HXeBr and its isotope DXeBr comparison with those obtained in Xe matrix for HXeBr\*

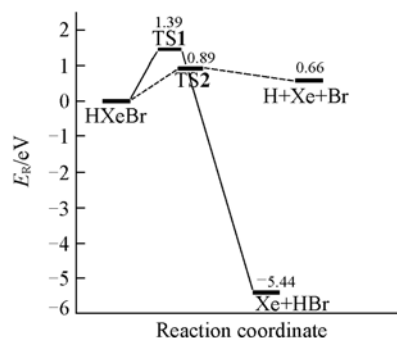
Isotope	Method	$R[\text{H}(\text{D})-\text{Xe}]/\text{nm}$	$R(\text{Xe}-\text{Br})/\text{nm}$	$\bar{\nu}(\text{H}-\text{Xe})/\text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{H}-\text{Xe}-\text{Br})/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}(\text{Xe}-\text{Br})/\text{cm}^{-1}$
HXeBr	MP2	0.1626	0.2910	1918	554	181
	CCSD(T)	0.1660	0.2929	1643	526	177
	MP2 (in matrix)	0.1628	0.2912	1908(-10)	558(+4)	180(-1)
	Final results			1492	509	174
	Expt. <sup>[1]</sup>			1504	489	
DXeBr	MP2	0.1626	0.2910	1357	396	182
	CCSD(T)	0.1660	0.2929	1166	377	177
	Expt. <sup>[1]</sup>			1100		

\* The values in parentheses are the matrix shifts.

采用 MP2 方法优化得到的双取代构型下的 HXeBr 的构型见图 1, 相应的构型参数和振动频率也列于表 1 中. 在 Xe 基质环境中,  $\text{H}-\text{Xe}$  伸缩振动频率计算值为  $1908\text{ cm}^{-1}$ , 比孤立的 HXeBr 分子低  $10\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Xe}-\text{Br}$  伸缩振动频率为  $180\text{ cm}^{-1}$ , 比孤立的 HXeBr 分子低  $1\text{ cm}^{-1}$ ; 而弯曲振动频率为  $558\text{ cm}^{-1}$ , 比孤立的 HXeBr 分子高出了  $4\text{ cm}^{-1}$ . 这样, 在 CCSD(T) 水平上得到的 HXeBr 的  $\text{H}-\text{Xe}$  伸缩、弯曲和  $\text{Xe}-\text{Br}$  伸缩谐性振动频率 ( $1643$ ,  $526$  和  $177\text{ cm}^{-1}$ ), 经过非谐性修正 ( $-141$ ,  $-21$  和  $-2\text{ cm}^{-1}$ ) 和基质效应修正 ( $-10$ ,  $+4$  和  $-1\text{ cm}^{-1}$ ), 最终计算结果为  $1492$ ,  $509$  和  $174\text{ cm}^{-1}$ , 与实验观测值<sup>[1]</sup> 吻合.



**Fig. 1** The Structure of HXeBr in the Xe matrix



**Fig. 2** Schematic relative energy profile of the decomposition pathways for HXeBr

## 2.2 离解途径

分别采用 CCSD(T) 和 MR-AQCC 方法获得 HXeBr 的两条离解途径  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{Xe} + \text{HBr}$  和  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{H} + \text{Xe} + \text{Br}$  的能量参数见图 2. 计算结果表明, 离解途径  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{Xe} + \text{HBr}$  的过渡态 TS1 位于  $R(\text{H}-\text{Xe}) = 0.1530\text{ nm}$ ,  $R(\text{Xe}-\text{Br}) = 0.3241\text{ nm}$  和  $\theta(\text{H}-\text{Xe}-\text{Br}) = 100.71^\circ$  处,  $\text{H}-\text{Xe}$  键长比平衡构型的短, 而  $\text{Xe}-\text{Br}$  键长比平衡构型的长. 该过渡态构型与我们以前研究的 HXeCl 和 HXeF<sup>[12]</sup> 的过渡态构型较接近, HXeCl 和 HXeF 的过渡态 TS1 的  $R(\text{H}-\text{Xe})$  分别为  $0.1543$  和  $0.1587\text{ nm}$ ,  $\theta(\text{HXeBr})$  分别为  $102.9^\circ$  和  $98.3^\circ$ . 离解途径  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{Xe} + \text{HBr}$  的能垒是  $1.39\text{ eV}$ , 相对应的离解能是  $-5.44\text{ eV}$ . 离解途径  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{H} + \text{Xe} + \text{Br}$  的过渡态 TS2 位于  $R(\text{H}-\text{Xe}) = 0.2754\text{ nm}$  和  $R(\text{Xe}-\text{Br}) = 0.3301\text{ nm}$  处, 计算出的能垒为  $0.89\text{ eV}$ , 相对应的离解能为  $0.66\text{ eV}$ , 这说明从原子碎片  $\text{H} + \text{Xe} + \text{Br}$  形成 HXeBr 分子只有  $0.23\text{ eV}$  的能垒高度, 这和实验上能在低温条件下观测到该分子是一致的. 从图 2 可以看出, HXeBr 的 TS1 的能垒比 TS2 的高, 因此三体离解途径是 HXeBr 的主要离解途径. 通过将 HXeBr 的计算

结果与我们以前研究得到的 HXeCl 和 HXeF 的结果<sup>[12]</sup> 相比发现, HXeBr 的 TS1 和 TS2 的能垒均比 HXeCl 和 HXeF 的相应的过渡态的能垒低, 而 HXeCl 的又比 HXeF 的低, 因此, 这三个分子的热力学稳定性顺序是 HXeBr < HXeCl < HXeF, 这是因为 F 的电负性最大, 而 Br 的电负性最小.

### 3 结 论

本文采用 MP2 和 CCSD(T) 方法及基质模型对 HXeBr 分子的振动光谱进行了理论研究. 计算确定的振动频率与实验结果吻合. 同时分别采用单参考组态的 CCSD(T) 方法和多参考组态耦合簇(MR-AQCC)方法研究了 HXeBr 分子的稳定性和离解途径( $\text{HXeBr} \rightarrow \text{Xe} + \text{HBr}$  和  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{H} + \text{Xe} + \text{Br}$ ), 获得了相应的过渡态 TS1 和 TS2. 该工作有助于进一步研究温度对 HXeBr 分子的结构、振动光谱和动力学行为的影响.

### 参 考 文 献

- [1] Pettersson M., Lundell J., Räsänen M. J. Chem. Phys. [J], 1995, **102**: 6423—6431
- [2] Pettersson M., Lundell J., Räsänen M. J. Chem. Phys. [J], 1995, **103**: 205—210
- [3] Pettersson M., Khriachtchev L., Lundell J., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1999, **121**: 11904—11905
- [4] Lundell J., Khriachtchev L., Pettersson M., *et al.* Low Temp. Phys. [J], 2000, **26**: 680—690
- [5] Khriachtchev L., Pettersson M., Runeberg N., *et al.* Nature [J], 2000, **406**: 874—876
- [6] Lundell J., Chaban G. M., Gerber R. B. J. Phys. Chem. A [J], 2000, **104**: 7944—7949
- [7] LaJohn L. A., Christiansen P. A., Ross R. B., *et al.* J. Chem. Phys. [J], 1987, **87**: 2812—2824
- [8] Hurley M. M., Pacios L. F., Christiansen P. A., *et al.* J. Chem. Phys. [J], 1986, **84**: 6840—6853
- [9] Bihary Z., Chaban G. M., Gerber R. B. J. Chem. Phys. [J], 2002, **116**: 5521—5529
- [10] Werner H. J., Knowles P. J., Amos R. D., *et al.* A Package of *ab initio* Programs, Molpro, Version 2000.1 [CP], Cardiff: University College Cardiff Consultants Limited, 2000
- [11] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., *et al.* Gaussian 03, Revision A.1 [CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
- [12] HUANG Zheng-Guo(黄正国), XIE Dai-Qian(谢代前), ZHU Hua(朱华). Sci. China, Ser. B(中国科学, B 辑) [J], 2006, **36**: 273—276

## Theoretical Studies on Vibrational Frequencies and Decomposition Channels of HXeBr

ZHU Hua<sup>1\*</sup>, XIE Dai-Qian<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. Laboratory of Mesoscopic Chemistry, Institute of Theoretical and Computational Chemistry,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract** *Ab initio* calculations at the MP2 and CCSD(T) levels of theory were performed to analyze the equilibrium structure and vibrational spectra of HXeBr compound. The calculated vibrational frequencies, corrected for anharmonicity and matrix effects, are  $1492 \text{ cm}^{-1}$  (H—Xe stretching),  $509 \text{ cm}^{-1}$  (bending) and  $174 \text{ cm}^{-1}$  (Xe—Br stretching). These are in good agreement with the observed values. The energetic stabilities and decomposition channels ( $\text{HXeBr} \rightarrow \text{Xe} + \text{HBr}$  and  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{H} + \text{Xe} + \text{Br}$ ) are calculated *via* single-configurational CCSD(T) and multireference averaged quadratic coupled-cluster(MR-AQCC) methods, respectively. The calculation results indicate that the energy barrier for  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{Xe} + \text{HBr}$  and  $\text{HXeBr} \rightarrow \text{H} + \text{Xe} + \text{Br}$  is 1.39 and 0.89 eV, respectively. The three-body decomposition channel is found to be the dominate decomposition channel for HXeBr.

**Keywords** Compound HXeBr; Vibrational frequency; Decomposition Channel

(Ed.: Y, I)