

He₂F⁻ 体系的分子间相互作用势能面

孙晓颖, 王 钦, 李志儒, 吴 迪, 孙家锺, 唐敖庆
(吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130023)

摘要 使用高水平的从头算 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 方法, 经过 Counterpoise 校正, 计算了 He₂F⁻ 体系的分子间相互作用势能面. 在 He₂F⁻ 体系的相互作用势能面的最小值处, 发现了一个等腰三角形的稳定结构. 在这个结构中, He...F⁻ 距离是 0.334 nm, He...He 的距离是 0.295 nm, ∠HeF⁻He 为 52.5°. 计算了此稳定结构的频率、相互作用能、二体相互作用能和三体相互作用能. 在 CCSD(T)/d-aug-cc-pVTZ 水平下, 相互作用能为 -1.727 kJ/mol.

关键词 相互作用势能面; 从头算方法; 三体相互作用能; He₂F⁻

中图分类号 O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)05-0960-04

弱束缚阴离子体系在气相和凝聚相界面研究中具有独特的地位并扮演着重要的角色^[1]. 在实验和理论方面, 对于弱相互作用的理解已经取得了很大的进展^[2,3]. 对于一些弱束缚的阴离子体系如 NeF⁻, HeF⁻^[4], Ar_nCl⁻^[5], Ar_nBr⁻, ArI⁻^[6], Xe_nI⁻^[7] 和 ArO⁻^[8] 已经进行过许多研究. 更相关的研究, 如 Ar₂Cl⁻^[9] 和 Ar₂O⁻^[10] 等已有报道, 其中 Ar₂O⁻ 的稳定结构是线性的^[10].

本文研究了弱束缚阴离子 He₂F⁻ 体系的相互作用势能面, 在势能面最小值处的结构、频率、相互作用能和多体相互作用能. 与 Ar₂O⁻ 的线性稳定结构不同, 这个 He₂F⁻ 体系的稳定几何结构是等腰三角形的. 由于相关体系 Ar₂Cl⁻ 中, 多体相互作用是重要的^[9], 因此本文也讨论了多体相互作用问题.

1 计算方法

使用高水平从头算方法^[11] 提供分子间相互作用合理的描述, 这种方法应当满足一些必要条件: (1) 保持大小一致性^[12]; (2) 充分考虑电子相关; (3) 消除基组重叠误差, 即在相互作用能的计算中, 使用 Boysand 和 Bernardi^[13] 提出的 Counterpoise 方法^[14]; 考虑电子相关效应, 采用 CCSD(T) 方法及 aug-cc-pVXZ (X = D, T) 和 d-aug-cc-pVTZ 基组, 用下面的公式计算相互作用能、二体和三体相互作用能:

$$\Delta E = E(\text{He}_2\text{F}^-) - 2E(\text{He}) - E(\text{F}^-) \quad (1)$$

$$\Delta^2 E(\text{He}\cdots\text{He}) = E(\text{He}\cdots\text{He}) - 2E(\text{He}) \quad (2)$$

$$\Delta^2 E(\text{He}\cdots\text{F}^-) = E(\text{He}\cdots\text{F}^-) - E(\text{He}) - E(\text{F}^-) \quad (3)$$

$$\Delta^3 E(\text{He}_2\text{F}^-) = \Delta E - \Delta^2 E(\text{He}\cdots\text{He}) - 2\Delta^2 E(\text{He}\cdots\text{F}^-) \quad (4)$$

所有计算均使用 Gaussina 98 程序完成.

2 结果与讨论

2.1 相互作用势能面和平衡几何结构

使用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 方法, 计算了线性的 He...F⁻...He 的相互作用势能面, 结果列于表 1. 在势能极小处 (-1.458 kJ/mol, 一阶鞍点), 发现一个对称的线性结构 [R(He...F⁻) = 0.335 nm]. 基于上面的结果, 考虑键角 (He...F⁻...He) 的变化, 在 R₁(He...F⁻) = R₂(F⁻...He) = 0.335 nm

收稿日期: 2006-04-26.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20573043, 20503010)资助.

联系人简介: 李志儒(1943年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事量子化学研究. E-mail: lzz@mail.jlu.edu.cn

Table 1 Interaction energies of linear $\text{He}\cdots\text{F}^- \cdots\text{He}$ at different values of R_1 ($\text{He}\cdots\text{F}^-$) and R_2 ($\text{F}^- \cdots\text{He}$) with CCSD(T) aug-cc-pVTZ level*

R_1	R_2							
	0.290	0.310	0.320	0.330	0.335	0.340	0.350	0.360
0.290	-0.620	-0.942	-1.005	-1.030	-1.032	-1.029	-1.012	-0.958
0.310	-0.942	-1.276	-1.339	-1.363	-1.365	-1.362	-1.345	-1.316
0.320	-1.005	-1.334	-1.404	-1.428	-1.431	-1.428	-1.410	-1.382
0.330	-1.030	-1.363	-1.428	-1.454	-1.456	-1.452	-1.435	-1.407
0.335	-1.032	-1.365	-1.431	-1.456	-1.458	-1.455	-1.437	-1.409
0.340	-1.029	-1.362	-1.428	-1.452	-1.455	-1.452	-1.434	-1.406
0.350	-1.012	-1.345	-1.410	-1.435	-1.437	-1.434	-1.417	-1.388
0.360	-0.958	-1.316	-1.382	-1.407	-1.409	-1.406	-1.388	-1.360

* Distance R in nm and energy in kJ/mol.

处, 有一条沿着键角 ($\text{He}\cdots\text{F}^- \cdots\text{He}$) 变化(从 180° 到 30°) 的势能曲线[图 1(A)]. 发现势能的最低点处于键角 ($\text{He}\cdots\text{F}^- \cdots\text{He}$) 大约 50° . 最后, 得到了非线性的 He_2F^- 体系的势能面数据, 见表 2. 从表 1、表 2 和图 1 中可见, 能量的最小值 (-1.550 kJ/mol) 处于 $\theta(\text{He}\cdots\text{F}^- \cdots\text{He}) = 52.5^\circ$ 和 $R(\text{He}\cdots\text{F}^-) = 0.335$ nm. 这显示了 He_2F^- 有一个等腰三角形的平衡几何结构.

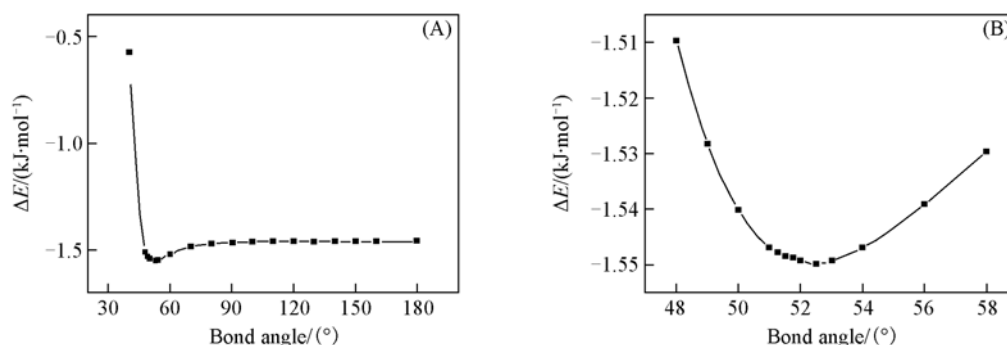


Fig. 1 Angular dependence of interaction energy ΔE at $R(\text{He}\cdots\text{F}^-) = 0.335$ nm at CCSD(T) Bond angle: (A) 30° — 180° ; (B) 48° — 58° .

Table 2 Interaction energies (kJ/mol) of the He_2F^- at different values of distance $R(\text{He}\cdots\text{F}^-)$ and angle $\theta(\text{He}\cdots\text{F}^- \cdots\text{He})$ CCSD(T) with aug-cc-pVTZ level

R/nm	$\theta/(^\circ)$										
	48	49	50	51	51.5	52	52.5	53	54	56	58
0.260	4.431	3.997	3.648	3.370	3.252	3.149	3.0550	2.973	2.836	2.648	2.540
0.280	0.762	0.551	0.385	0.257	0.205	0.159	0.1200	0.085	0.030	-0.040	-0.073
0.290	-0.201	-0.346	-0.457	-0.541	-0.575	-0.604	-0.6290	-0.650	-0.684	-0.722	-0.737
0.300	-0.813	-0.911	-0.984	-1.038	-1.059	-1.077	-1.0929	-1.105	-1.123	-1.142	-1.145
0.320	-1.393	-1.434	-1.462	-1.482	-1.488	-1.494	-1.4980	-1.500	-1.503	-1.502	-1.494
0.330	-1.490	-1.515	-1.531	-1.541	-1.544	-1.546	-1.5480	-1.548	-1.547	-1.541	-1.532
0.335	-1.510	-1.528	-1.540	-1.547	-1.548	-1.549	-1.5500	-1.549	-1.547	-1.539	-1.530
0.340	-1.515	-1.528	-1.536	-1.540	-1.541	-1.541	-1.5400	-1.539	-1.536	-1.528	-1.518
0.345	-1.508	-1.518	-1.523	-1.524	-1.524	-1.523	-1.5220	-1.521	-1.517	-1.508	-1.498
0.350	-1.492	-1.498	-1.500	-1.500	-1.499	-1.499	-1.4970	-1.495	-1.491	-1.482	-1.472
0.360	-1.439	-1.441	-1.440	-1.438	-1.436	-1.434	-1.4310	-1.429	-1.425	-1.416	-1.407
0.380	-1.290	-1.287	-1.283	-1.278	-1.276	-1.274	-1.2710	-1.269	-1.265	-1.256	-1.250
0.400	-1.124	-1.119	-1.114	-1.110	-1.108	-1.105	-1.1040	-1.101	-1.098	-1.091	-1.086
0.450	-0.760	-0.756	-0.752	-0.750	-0.748	-0.747	-0.7460	-0.745	-0.743	-0.739	-0.737
0.500	-0.509	-0.507	-0.505	-0.503	-0.503	-0.502	-0.5010	-0.501	-0.500	-0.498	-0.496
0.550	-0.347	-0.346	-0.345	-0.344	-0.343	-0.343	-0.3420	-0.342	-0.342	-0.340	-0.340
0.600	-0.243	-0.242	-0.241	-0.241	-0.240	-0.240	-0.2400	-0.239	-0.240	-0.239	-0.238
0.650	-0.174	-0.174	-0.173	-0.173	-0.173	-0.173	-0.1730	-0.173	-0.172	-0.172	-0.171
0.700	-0.128	-0.127	-0.127	-0.127	-0.127	-0.127	-0.1270	-0.127	-0.126	-0.127	-0.126

He_2F^- 的线性结构的极小值 (-1.458 kJ/mol) 比最小值 (-1.550 kJ/mol) 高, 这表明 He_2F^- 的稳定结构是三角形结构, 这个线性结构是不稳定的. 为了得到最小值处的准确几何结构, 用表 2 的数据, 做了三次多项式拟合. 确定了精确的三角形稳定结构: $\theta(\text{He}\cdots\text{F}^-\cdots\text{He}) = 52.5^\circ$, $R_1(\text{He}\cdots\text{F}^-) = R_2(\text{F}^-\cdots\text{He}) = 0.334 \text{ nm}$ 和 $R(\text{He}\cdots\text{He}) = 0.295 \text{ nm}$.

在稳定三角形 He_2F^- 结构中, $\text{He}\cdots\text{F}^-$ 距离是 0.334 nm , 比 $\text{He}-\text{F}^-$ 体系中的距离 (0.327 nm)^[4] 稍大. He_2F^- 中的 $\text{He}\cdots\text{He}$ 距离是 0.295 nm , 与 He_2 体系中的距离 (0.296 nm)^[15] 很接近.

表 2 和图 2 表明, 从 48° 到 58° 之间的几个势能面 (随距离变化) 的形状相近. 在短距离部分 $R \leq 0.28 \text{ nm}$, 相互作用是排斥的. 在最小值处, 有最强的相互吸引作用. 当在距离 $R > 0.34 \text{ nm}$ 的部分, 吸引相互作用逐渐变弱. 图 1(B) 表明, 相互作用能具有明显的角度依赖性, 但是在 $51^\circ \sim 53^\circ$ 范围, 出现了一个较平坦的谷底, 而最小值在 $\theta = 52.5^\circ$ 处.

稳定的三角形结构有三种振动模式, 它们的频率分别为 $\nu(A_1) = 29.3 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(A_1) = 50.5 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu(B_2) = 44.4 \text{ cm}^{-1}$.

2.2 多体相互作用

使用 CCSD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = \text{D}, \text{T}$) 和 d-aug-cc-pVTZ 方法, 经 Counterpoise 校正, 得到平衡几何结构的相互作用能以及二体和三体相互作用能. 表 3 表明, 多体的协作效应是重要的. 在稳定的三角形结构中, $\text{He}\cdots\text{F}^-$ 和 $\text{F}^-\cdots\text{He}$ 的二体相互作用大约是总相互作用的 95%. $\text{He}\cdots\text{He}$ 的二体相互作用比 $\text{He}\cdots\text{F}^-$ 和 $\text{F}^-\cdots\text{He}$ 的二体相互作用小一个数量级. 三体相互作用是总相互作用的 0.2% ~ 1%, 并且随着基组的增大而减弱, 这说明三体的影响较小.

由这些结果可知, He_2F^- 体系的结构和能量主要是由二体相互作用决定的. 这与来自于 Ar_2Cl^- ^[9] 与 Ar_2O^- ^[10] 的结论是一致的.

Table 3 Interaction energies, the pair and three-body interaction energies (kJ/mol) of the equilibrium geometry

Method	$\Delta^2 E(\text{He}\cdots\text{He})$	$\Delta^2 E(\text{He}\cdots\text{F}^-)^a$	$\Delta^3 E(\text{He}_2\text{F}^-)$	ΔE
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ	-0.034	-1.114	-0.012	-1.160
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	-0.069	-1.476	-0.005	-1.550
CCSD(T)/d-aug-cc-pVTZ	-0.074	-1.649	-0.004	-1.727

a. The total $\text{He}\cdots\text{F}^-$ pair interaction energy.

2.3 基组效应和电子相关效应

由表 3 可见, 对于 d-aug-cc-pVTZ 基组, 相互作用能值比 aug-cc-pVTZ 基组的相互作用能值大 0.177 kJ/mol , 比 aug-cc-pVDZ 基组的相互作用能值大 0.567 kJ/mol . 二体相互作用能的值也随着基组的增大而增加. 但是三体相互作用能的值却随着基组的增大而减小.

图 3 描述了在 $\theta(\text{He}\cdots\text{F}^-\cdots\text{He}) = 52.5^\circ$ 时, 各种计算方法对应的势能曲线. 由于 HF 方法没有考虑到电子的相关性, 其曲线凹处最浅. 因为 MP2 和 MP4SDQ 方法低估了电子相关作用, 因此其对应的曲线凹处没有 CCSD(T) 的深, CCSD 方法对应的曲线稍低于 CCSD(T) 的曲线, 稍微地高估了电子相关作用. MP3 方法对应的曲线是最深的, 它高估了

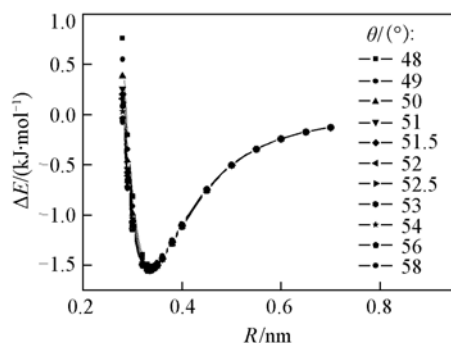


Fig. 2 Total interaction energy curves vs. $R(\text{He}\cdots\text{F}^-)$ at different values of $\theta(\text{He}\cdots\text{F}^-\cdots\text{He})$

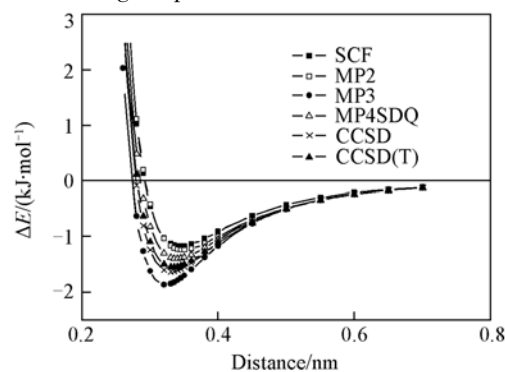


Fig. 3 Potential energy curves for He_2F^- at $\theta(\text{He}\cdots\text{F}^-\cdots\text{He}) = 52.5^\circ$

电子的相关作用.

参 考 文 献

- [1] Asmis K. R. , Taylor T. R. , Xu C. S. , *et al.* . Chem. Phys. [J] , 1998 , **109** : 4389—4395
- [2] van der Waals III. Chem. Rev. [J] , 2000 , **100** : 3861—3862
- [3] van der Waals II. Chem. Rev. [J] , 1994 , **94** : 1721—1722
- [4] Hu C. H. , Thakkar A. J. . J. Chem. Phys. [J] , 1998 , **109** : 3072—3076
- [5] Lenzer T. , Yourshaw I. , Furlanetto M. R. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J] , 2001 , **115** : 3578—3589
- [6] Yourshaw I. , Zhao Y. , Neumark D. M. . J. Chem. Phys. [J] , 1996 , **105** : 351—373
- [7] Lenzer T. , Furlanetto M. R. , Pivonka N. L. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J] , 1999 , **110** : 6714—6731
- [8] Buchachenko A. , Jakowski J. , Chałasiński G. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J] , 2000 , **112** : 5852—5865
- [9] Burcl R. , Cybulski S. M. , Szcześniak M. M. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J] , 1995 , **103** : 299—308
- [10] Jakowski J. , Cybulski S. M. , Chałasiński G. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J] , 2003 , **118** : 2731—2747
- [11] Jeziorski B. , Moszynski R. , Szalewicz K. . Chem. Rev. [J] , 1994 , **94** : 1887—1930
- [12] Bartlett R. J. . Annu. Rev. . Phys. Chem. [J] , 1981 , **32** : 359—401
- [13] Bernardi S. F. , Boysand F. . Mol. Phys. [J] , 1970 , **19** : 553—559
- [14] Davidson E. R. , Chakravorty S. J. . Chem. Phys. Lett. [J] , 1994 , **217** : 48—54
- [15] Tao F. M. , Pan Y. K. . J. Chem. Phys. [J] , 1992 , **97** : 4989—4995

Intermolecular Interaction Potential Surface of the He_2F^- Complex

SUN Xiao-Ying, WANG Qin, LI Zhi-Ru^{*}, WU Di, SUN Chia-Chung, TANG Au-Chin

(State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry
Jilin University, Changchun 130023, P. R. China)

Abstract High level *ab initio* intermolecular interaction potential surfaces of a fluoride anion with two He atoms were obtained *via* CCSD(T) calculations. The computations include full counterpoise and employ large basis sets aug-cc-pVXZ (X = D, T) and d-aug-cc-pVTZ. An isosceles triangular stable structure corresponding to the global potential minimum was found on the He_2F^- interaction potential surface, where the $\text{He}\cdots\text{F}^-$ bond length is 0.334 nm, the $\text{He}\cdots\text{He}$ bond length is 0.295 nm and the bond angle $\text{HeF}^- \text{He}$ is equal to 52.5° . The frequencies, the interaction energy, the pair and the three-body interaction energies were calculated at the global minimum. The interaction energy ΔE is -1.727 kJ/mol at CCSD(T)/d-aug-cc-pVTZ level.

Keywords Interaction potential surface; *Ab initio* calculation; Three-body interaction energy; He_2F^-

(Ed. : D, I)