

# SeH<sub>n</sub>/SeH<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 1 ~ 5) 的结构、 热化学及电子亲合能研究

徐文国, 白王军, 卢士香  
(北京理工大学理学院, 北京 100081)

**摘要** 选用 7 种不同的密度泛函理论(DFT)方法: B3LYP, BLYP, B3LYP, BP86, B3P86, BPW91, B3PW91, 采用全电子的双  $\zeta$  加极化加弥散函数基组(DZP++), 对 SeH<sub>n</sub>/SeH<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 1 ~ 5) 的分子结构、电子亲合能和第一离解能进行了研究. 结果表明, SeH/SeH<sup>-</sup>, SeH<sub>2</sub>/SeH<sub>2</sub><sup>-</sup>, SeH<sub>3</sub>/SeH<sub>3</sub><sup>-</sup>, SeH<sub>4</sub>/SeH<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 SeH<sub>5</sub>/SeH<sub>5</sub><sup>-</sup> 的基态结构分别为 C<sub>∞v</sub>/C<sub>∞v</sub>, C<sub>2v</sub>(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)/C<sub>s</sub>(<sup>2</sup>A'), C<sub>s</sub>(<sup>2</sup>A<sub>1</sub>)/C<sub>2v</sub>(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>), C<sub>2v</sub>(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)/C<sub>4v</sub>(<sup>2</sup>A<sub>1</sub>), C<sub>4v</sub>(<sup>2</sup>A<sub>1</sub>)/C<sub>4v</sub>(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>), 其中, B3P86 和 B3PW91 在预测分子结构方面比较好; 在电子亲合能方面, BLYP 方法预测是最可靠的; BP86 方法预测的谐振频率与实验值接近; B3LYP 能很好的预测第一离解能.

**关键词** 硒氢化合物; 分子结构; 电子亲合能; 密度泛函理论; 双  $\zeta$  加极化加弥散基组

**中图分类号** O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)11-2281-08

近年来的研究发现, 元素硒与人类和动物的生命健康密切相关, 特别是含硒的蛋白质分子中可能有含一个硒氢基(-SeH)的硒代半氨酸, 并且杜明等<sup>[1]</sup>对硒蛋白的性质和活性进行了研究. 对于硒氢化合物体系, 已进行了一些实验和理论研究<sup>[2-10]</sup>, 但对其电子亲合能和热化学性质的研究还比较少. 电子亲合能是原子与分子的基本性质之一, 从实验上对其进行测定比较困难, 因此对电子亲合能进行精确的理论计算是一个具有挑战性的课题.

本文采用密度泛函理论方法, 对硒氢化合物体系 SeH<sub>n</sub>/SeH<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 1 ~ 5) 的结构、热化学性质和电子亲合能, 进行了比较系统的理论研究, 其中(1)对该体系的中性分子和负离子进行几何构型优化, 通过谐振频率计算验证所得到的结构为无虚频的极小点; (2)在优化结构型下计算零点能修正的离解能和电子亲合能; (3)不同方法的计算值与文献值进行比较, 确定哪种理论方法最好; (4)对缺少电子亲合能实验数据的某些分子, 提出可靠的理论预测值; 在某些情况下, 对现有的实验值进行修正.

## 1 理论方法

本文计算选用了如下 7 种不同的密度泛函理论方法: (1) B3LYP 方法, (2) B3LYP 方法, (3) BLYP 方法, (4) BP86 方法, (5) B3P86 方法, (6) BPW91 方法, (7) B3PW91 方法. 计算均采用全电子的双  $\zeta$  加极化基组(DZP)<sup>[11,12]</sup>. 同时, 由于弥散函数在计算负离子体系中的重要作用, 在 DZP 基组上又加了弥散函数, 整个基组被记作 DZP++<sup>[13]</sup>. 本文计算使用的计算程序是 Gaussian 98 程序包<sup>[14]</sup>. 在计算中, 对于闭壳层体系, 则采用自旋限制的 DFT 方法, 而对于开壳层体系, 采用自旋不受限制的 DFT 方法, 并且在计算中提高了构型优化时的收敛判据(OPT = TIGHT), 在计算积分时, 采用 Gaussian 98 程序包中积分格子的缺省值(75, 302).

对所有的 SeH<sub>n</sub>/SeH<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 1 ~ 5) 都采用了上述 7 种 DFT 方法进行了独立的构型优化. 每个驻点的性质由相应的谐振频率计算确定. 同时, 谐振频率计算也给出了相应分子或离子的零点校正能(见表 1), 这些数据可以用来对体系的总能量进行校正, 进而校正电子亲合能.

对整个体系, 本文给出了 3 种形式的电子亲合能, 分别定义如下:

收稿日期: 2007-12-03.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20773014/B030202)和“111”引智项目基金(批准号: B07012)资助.

作者简介: 徐文国, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事量子化学研究. E-mail: xuwg60@bit.edu.cn

绝热电子亲和能:  $E_{A_{ad}} = E(\text{Optimized neutral}) - E(\text{Optimized anion})$ ,

垂直电子亲和能:  $E_{A_{vert}} = E(\text{Optimized neutral}) - E(\text{Anion at optimized neutral geometry})$ ,

负离子的垂直电子解离能:  $VDE = E(\text{Neutral at optimized anion geometry}) - E(\text{Optimized anion})$ .

除了电子亲和能外, 也给出了  $\text{SeH}_n/\text{SeH}_n^-$  ( $n=1\sim 5$ ) 体系的第一解离能, 中性分子的第一解离能由下式确定:



而对于一价负离子, 其第一解离能方程为:



**Table 1** Zero-point vibrational energies (eV) within the harmonic approximation for  $\text{SeH}_n/\text{SeH}_n^-$  ( $n=1\sim 5$ )

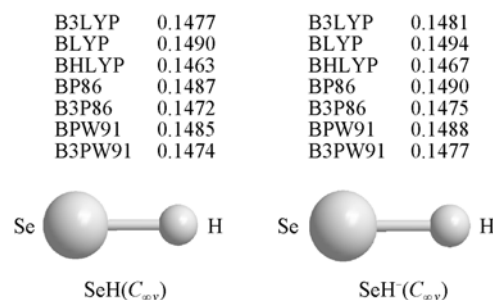
Compound	B3LYP	BLYP	BHLYP	BP86	B3P86	BPW91	B3PW91
SeH	0.149	0.143	0.155	0.145	0.151	0.146	0.151
SeH <sup>-</sup>	0.145	0.140	0.151	0.142	0.148	0.142	0.147
SeH <sub>2</sub>	0.367	0.354	0.382	0.357	0.371	0.359	0.370
SeH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.207	0.197	0.215	0.212	0.217	0.212	0.215
SeH <sub>3</sub>	0.449	0.435	0.454	0.450	0.464	0.450	0.460
SeH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.421	0.404	0.436	0.415	0.434	0.418	0.432
SeH <sub>4</sub>	0.774	0.738	0.816	0.747	0.783	0.751	0.781
SeH <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.565	0.538	0.592	0.556	0.581	0.555	0.577
SeH <sub>5</sub>	0.926	0.876	0.984	0.894	0.945	0.900	0.942
SeH <sub>5</sub> <sup>-</sup>	0.801	0.760	0.846	0.774	0.817	0.778	0.813

## 2 结果与讨论

### 2.1 SeH/SeH<sup>-</sup>

SeH 中性分子和 SeH<sup>-</sup> 负离子的几何构型如图 1 所示. 它们都是直线型. 对于 SeH 分子的 Se—H 键键长, BLYP 方法给出的值最大, 达到 0.1490 nm, 而 BHLYP 方法给出的值最小, 只有 0.1463 nm. 键长大小的顺序如下: BLYP > BP86 > BPW91 > B3LYP > B3PW91 > B3P86 > BHLYP. B3PW91 和 B3LYP 方法计算的键长值与实验值 (0.1475 nm)<sup>[15]</sup> 非常吻合, 其它方法计算的键长值略有偏离. Binning 等<sup>[4,5]</sup> 利用 HF/641 (*d*) 计算 SeH 的键长为 0.1474 nm. Ram 等<sup>[10]</sup> 用傅里叶变换红外光谱给出的 0.1464 nm 相差较大, 与本文的 BHLYP 方法计算的键长值比较接近. Scott 等<sup>[6]</sup> 联合 cc-pVnZ-DK, cc-pVnZ-PP 和 aug-cc-pVnZ 应用 CCSD(T) 计算出  $r(\text{Se—H}) = 0.1472$  nm, 这与本文的 B3P86 和 B3PW91 方法计算的键长值和实验值很接近. 对于 SeH<sup>-</sup> 负离子的 Se—H 键键长, BLYP 方法给出的值最大, 达到 0.1494 nm, 而 BHLYP 方法给出的值最小, 只有 0.1467 nm. 各方法所计算的 Se—H 键长的大小顺序为: BLYP > BP86 > BPW91 > B3LYP > B3PW91 > B3P86 > BHLYP. Ortiz 等<sup>[9]</sup> 应用 EPT 理论预测 SeH<sup>-</sup> 负离子的 Se—H 键键长为 0.1489 nm, 而 Stoneman 等<sup>[16]</sup> 在实验基础上计算的 SeH<sup>-</sup> 负离子的 Se—H 键键长为 0.1481 nm, 这与本文所使用的 B3PW91 和 B3LYP 方法预测的 SeH<sup>-</sup> 负离子的 Se—H 键键长接近. 所有 7 种方法计算的阴离子的键长都比相应算法计算的中性分子键长约长 0.0004 nm, 这是由于 Se 原子上增加了一个负电荷, 使其对 H 原子的排斥力增大而造成的.

SeH 的理论  $E_{A_{ad}}$ ,  $E_{A_{vert}}$  和 VDE 值列于表 2. 不同的 DFT 方法得到的  $E_{A_{ad}}$  值范围在 2.15 ~ 2.88 eV 之间. 用 B3P86 和 BHLYP 方法分别计算出了最大和最小的  $E_{A_{ad}}$ . 与实验值相比 ( $2.21 \pm 0.03$ <sup>[7]</sup> 和  $2.213$ <sup>[16]</sup>), BLYP 和 BHLYP 方法的计算结果与实验值吻合.



**Fig. 1** Optimized geometries of ground states of neutral SeH and anion SeH<sup>-</sup>. Bond lengths is in nm.

**Table 2** Adiabatic, vertical electron affinities and vertical detachment energies (eV) of  $\text{SeH}_n/\text{SeH}_n^-$  ( $n=1-5$ )<sup>\*</sup>

Compound	Method	$E_{\text{A, vet}}$	$E_{\text{A, ad}}$	VDE	Compound	Method	$E_{\text{A, vet}}$	$E_{\text{A, ad}}$	VDE	
SeH	B3LYP	2.36	2.36	2.36	SeH <sub>3</sub>	B3P86	1.19	1.92	2.31	
	BLYP	2.24	2.24	2.24		BPW91	0.67	1.39	1.79	
	BHLYP	2.15	2.15	2.15		B3PW91	0.64	1.37	1.75	
	SeH <sub>2</sub>	BP86	2.95	2.95	2.95	SeH <sub>4</sub>	B3LYP	-0.20	0.48	1.15
		B3P86	2.88	2.88	2.88		BLYP	-0.23	0.45	1.15
		BPW91	2.30	2.30	2.30		BHLYP	-0.47	0.17	0.85
		B3PW91	2.33	2.33	2.33	BP86	-0.06	0.62	1.25	
SeH <sub>3</sub>		B3LYP	-0.88	-0.70	0.94	SeH <sub>5</sub>	B3P86	0.26	0.95	1.58
		BLYP	-0.90	-0.72	0.69		BPW91	-0.22	0.47	1.11
		BHLYP	-1.15	-0.94	1.20		B3PW91	-0.27	0.41	1.05
	BP86	-0.72	-0.57	0.31	B3LYP	1.25	1.59	1.93		
	B3P86	-0.41	-0.24	1.00	BLYP	1.27	1.59	1.89		
	BPW91	-0.87	-0.70	0.25	BHLYP	0.87	1.27	1.64		
	B3PW91	-0.93	-0.75	0.51	BP86	1.38	1.70	2.01		
SeH <sub>3</sub>	B3LYP	0.72	1.44	1.83	B3P86	1.66	2.02	2.36		
	BLYP	0.68	1.38	1.79	BPW91	1.20	1.53	1.85		
	BHLYP	0.45	1.17	1.52	B3PW91	1.11	1.47	1.82		
	BP86	0.83	1.54	1.96						

\* Values are not corrected for ZPVE.

SeH 和 SeH<sup>-</sup> 的理论谐振频率列于表 3. SeH 的振动频率预测在 2313.8 ~ 2503.1 cm<sup>-1</sup> 之间. BHLYP 方法给出了最大值, 而 BLYP 给出了最小值. 采用 B3LYP, BPW91 和 BP86 方法所得到的计算值与实验值(2400 cm<sup>-1</sup>)<sup>[15]</sup> 比较接近.

**Table 3** Harmonic vibrational frequencies (cm<sup>-1</sup>) for  $\text{SeH}_n$  and  $\text{SeH}_n^-$  ( $n=1-5$ )

Compound	Sym.	B3LYP	BLYP	BHLYP	BP86	B3P86	BPW91	B3PW91
SeH	$\Sigma_g$	2404.8	2313.8	2503.1	2343.2	2437.6	2355.4	2431.5
SeH <sup>-</sup>	$\Sigma_g$	2342.8	2250.9	2439.5	2288.0	2382.0	2297.9	2373.8
SeH <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	1069.5	1036.8	1114.3	1032.0	1068.5	1037.1	1068.1
	A <sub>1</sub>	2417.5	2325.8	2518.2	2354.7	2449.7	2366.9	2443.8
	B <sub>2</sub>	2431.1	2340.8	2529.4	2371.1	2464.6	2383.4	2458.8
SeH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	A'	438.3	397.4	465.3	456.3	475.8	466.3	458.9
	A'	504.8	485.4	513.4	629.1	595.9	608.2	581.6
	A'	2390.8	2301.9	2481.5	2338.1	2435.3	2353.1	2427.3
SeH <sub>3</sub>	A''	585.2	614.1	428.7	619.0	622.5	615.0	615.2
	A'	617.8	618.0	609.2	757.9	729.6	730.0	681.3
	A'	836.4	804.3	867.3	820.0	852.5	822.2	847.1
	A''	1107.4	1058.3	1159.9	1075.3	1126.3	1078.6	1119.8
	A'	1657.9	1580.4	1730.0	1624.3	1705.0	1632.7	1696.9
	A'	2430.5	2340.5	2533.1	2363.1	2456.8	2374.9	2452.2
	A'	2430.5	2340.5	2533.1	2363.1	2456.8	2374.9	2452.2
SeH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	B <sub>2</sub>	485.4	534.3	344.5	593.4	554.9	598.9	545.6
	B <sub>2</sub>	731.5	688.6	783.5	703.3	751.4	713.8	750.4
	A <sub>1</sub>	799.3	745.9	861.2	768.9	824.8	778.6	822.7
	B <sub>2</sub>	1011.4	943.2	1097.3	953.9	1026.2	963.1	1024.0
	A <sub>1</sub>	1324.1	1252.0	1403.7	1289.1	1362.4	1293.0	1354.4
	A <sub>1</sub>	2447.2	2359.0	2547.5	2385.5	2474.7	2392.8	2467.8
	A <sub>1</sub>	2447.2	2359.0	2547.5	2385.5	2474.7	2392.8	2467.8
SeH <sub>4</sub>	A <sub>1</sub>	548.3	618.3	432.3	576.6	472.6	559.5	480.8
	A <sub>1</sub>	1008.0	957.1	1063.4	967.5	1019.5	975.1	1017.1
	B <sub>1</sub>	1046.0	958.2	1155.8	989.0	1085.8	1003.0	1080.9
	B <sub>2</sub>	1110.9	1041.7	1191.5	1055.7	1135.4	1068.9	1131.5
	A <sub>2</sub>	1227.4	1128.2	1353.8	1150.5	1260.5	1165.8	1256.2
	B <sub>2</sub>	1302.0	1205.4	1442.7	1251.9	1358.9	1266.9	1351.0
	A <sub>1</sub>	1535.6	1421.4	1674.5	1462.7	1583.1	1477.6	1576.5
	A <sub>1</sub>	2336.3	2269.4	2411.6	2279.6	2344.3	2284.3	2340.7
	B <sub>1</sub>	2369.1	2304.2	2438.8	2314.4	2375.1	2318.4	2371.7

Continued

Compound	Sym.	B3LYP	BLYP	BHLYP	BP86	B3P86	BPW91	B3PW91
SeH <sub>4</sub> <sup>-</sup>	A <sub>1</sub>	410.3	428.3	409.8	394.8	372.4	383.6	371.1
	B <sub>2</sub>	723.4	670.8	766.7	707.1	764.2	718.2	759.6
	E	851.7	801.6	885.1	856.8	892.7	847.5	881.1
	E	851.7	801.6	885.1	856.8	892.7	847.5	881.1
	B <sub>1</sub>	1046.4	1000.1	1104.8	998.4	1042.0	995.6	1038.6
	E	1081.1	1031.6	1128.2	1077.6	1127.0	1081.9	1119.4
	E	1081.1	1031.6	1585.3	1077.6	1127.0	1081.9	1119.4
	B <sub>2</sub>	1507.6	1430.7	1585.3	1472.4	1549.8	1471.7	1536.5
	A <sub>1</sub>	1564.7	1477.3	1657.4	1522.2	1611.2	1530.0	1603.4
	SeH <sub>5</sub>	B <sub>2</sub>	830.9	788.8	869.8	811.4	853.8	816.9
A <sub>1</sub>		854.4	804.4	920.2	816.0	867.9	823.5	866.9
E		894.1	840.8	951.7	874.7	924.8	878.6	920.2
E		894.1	840.8	951.7	874.7	924.8	878.6	920.2
E		1034.9	982.3	1100.9	984.8	1037.2	989.8	1035.6
E		1034.9	982.3	1100.9	984.8	1041.1	992.5	1040.0
B <sub>1</sub>		1038.1	989.8	1103.8	985.6	1041.1	992.5	1040.0
E		1327.2	1234.4	1438.7	1290.3	1386.9	1303.2	1380.3
E		1327.2	1234.4	1438.7	1290.3	1386.9	1303.2	1380.3
A <sub>1</sub>		1659.0	1559.4	1766.5	1592.8	1697.5	1603.3	1690.1
SeH <sub>5</sub> <sup>-</sup>	B <sub>2</sub>	1659.5	1563.7	1745.0	1601.6	1697.7	1610.9	1691.5
	A <sub>1</sub>	2378.6	2311.0	2456.5	2316.8	2386.2	2321.8	2380.8
	E	601.2	594.1	580.4	626.3	637.7	626.1	629.6
	E	601.2	594.1	580.4	626.3	637.7	626.1	629.6
	B <sub>1</sub>	674.5	637.5	734.5	607.8	647.4	601.5	644.0
	B <sub>2</sub>	841.3	781.9	910.6	806.0	866.2	814.7	864.1
	A <sub>1</sub>	865.0	808.6	931.9	826.4	885.7	838.6	885.6
	E	938.5	894.5	987.3	902.4	952.4	911.6	950.3
	E	938.5	894.5	987.3	902.4	952.4	911.6	950.3
	E	1061.1	990.6	1152.7	1017.0	1088.2	1025.5	1084.4
	E	1061.1	990.6	1152.7	1017.0	1088.2	1025.5	1084.4
	A <sub>1</sub>	1394.3	1302.9	1498.8	1337.8	1431.0	1344.4	1423.5
	B <sub>2</sub>	1455.2	1364.0	1556.4	1400.9	1492.5	1404.4	1483.7
	A <sub>1</sub>	2484.8	2404.0	2579.3	2419.8	2500.5	2423.0	2493.1

## 2.2 SeH<sub>2</sub>/SeH<sub>2</sub><sup>-</sup>

SeH<sub>2</sub>的基态具有C<sub>2v</sub>结构,它们的几何构型如图2.对于SeH<sub>2</sub>,理论预言的Se—H键长范围在0.1459~0.1486 nm之间,各计算方法所得键长值大小按BLYP>BP86>BPW91>B3LYP>B3PW91>B3P86>BHLYP的顺序排列,这和SeH的顺序一样.用B3P86, B3PW91和BHLYP方法所得的计算值与实验值(0.1460 nm)<sup>[17]</sup>非常吻合,其它方法计算的键长有些偏离,但计算的键角比实验值(90.6°)分别大0.5°, 0.5°和1.4°;本文所用的7种方法计算的键角范围在90.6°~92.0°之间. Binning等<sup>[4,5]</sup>利用HF/641(d)计算SeH的键长和键角分别为0.1458 nm和92.8°,本文用BHLYP方法计算得到的键长和键角计算值与其非常吻合. SeH<sub>2</sub><sup>-</sup>的基态具有C<sub>s</sub>结构,情况与SeH<sub>2</sub>类似, BLYP方法给出了键长最大值(0.1488 nm), BHLYP方法给出了键长最小值(0.1461 nm).

SeH<sub>2</sub>的理论E<sub>A<sub>ad</sub></sub>, E<sub>A<sub>vert</sub></sub>和VDE列于表2.不同的DFT方法得到的E<sub>A<sub>ad</sub></sub>值在-0.24~-0.94 eV之间. B3P86和BHLYP方法分别给出了E<sub>A<sub>ad</sub></sub>的最大和

	r <sub>12,13</sub>	α <sub>213</sub>		r <sub>12</sub>	r <sub>13</sub>	r <sub>23</sub>
B3LYP	0.1472	91.3	B3LYP	0.1474	0.2066	0.2447
BLYP	0.1486	90.8	BLYP	0.1488	0.2050	0.2470
BHLYP	0.1459	92.0	BHLYP	0.1461	0.2139	0.2475
BP86	0.1482	90.6	BP86	0.1483	0.2875	0.2349
B3P86	0.1468	91.1	B3P86	0.1468	0.2938	0.2344
BPW91	0.1480	90.6	BPW91	0.1480	0.2891	0.2347
B3PW91	0.1469	91.1	B3PW91	0.1469	0.2948	0.2355

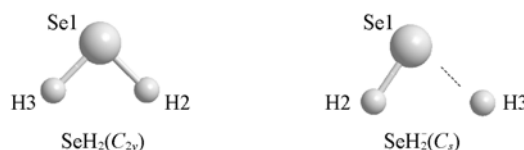


Fig. 2 Optimized geometries of ground states of neutral SeH<sub>2</sub> and anion SeH<sub>2</sub><sup>-</sup>

Bond lengths and bond angles are in nm and degrees, respectively.

最小值.  $\text{SeH}_2^-$  的  $E_{\text{Ad}}$  和  $E_{\text{vert}}$  都是负值, 说明  $\text{SeH}_2^-$  不稳定.

表 3 列出了  $\text{SeH}_2$  和  $\text{SeH}_2^-$  的谐振频率, BHLYP 方法和 BLYP 分别给出其最大值和最小值. 与  $\text{SeH}_2$  谐振频率的实验值 (1034, 2345, 2358  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[18]</sup> 相比, 由 BLYP (1036.8, 2325.8, 2340.8  $\text{cm}^{-1}$ ) 和 BP86 (1032.0, 2354.7, 2371.1  $\text{cm}^{-1}$ ) 方法计算的理论值比较吻合.

### 2.3 $\text{SeH}_3/\text{SeH}_3^-$

$\text{SeH}_3$  和  $\text{SeH}_3^-$  的基态结构分别具有  $C_s$  构型和  $C_{2v}$  构型, 如图 3 所示.  $\text{SeH}_3$  的理论 Se—H 键长  $r_{12,34}$  范围在 0.1625 ~ 0.1666 nm 之间;  $r_{13}$  键长范围在 0.1456 ~ 0.1483 nm 之间. 其中, BLYP 方法和 BHLYP 方法分别给出了该键长的最大值和最小值.

H—Se—H 键角的范围是  $86.6^\circ \sim 87.7^\circ$ , 其中 BHLYP 方法给出的键角值最大, 而 BP86 和 BPW91 方法给出的键角值最小.  $\text{SeH}_3^-$  和  $\text{SeH}_3$  的情况类似.  $\text{SeH}_3^-$  的理论 Se—H 键长  $r_{12,34}$  范围在 0.1791 ~ 0.1847 nm 之间;  $r_{13}$  键长范围在 0.1449 ~ 0.1477 nm 之间. 与中性分子相比, 其 H—Se—H 键角减小了  $3^\circ$  左右, Se—H 键长比中性的  $\text{SeH}_3$  分子的键长长 0.015 nm 左右. 这主要是由于外加的一个电子使得 Se 原子上出现了一孤对电子, 从而增大了对其它成键电子的排斥作用所致, 说明  $\text{SeH}_3^-$  有分解为  $\text{SeH}_2 + \text{H}^-$  的趋势.

$\text{SeH}_3$  的  $E_{\text{Ad}}$ ,  $E_{\text{vert}}$  和 VDE 值均列于表 2 中. 可见, 不同的 DFT 方法得到值的  $E_{\text{Ad}}$  范围在 1.17 ~ 1.92 eV 之间. B3P86 和 BHLYP 方法分别给出了  $E_{\text{Ad}}$  的最大和最小值.

$\text{SeH}_3$  和  $\text{SeH}_3^-$  的理论谐振频率见表 4. 7 种 DFT 计算方法中, BHLYP 方法给出了谐振频率的最大值, 而 BLYP 方法给出了谐振频率的最小值, 各方法给出谐振频率大小的顺序为 BHLYP > B3P86 > B3PW91 > B3LYP > BPW91 > BP86 > BLYP.

Table 4 Dissociation energies (eV) for the neutral  $\text{SeH}_n$  species ( $n=1\sim 5$ )<sup>\*</sup>

Compound	Method	$\text{SeH}_n \rightarrow \text{SeH}_{n-1} + \text{H}$	$\text{SeH}_n^- \rightarrow \text{SeH}_{n-1}^- + \text{H}$	$\text{SeH}_n^- \rightarrow \text{SeH}_{n-1} + \text{H}^-$
SeH	B3LYP	3.41	3.55	4.92
	BLYP	3.40	3.53	4.89
	BHLYP	3.30	3.46	4.83
	BP86	3.53	3.68	5.05
	B3P86	3.52	3.69	5.09
	BPW91	3.53	3.53	5.00
	B3PW91	3.36	3.54	4.99
	Expt.	(310.89 ± 0.96) kJ/mol <sup>[8]</sup>		
	SeH <sub>2</sub>	B3LYP	3.63	0.57
BLYP		3.60	0.64	2.13
BHLYP		3.54	0.44	1.97
BP86		3.75	0.74	2.26
B3P86		3.76	0.64	2.21
BPW91		3.59	0.59	2.24
B3PW91		3.62	0.53	2.17
Expt.		(330.65 ± 0.75) kJ/mol <sup>[8]</sup>		
SeH <sub>3</sub>		B3LYP	0.04	2.18
	BLYP	0.12	2.22	0.75
	BHLYP	-0.11	2.01	0.44
	BP86	0.21	2.32	0.82
	B3P86	0.12	2.28	0.73
	BPW91	0.07	2.16	0.80
	B3PW91	0.01	2.13	0.68

	$r_{12,14}$	$r_{13}$	$\alpha_{213,314}$	$r_{13,14}$	$r_{12}$	$\alpha_{213,314}$
B3LYP	0.1645	0.1470	87.1	0.1819	0.1463	84.5
BLYP	0.1666	0.1486	86.8	0.1847	0.1477	84.8
BHLYP	0.1625	0.1456	87.7	0.1791	0.1449	84.2
BP86	0.1655	0.1480	86.6	0.1832	0.1474	84.5
B3P86	0.1632	0.1466	86.9	0.1803	0.1459	84.2
BPW91	0.1652	0.1478	86.6	0.1829	0.1472	84.3
B3PW91	0.1635	0.1467	87.0	0.1807	0.1461	84.2

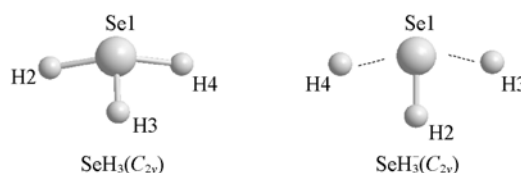


Fig. 3 Optimized geometries of ground states of neutral  $\text{SeH}_3$  and anion  $\text{SeH}_3^-$

Bond lengths and bond angles are in nm and degrees, respectively.

Continued

Compound	Method	$\text{SeH}_n \rightarrow \text{SeH}_{n-1} + \text{H}$	$\text{SeH}_n^- \rightarrow \text{SeH}_{n-1}^- + \text{H}$	$\text{SeH}_n^- \rightarrow \text{SeH}_{n-1} + \text{H}^-$
SeH <sub>4</sub>	B3LYP	1.65	0.69	1.28
	BLYP	1.65	0.72	1.35
	BHLYP	1.55	0.56	1.10
	BP86	1.78	0.86	1.47
	B3P86	1.77	0.80	1.41
	BPW91	1.63	0.71	1.44
	B3PW91	1.64	0.68	1.35
SeH <sub>5</sub>	B3LYP	0.48	1.60	1.23
	BLYP	0.53	1.66	1.37
	BHLYP	0.35	1.44	1.00
	BP86	0.66	1.73	1.42
	B3P86	0.59	1.66	1.30
	BPW91	0.51	1.58	1.38
	B3PW91	0.47	1.53	1.24

\* The values are not corrected with ZPVE.

## 2.4 SeH<sub>4</sub>/SeH<sub>4</sub><sup>-</sup>

图4给出了SeH<sub>4</sub>和SeH<sub>4</sub><sup>-</sup>的优化的几何基态构型。SeH<sub>4</sub>的基态结构具有C<sub>2v</sub>构型。七种DTF方法预测的Se—H键长中，BLYP方法给出了r<sub>12,15</sub>和r<sub>13,14</sub>的最大值(0.1744 nm和0.1486 nm)，而BHLYP方法给出了它们的最小值(0.1655 nm和0.1464 nm)，各种方法给出其值大小的排列顺序为BLYP > BP86 > BPW91 > B3LYP > B3PW91 > B3P86 > BHLYP。Se1—H2键长在0.1655 ~ 0.1744 nm之间，Se1—H3键长范围在0.1464 ~ 0.1484 nm之间。H2—Se1—H3键角的范围为84.6° ~ 84.8°。H3—Se1—H4键角的范围为100.6° ~ 109.7°。但是，SeH<sub>4</sub><sup>-</sup>负离子却呈C<sub>4v</sub>构型，与中性分子相比，其H2—Se1—H3键角增大了约4.4°左右，H3—Se1—H4键角增大了约65°左右，Se1—H3键长比中性的SeH<sub>4</sub>分子的键长长0.020 nm左右。这主要是由于外加的一个电子使得Se原子上出现了一对孤对电子，从而增大了对其它成键电子的排斥作用所致，说明SeH<sub>4</sub><sup>-</sup>有分解为SeH<sub>3</sub><sup>-</sup> + H的趋势。

	r <sub>12,15</sub>	r <sub>13,14</sub>	α <sub>213,214,315,415</sub>	α <sub>314</sub>		r <sub>12,13,14,15</sub>	α <sub>213,214,315,415</sub>	α <sub>314,215</sub>
B3LYP	0.1702	0.1475	84.7	104.2	B3LYP	0.1660	89.0	165.2
BLYP	0.1744	0.1486	84.8	100.6	BLYP	0.1684	88.9	163.9
BHLYP	0.1655	0.1464	84.7	109.7	BHLYP	0.1636	89.2	166.1
BP86	0.1730	0.1484	84.7	101.8	BP86	0.1672	89.0	165.0
B3P86	0.1685	0.1473	84.6	106.3	B3P86	0.1648	89.2	166.7
BPW91	0.1723	0.1483	84.6	102.4	BPW91	0.1670	89.1	165.7
B3PW91	0.1688	0.1474	84.6	106.1	B3PW91	0.1651	89.2	166.7



Fig. 4 Optimized geometries of the ground states of neutral SeH<sub>4</sub> and anion SeH<sub>4</sub><sup>-</sup>

Bond lengths and bond angles are in nm and degrees, respectively.

SeH<sub>4</sub>的E<sub>A<sub>ad</sub></sub>, E<sub>A<sub>vert</sub></sub>和VDE值均列于表2中，其范围分别在0.17 ~ 0.95 eV，-0.47 ~ 0.26 eV，0.85 ~ 1.58 eV之间，B3P86和BHLYP方法分别给出了其最大和最小值。

SeH<sub>4</sub>和SeH<sub>4</sub><sup>-</sup>的理论谐振频率见表3。在7种DFT计算方法中，BHLYP方法给出了最大值，而BLYP方法给出了最小值，各方法计算出来的谐振频率大小的顺序排序为BHLYP > B3P86 > B3PW91 > B3LYP > BPW91 > BP86 > BLYP。

## 2.5 SeH<sub>5</sub>/SeH<sub>5</sub><sup>-</sup>

图5给出了SeH<sub>5</sub>和SeH<sub>5</sub><sup>-</sup>的优化的几何基态构型。中性的SeH<sub>5</sub>分子呈C<sub>4v</sub>构型。7种DTF方法预测的Se—H键长中，BLYP方法给出了最大值(0.1668 nm和0.1484 nm)，而BHLYP方法给出了最小值(0.1611 nm和0.1462 nm)，各方法给出的键长值大小的排列顺序为BLYP > BP86 > BPW91 >

B3LYP > B3PW91 > B3P86 > BHLYP. Se1—H2 键长范围在 0.1611 ~ 0.1668 nm 之间, Se1—H5 键长范围在 0.1462 ~ 0.1484 nm 之间. H2—Se1—H3 键角的基本是直角. 而 H2—Se1—H5 的键角在  $88.1^\circ \sim 88.4^\circ$  范围内, 其中 BP86 和 BWW91 方法给出的值最小, 而 B3LYP 方法给出的值最大. 同样,  $\text{SeH}_5^-$  负离子也呈  $C_{4v}$  结构, 与中性分子相比, 其 H2—Se1—H5 键角减小了  $3.0^\circ$  左右, Se—H 键长比中性的  $\text{SeH}_5$  分子的键长增长了 0.02 nm 左右. 这说明  $\text{SeH}_5^-$  有分解为  $\text{SeH}_4 + \text{H}^-$  的趋势.

	$r_{12,13,14,16}$	$r_{15}$	$\alpha_{213,216,314,416}$	$\alpha_{215,315,415,516}$		$r_{12,13,14,16}$	$r_{15}$	$\alpha_{213,216,314,416}$	$\alpha_{215,315,415,516}$
B3LYP	0.1641	0.1473	90.0	88.4	B3LYP	0.1771	0.1455	89.6	85.2
BLYP	0.1668	0.1484	89.9	88.3	BLYP	0.1802	0.1468	89.6	85.4
BHLYP	0.1611	0.1462	90.0	88.7	BHLYP	0.1738	0.1441	89.6	85.0
BP86	0.1659	0.1483	89.9	88.1	BP86	0.1790	0.1466	89.6	85.1
B3P86	0.1631	0.1471	89.9	88.3	B3P86	0.1759	0.1452	89.5	84.9
BPW91	0.1655	0.1482	89.9	88.1	BPW91	0.1788	0.1465	89.6	85.0
B3PW91	0.1633	0.1473	89.9	88.3	B3PW91	0.1762	0.1454	89.5	84.9



Fig. 5 Optimized geometries of the ground states of neutral  $\text{SeH}_5$  and anion  $\text{SeH}_5^-$

Bond lengths and bond angles are in nm and degrees, respectively.

$\text{SeH}_5$  的  $E_{\text{Ad}}$ ,  $E_{\text{Avert}}$  和 VDE 都列在表 2 中.  $\text{SeH}_5$  的  $E_{\text{Ad}}$ ,  $E_{\text{Avert}}$  和 VDE 的理论值分别在 1.27 ~ 2.02 eV, 0.87 ~ 1.66 eV, 1.64 ~ 2.36 eV 范围内. 基本上是由 BHLYP 方法给出了最小值, B3P86 方法给出了最大值. 7 种 DTF 方法计算出来的  $E_{\text{Ad}}$ ,  $E_{\text{Avert}}$  和 VDE 值的排列顺序为 B3P86 > BP86 > B3LYP > B3PW91 > BPW91 > BLYP > BHLYP.

表 3 中列有  $\text{SeH}_5$  和  $\text{SeH}_5^-$  的理论谐振频率值. 由表 3 可知, 在所有 7 种 DFT 方法中, 均是由 BHLYP 方法和 BLYP 方法给出了最大值和最小值.

## 2.6 解离能

各种中性分子的第一解离能见表 4. 对于  $\text{SeH}_n$  ( $n=1\sim 5$ ) 系列, 7 种 DFT 方法中, 都是由 BHLYP 方法给出第一解离能的最小理论值, 由 BP86 ( $\text{SeH}_2$  除外) 方法给出其最大值. 对于  $\text{SeH}_1$  和  $\text{SeH}_2$ , 由 BHLYP 方法计算出来的第一解离能 (318.30 和 341.33 kJ/mol) 与实验结果 ( $310.89 \pm 0.96$  和  $330.65 \pm 0.75$  kJ/mol)<sup>[8]</sup> 比较吻合. 同样, 各种负离子的第一解离能也列于表 3, 对于  $\text{SeH}_n^-$  ( $n=1\sim 5$ ) 系列, 有两种解离方式:  $\text{SeH}_n^- \rightarrow \text{SeH}_{n-1}^- + \text{H}$  和  $\text{SeH}_n^- \rightarrow \text{SeH}_{n-1} + \text{H}$ . 在所有 7 种 DFT 方法中, 都是由 BHLYP 方法给出第一解离能的最小理论值, 由 BP86 ( $\text{SeH}$  除外) 方法给出其最大值. 但对于  $\text{SeH}_n^-$  却没有实验值作为比较. 在  $\text{SeH}_n^-$  系列的两种解离方式中,  $\text{SeH}_3^-$  和  $\text{SeH}_5^-$  有离解为  $\text{H}^-$  负离子的趋势, 所以这种解离方式较符合事实, 然而对于  $\text{SeH}^-$ ,  $\text{SeH}_2^-$  和  $\text{SeH}_4^-$  却恰恰相反. 从它们的解离能可以看出, 解离出 H 原子的解离能要比离解出  $\text{H}^-$  负离子小, 从而证明它们解离出 H 原子的解离方式更可取.

## 3 结 论

对于硒氢化合物  $\text{SeH}_n/\text{SeH}_n^-$  ( $n=1\sim 5$ ) 优化后的几何基态构型, BLYP 方法和 BHLYP 方法分别给出了理论键长的最大和最小值, 并按如下顺序排列: BLYP > BP86 > BPW91 > B3LYP > B3PW91 > B3P86 > BHLYP. B3P86 和 B3PW91 方法所得计算值与实验值最吻合. 对于理论绝热电子亲合势 ( $E_{\text{Ad}}$ )、垂直电子亲合势 ( $E_{\text{Avert}}$ ) 和垂直电子离解能 (VDE), 各方法所得计算值大小基本上按 B3P86 > BP86 > B3LYP > B3PW91 > BPW91 > BLYP > BHLYP 的顺序排列, 以 BLYP 方法所得值为最好. 对于理论谐振频率的计算, BHLYP 方法给出了最大值, 而 BLYP 方法给出了最小值. 综合谐振频率实验值, 7 种 DFT 计算方法中, 以 BP86 方法为最好. 对于第一离解能的计算, 情况要复杂一些,  $\text{SeH}_3^-$  和  $\text{SeH}_5^-$  有离解为  $\text{H}^-$  负离子的趋势, 而  $\text{SeH}^-$ ,  $\text{SeH}_2^-$  和  $\text{SeH}_4^-$  有离解为 H 原子的趋势. 结合目前的实验数据, BHLYP 方法是最好的. 对于  $\text{SeH}_n/\text{SeH}_n^-$  ( $n=1\sim 5$ ) 体系的几何结构、热化学性质和电子亲合能, 虽然

已有一些实验数据,但由于实验条件等因素的制约而使进一步比较受到限制.

衷心感谢乔治亚大学计算量子化学中心的 H. F. Schaefer 教授提供硒和氢原子的 DZP + + 基组.

### 参 考 文 献

- [1] DU Ming(杜明), ZHAO Lei(赵镭), LI Chao-Rui(李朝睿), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(1): 75—78
- [2] Ulenikov O. N., Bekhtereva E. S., Sanzharov N. A., *et al.*. J. Mol. Spectrosc. [J], 2004, **227**: 1—12
- [3] Jensen P., Kozin I. N. J. Mol. Spectrosc. [J], 1993, **160**(1): 39—57
- [4] Binning R. C., Curtiss L. A. J. Chem. Phys. [J], 1990, **92**(6): 3688—3692
- [5] Binning R. C., Curtiss L. A. J. Chem. Phys. [J], 1990, **92**(3): 1860—1864
- [6] Scott Y., Angela K. W. J. Chem. Phys. [J], 2005, **122**(17): 174310—174324
- [7] Smyth K. C., Braumant J. I. J. Chem. Phys. [J], 1972, **56**(12): 5993—5997
- [8] Gibson S. T., Green J. P., Berkowitz J. J. Chem. Phys. [J], 1986, **85**(9): 4815—4824
- [9] Ortiz J. V. J. Chem. Phys. [J], 1987, **87**(3): 1701—1704
- [10] Ram R. S., Bernath P. F. J. Mol. Spectrosc. [J], 2000, **203**: 9—15
- [11] Hunzinger S. J. Chem. Phys. [J], 1965, **42**(4): 1293—1302
- [12] Dunning T. H. J. Chem. Phys. [J], 1970, **53**(7): 2823—2833
- [13] Brown S. T., Rienstra-Kiracofe J. C., Schaefer H. F. J. Chem. Phys. A [J], 1999, **103**(20): 4065—4077
- [14] Frisch M. J., Trucks G. W., Schegel H. B., *et al.*. Gaussian 98, Revision A07 [CP], Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 1998
- [15] Huber K., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure, Chapter 4, Constants of Diatomic Molecules [M], Princeton: Van Nostrand, 1979
- [16] Stoneman R. C., Larson D. J. Phys. Rev. A [J], 1987, **35**(7): 2928—2935
- [17] Callomon J. H., Hirota E., Kuchitsu K., *et al.*. Structure Data of Free Polyatomic Molecules, Vol. 7 [M], Berlin: Springer, 1976
- [18] Shimanouchi T. Tables of Molecular Vibrational Frequencies Natl. Stand. Ref. Data Ser., Vol. 39 [M], Washington D. C.: Natl. Bur. Stand., 1972

## Structures, Thermochemistry and Electron Affinities of the Selenium Hydrides $\text{SeH}_n/\text{SeH}_n^-$ ( $n = 1—5$ )

XU Wen-Guo\*, BAI Wang-Jun, LU Shi-Xiang

(School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract** Seven different density functional theory (DFT) methods were employed to predict the molecular structures, electron affinities, and first dissociation energies of the  $\text{SeH}_n/\text{SeH}_n^-$  ( $n = 1—5$ ) molecules. The three type of electron affinities reported in this work are the adiabatic electron affinity ( $E_{\text{Ad}}$ ), the vertical electron affinity ( $E_{\text{Avert}}$ ), and the vertical detachment energy (VDE). The basis set used is of double- $\zeta$  plus polarization quality with additional  $s$ - and  $p$ -type diffuse functions, labeled as DZP + +. The ground states of  $\text{SeH}/\text{SeH}^-$ ,  $\text{SeH}_2/\text{SeH}_2^-$ ,  $\text{SeH}_3/\text{SeH}_3^-$ ,  $\text{SeH}_4/\text{SeH}_4^-$  and  $\text{SeH}_5/\text{SeH}_5^-$  are  $C_{\infty v}/C_{\infty v}$ ,  $C_{2v} (^2A_1)/C_s (^2A')$ ,  $C_s (^2A_1)/C_{2v} (^1A_1)$ ,  $C_{2v} (^1A_1)/C_{4v} (^2A_1)$ ,  $C_{4v} (^2A_1)/C_{4v} (^1A_1)$ , respectively. Compared with the experimental values, the B3P86 and B3PW91 methods give good results for the molecular structures, the BLYP method in all of these schemes is the best in respect of predicting electron affinities, the BP86 method determines the vibrational frequencies in best agreement with experimental data, meanwhile, the BHLYP methods gives good results for the first dissociation energies.

**Keywords** Selenium hydride; Molecular structures; Electron affinities; Density functional theory (DFT); Double- $\zeta$  plus polarization basis set augmented with diffuse  $s$ - and  $p$ -type functions (DZP + +)

(Ed.: Y, I)