

S₂Cl₂ 分子电子结构外电场特性理论研究

王玉平¹, 耿振铎², 张毅², 徐国亮², 朱遵略²

(1. 新乡学院 物理与电子工程学院, 河南 新乡 453003; 2. 河南师范大学 物理与电子工程学院, 河南 新乡 453007)

摘要:采用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 方法研究了不同外电场对 S₂Cl₂ 分子基态结构参数键长、键角、二面角、偶极矩及分子振动光谱的影响规律. 结果表明外电场电场强度增大, 相应 SS 键长逐渐变长, SCl 键长逐渐变短, 分子极性增强. 外电场对分子不同振动模式的振动频率数值、强度影响存在差异. 因而可利用外电场影响分子的特定振动模式以获得特定的振动光谱.

关键词: S₂Cl₂; B3LYP; 电场; 振动光谱

中图分类号: O561

文献标志码: A

分子在外场下会发生化学键断裂、重新取向等一系列物理化学变化, 相应会有新特性产生. 外场下的特性研究是当前原子分子物理、强场物理等领域的热点之一, 开展原子分子外场特性研究是许多相关领域重要的基础工作^[1-4].

二氯化二硫(S₂Cl₂)是广泛用于橡胶工业的硫化剂, 还可用作制氯乙醇的氯化剂. 对于 S₂Cl₂ 分子结构和解离通道已有一定的文献报道^[5-8], 但对于该分子外电场下电子结构及特性的理论研究鲜有报道. 本文主要利用 Becke 型 3 参数密度泛函 B3LYP 方法, 此模型采用 Lee-Yang-Parr 泛函^[9-10], 在 aug-cc-pVTZ 基组水平上研究不同外电场对 S₂Cl₂ 分子基态电子结构、偶极矩、分子振动光谱的影响规律, 为研究该分子不同解离机理及与其它分子反应机理提供理论基础.

1 理论和计算方法

偶极近似下, 分子体系与外电场 F 的相互作用能为 $H_{int} = -\mu F$, μ 为分子偶极矩, 体系哈密顿量 $H = H_0 + H_{int}$, H_0 为无场时体系哈密顿量. 采用密度泛函 B3LYP 方法全构型能量梯度优化 S₂Cl₂ 分子基态电子结构. 在得到稳定基态结构参数的基础上, 采用 B3LYP 方法研究施加不同外电场时 S₂Cl₂ 分子稳定几何结构, 确定其电子状态, 同时研究不同外电场下分子键长、键角、偶极矩及分子振动光谱变化特性, 其中分子振动光谱变化与外电场关系为^[11] $\Delta\omega = -\frac{1}{\hbar} \left[\Delta\mu_i F_i + \frac{1}{2} \Delta\alpha_{ij} F_i F_j + \dots \right]$, 式中, $\Delta\mu_i$ 代表偶极矩的变化量, $\Delta\alpha_{ij}$ 表示分子线性极化率.

全部计算在 Gaussian09 程序包^[12]中进行.

2 结果与讨论

2.1 S₂Cl₂ 分子基态结构

S₂Cl₂ 分子是展开书页型结构, SCl 键位于 2 个书页内, 属于 C₂ 对称分子点群, 基态结构如图 1 所示. 选用密度泛函 B3LYP 方法, 分别选用 6-31g, 6-311g*, 6-311++g** 和 aug-cc-pVTZ 基组优化结构,

收稿日期: 2015-01-24; 修回日期: 2015-04-13.

基金项目: 国家自然科学基金(11274098); 河南省基础与前沿技术研究计划(122300410109); 河南省教育厅基础研究计划(13A140550, 15A140022, 2012A14005).

第 1 作者简介: 王玉平(1980-), 女, 河南濮阳人, 新乡学院讲师, 主要从事原子分子结构研究.

通信作者: 耿振铎, E-mail: gengzhenduo@163.com.

优化得到 S_2Cl_2 分子基态结构键长、键角、二面角和体系能量如表 1 所示。

表 1 S_2Cl_2 分子基态结构参数

	R_{SS}/nm	R_{Scl}/nm	$\angle CISS/(^{\circ})$	$\angle CISSCl/(^{\circ})$	E_{tot}
6-31g	0.213 76	0.227 58	107.57	88.01	-1 716.663 234
6-311g*	0.197 51	0.214 38	109.21	87.24	-1 716.864 469
6-311++g**	0.197 82	0.213 86	109.26	87.29	-1 716.872 012
aug-cc-pVTZ	0.196 43	0.210 85	109.02	87.17	-1 716.927 868
文献值[5]	0.193	0.206	108	85	-

经比较可以看出选用相同方法,不同的基组,得到 S_2Cl_2 分子体系能量存在一定差别,基组越大,得到分子体系能量越低,即在所选取的基组中,选用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 方法优化得到的 S_2Cl_2 分子基态能量最低。将不同基组优化得到的 S_2Cl_2 分子键长、键角等结构参数与已有文献值^[5]进行比较发现选用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 方法优化得到的键长、键角等结构参数更接近已有文献值。因此选用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 方法研究外电场对 S_2Cl_2 分子结构、偶极矩及振动光谱等影响规律。

2.2 外电场对 S_2Cl_2 分子基态结构影响

外电场可以调节分子结构,改变分子偶极矩,影响分子前线轨道分布,相应使分子振动光谱发生蓝移或红移,使分子表现出与无场时不同的特性。施加外电场和分子偶极矩的作用产生附加能量从而改变分子体系的总能量,因而施加外电场方向一般与分子偶极矩方向一致。计算发现 S_2Cl_2 分子偶极矩方向垂直于 SS 键,即图 1 中的 z 轴方向,因而选用优选出的 B3LYP/aug-cc-pVTZ 方法,沿着 z 轴方向分别施加 0.005、0.010、0.015、0.020 a. u. 电场,分别对 S_2Cl_2 分子进行基态结构优化计算。计算结果表明,在不同的外电场下 S_2Cl_2 分子仍属于 C_2 群,相应基态电子状态均为 1A ,相应键长、键角、二面角、偶极矩随电场变化规律分别绘制成图 2、图 3、图 4 和图 5。

当处于外电场时,外电场和分子内应力的合力决定了外电场下的分子稳定结构,对不同外电场下原子电荷分布进行比较发现,无电场与在 z 轴方向施加不同外电场时,均不改变分子中 2 个 S 原子带正电荷而 2 个 Cl 原子带等量负电荷的特性,例如当外加电场强度为 0.010 a. u. 时,2 个 S 原子带等量正电荷,2 个 Cl 原子带等量负电荷,正负电荷数值相同,因而表现出 S_2Cl_2 分子在一定的电场下结构对称性不发生改变,即所属分子点群仍保持为 C_2 群。

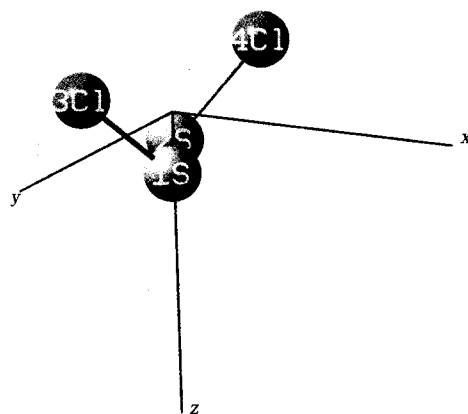


图 1 S_2Cl_2 分子基态结构

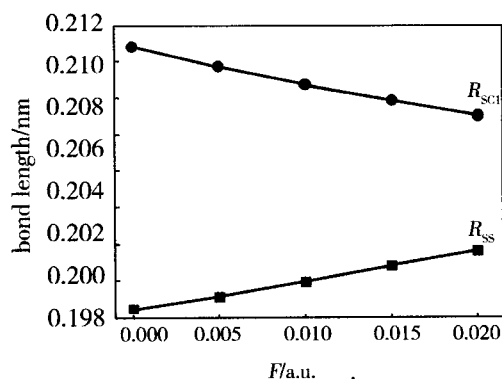


图 2 S_2Cl_2 分子键长变化规律

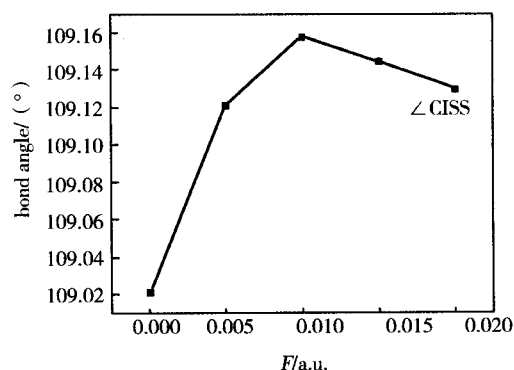
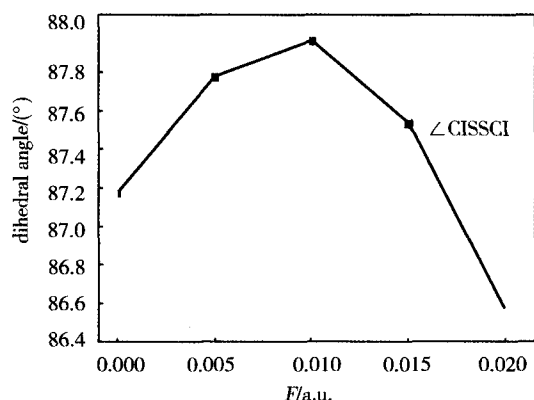
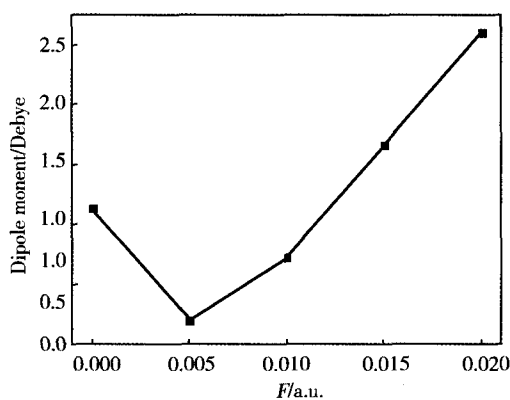


图 3 S_2Cl_2 分子键角变化规律

计算结果表明当沿着 z 轴方向施加电场后, S_2Cl_2 分子内电荷布居分布发生变化,从而影响了分子键长、键角等结构参数。无场时 S_2Cl_2 分子中 2 个 S 原子电荷布居数为 0.194 205,相应 2 个 Cl 原子电荷布居数为

-0.194 205, 当外加电场强度增加到 0.010 a. u. 时, 2 个 S 原子带正电荷, 电荷布居数为 0.145 883, 2 个 Cl 原子带负电荷, 电荷布居数为 -0.145 883, 在分子键长方面, 随外加电场强度逐渐增大, 2 个带正电荷 S 原子所受电场排斥作用增强, 因而表现出 SS 键长逐渐变长, 与此对应, 由于分子 2 端的 Cl 原子所处位置的对称性, SCl 键长逐渐变短, 在图 2 中显示出 SS 键与 SCl 键 2 者接近对称变化. 如无场时 SS 键长、SCl 键长值分别为 0.196 nm 和 0.210 nm, 当电场增加到 0.02 a. u. 时, SS 键长增加到 0.199 6 nm 而 SCl 键长减小到 0.207 nm. 分子键长发生变化也导致分子键角和二面角随之变化, 在分子键角和 2 面角方面, 存在一致变换的规律, 即随电场增大, 分子键角和二面角角度均增大, 都是当电场达到 0.01 a. u. 时达到最大值, 随后逐渐变小. S_2Cl_2 分子为极性分子, 在电偶极矩方面, 当外加电场达到 0.005 a. u. 时, 电偶极矩取得最小值 0.19 Debye, 随后随外电场增大而近似呈线性增大趋势, 当电场强度为 0.010 a. u. 时达到相应极大值 2.602 1 Debye, 表明该分子在外电场作用下, 极性逐渐增强.

图 4 S_2Cl_2 分子二面角变化规律图 5 S_2Cl_2 分子偶极矩变化规律

2.3 外电场对 S_2Cl_2 分子振动频率的影响

在得到不同外电场下 S_2Cl_2 分子稳定构型的基础上, 计算得到分子相应的振动频率, 共有 6 种振动模式, 振动光谱数据绘制成图 6, 横坐标单位以波数表示. 图 6 中标注数字 1~5 光谱曲线分别对应外电场强度为 0、0.005、0.010、0.015、0.02 a. u. 5 种电场情况.

由于 S_2Cl_2 分子一些振动模式强度很小, 被其它较强振动模式覆盖, 所以在图 6 中振动光谱分布在 3 个区域, 即 230 cm^{-1} 附近、 400 cm^{-1} 附近及 500 cm^{-1} 附近. 在 230 cm^{-1} 附近, 振动峰的主要成分是分子键角的变化, 即变形振动模式; 在 400 cm^{-1} 附近, 振动峰的主要成分是 SCl 键长的变化, 即不对称伸缩振动模式; 500 cm^{-1} 附近, 振动峰的主要成分是 SS 键长的变化, 即对称伸缩振动模式. 键角变化要比键长变化需要的能量小, 所以变形振动的频率比伸缩振动的频率低, 而对于伸缩振动, 随基团折合质量的增大而减小, 所以 SCl 键的伸缩振动频率低于 SS 键的伸缩振动频率. 振动光谱强度与分子振动时偶极矩的变化有密切关系, 对于极性较强的基团, 振动时偶极矩变化较大, 所以强度较大, 极性较弱的基团, 振动时偶极矩变化较小, 故振动强度较小, 变形振动时振动强度最低. 因而对于 S_2Cl_2 分子各振动模式, 振动强度大小顺序为 $I_{\text{ScI}} > I_{\text{SS}} > I_{\text{变形}}$, 即 2 个 SCl 键的不对称伸缩振动强度最大. 从图 6 中可以发现, 施加不同外电场后, 各自区域振动光谱特性的变化不尽相同, 在 230 cm^{-1} 附近频区, 对于变形振动, 随电场强度增大, 相应振动频率增大, 近似依次增加 $\Delta\omega = 1\text{ cm}^{-1}$, 而强度变小; 在 400 cm^{-1} 附近频区, 对于 SCl 键的不对称伸缩振动, 随外电场增大, 振动频率增大, 增加量 $\Delta\omega$ 近似间隔为 10 cm^{-1} , 相对强度变小, 与低频区一致; 在 500 cm^{-1} 附近频区, 对于 SS 键的伸缩振动, 振动频率随外电场增大而减小, 减小量 $\Delta\omega$ 近似间隔为 7 cm^{-1} , 而相对强度逐渐增大, 变化趋势与前 2 个区域完全相反. 根据第一部分给出的分子振动光谱变化与外电场关系公式, 对于变形振动模式, 频率增加, 电场强度增加, 对应振动偶极矩变化量减小, 因而表现出振动强度随电场增大而减小; 对于 SCl 键的不对称伸缩振动, 与上面分析类似, 表现出振动强度随电场增大而减小; 对于 SS 键的伸缩振动模式, 电场强度增大, 频率值变小, 对应振动偶极矩变化量增大, 相应的振动强度呈增大趋势. 这些分析表明, 施加一定外电场对分子振动模式影响存在差异. 在 6 种振动模式中, 相对强度最大的 2 个 SCl 键的不对称伸缩振动

(图7,箭头代表原子运动方向),表明在该分子的解离过程中2端Cl原子先解离,这与文献[5]结果一致.

3 结 论

选用优选出的 B3LYP/aug-cc-pVTZ 方法研究了不同外电场对 S_2Cl_2 分子基态结构参数键长、键角、二面角、偶极矩等方面的影响. 结果表明外电场电场强度增大,相应 SS 键长逐渐变长,与此对应,2 端的 SCl 键长逐渐变短,2 者有一定的对称变化. 在分子键角和二面角方面,存在一致变换的规律,随电场增大,角度增大,当电场达到 0.01a. u. 时达到最大值,随后逐渐变小. S_2Cl_2 分子偶极矩取值拐点在电场为 0.005 a. u. 时,取得最小值 0.19 Debye,随后随电场增大而呈线性增大趋势,表明在外电场作用下,该分子极性增强. 在得到相应电场下分子稳定结构的基础上,研究了外电场对 S_2Cl_2 分子振动频率的影响规律. 分析表明,施加一定外电场对分子不同振动模式的振动频率数值、强度影响存在差异. 因而可利用外电场影响分子的特定振动模式以得到特定的振动光谱.

参 考 文 献

- [1] Mevel E, Breger F, Trainham R, et al. Atoms in strong optical fields: evolution from multiphoton to tunnel ionization[J]. Phys Rev Lett, 1993, 70(4): 406-409.
- [2] 徐国亮,张琳,路战胜,等. 特殊构型 Si_2N_2 分子团簇电致激发特性的密度泛函理论研究[J]. 物理学报, 2014, 63(10): 103101.
- [3] Ellert C, Corkum P B. Disentangling molecular alignment and enhanced ionization in intense laser fields[J]. Phys Rev A, 1999, 59(5): R3170-R3173.
- [4] Xu G L, Xie H X, Yu W, et al. Properties of a Si_2N molecule under an external electric field[J]. Chinese Physics B, 2012, 21(5): 053101.
- [5] Einfeld T S, Christof M, Gericke K H, et al. Competing dissociation channels in the photolysis of S_2Cl_2 at 235 nm[J]. J Chem Phys, 2002, 117(9): 4214-4219.
- [6] Chiu C L, Pan S C, Ni C K. Recognition of the violet system of S_2Cl in the pyrolysis of S_2Cl_2 [J]. J Chem Phys, 1986, 85(1): 10-12.
- [7] Lee Y R, Chiu C L, Tiemann E, et al. Competing dissociation between the S—Cl and S—S bonds in the photolysis of S_2Cl_2 at 248 and 193 nm[J]. J Chem Phys, 1999, 110(14): 6812-6819.
- [8] 喻典,梁国明,陈志达. S_2Cl_2 异构体最大硬度原理的密度泛函理论研究[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2003, 20(4): 34-36.
- [9] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. J Chem Phys, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [10] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Phys Rev B, 1988, 37(2): 785-789.
- [11] Rai D, Joshi H, Kulkarni A D, et al. Electric field effects on aromatic and aliphatic hydrocarbons: A density-functional study[J]. J Phys Chem A, 2007, 111(37): 9111-9121.
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision C.01[Z]. Wallingford: Gaussian Inc, 2010.

Theoretical Study on the Electronic Structure Properties for Disulfur Dichloride Molecule under Electric Fields

WANG Yuping¹, GENG Zhenduo², ZHANG Yi², XU Guoliang², ZHU Zunlue²

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China;

2. College of Physics and Electronic Engineering, Henna Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: The influences of the electric fields on the geometric structure parameters such as bond length, bond angle, dipole moment and the molecular vibrational spectra of S_2Cl_2 molecule are studied using density functional theory with B3LYP at the aug-cc-pVTZ basis set level. It is shown that the length of SS bond gradually lengthen, however the data for SCl bond is shorten, at the same time S_2Cl_2 molecular polarity strengthen with the increase of the field strength. The effects of the electric field on the frequency data and intensity for different vibration mode of S_2Cl_2 molecule present the specific distinction. The function of external electric fields can be used to obtain certain vibration spectra of S_2Cl_2 molecule.

Keywords: S_2Cl_2 ; B3LYP; electric field; vibration spectra