

• 研究论文 •

OH 自由基的高精度量子化学研究

马海涛^{a,b} 边文生^{*,b} 郑世钧^a 孟令鹏^{*,a}

(^a 河北师范大学化学学院计算量子化学研究所 石家庄 050091)

(^b 中国科学院化学研究所 分子反应动力学国家重点实验室 北京 100080)

摘要 采用内收缩 MRCI 方法(Internally Contracted Multiconfiguration-Reference Configuration Interaction)研究了 OH 自由基, 计算得到其基态稳定构型的键长是 0.09708 nm, 对应的实验值是 0.096966 nm, 第一激发态的键长是 0.10137 nm, 实验值是 0.10121 nm. 同时得到势能曲线 PECs (Potential Energy Curve), 再分别由 Murrell-Sorbie 势能函数拟合计算和 POLFIT 程序计算得到 OH 自由基在基态 X²Π 和第一激发态 A²Σ⁺时的光谱数据: 平衡振动频率 ω_e , 非谐性常数 $\omega_e x_e$ 以及高阶修正 $\omega_e Y_e$, 平衡转动常数 B_e , 振转耦合系数 α_e , 解离能 D_0 和垂直跃迁能量 ν_{00} . 这些理论计算结果与最新的实验值非常吻合, 精确度比前人也有很大提高. 其中我们计算得到基态 OH(X²Π)的解离能 $D_0=35568.86 \text{ cm}^{-1}$, 第一激发态 OH(A²Σ⁺)的解离能 $D_0=18953.93 \text{ cm}^{-1}$, 从第一激发态 A²Σ⁺ ($\nu=0$)到基态 X²Π ($\nu=0$)的垂直跃迁能 $\nu_{00}=32496.42 \text{ cm}^{-1}$.

关键词 OH 自由基; IC-MRCI 方法; 光谱参数; 解离能 D_e

Highly Accurate Quantum Chemical Study of the OH Radical

MA, Hai-Tao^{a,b} BIAN, Wen-Sheng^{*,b} ZHENG, Shi-Jun^a MENG, Ling-Peng^{*,a}

(^a Institute of Computational Quantum Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050091)

(^b State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Two potential energy curves for the ground electronic state X²Π and the first excited electronic state A²Σ⁺ of OH radical have been calculated using the internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction (IC-MRCI) method including Davidson correction. And they were fitted to analytical potential energy functions using the Murrell-Sorbie potential function to deduce the spectroscopic parameters: equilibrium bond length R_e , rotation coupling constant ω_e , anharmonic constant $\omega_e x_e$, equilibrium rotation constant B_e and vibration-rotation coupling constant α_e . These constants and higher-order anharmonic constant $\omega_e Y_e$ were also calculated by POLFIT. Most of the values obtained are in excellent agreement with experimental results. The calculated dissociation energy D_0 for OH(X²Π) is 35568.86 cm⁻¹, which is in excellent agreement with the recent experimental value (35565 ± 30) cm⁻¹. The calculated dissociation energy D_0 for OH(A²Σ⁺) is 18953.93 cm⁻¹. The calculated vertically excited energy from the ground state X²Π ($\nu=0$) to the first excited state A²Σ⁺ ($\nu=0$) is 32496.42 cm⁻¹.

Keywords OH radical; IC-MRCI; spectroscopic parameter; dissociation energy

大气中绝大多数污染物质的产生和湮灭都和 OH 自由基有一定的关系, 它是大气对流层中最重要的氧化剂之一, 对酸雨的形成、臭氧的损耗等现象具有重要影

响^[1-5]. 同时 OH 自由基的研究对环境科学、光谱学、天体化学等领域都是十分重要的. 已有不少相关的实验和理论研究报道^[6-12]. 对于 OH(X²Π)的解离能, 目前有

* E-mail: bian@iccas.ac.cn; menglp@mail.hebtu.edu.cn

Received September 20, 2004; revised and accepted October 29, 2004.

国家自然科学基金(No. 20073024)、河北省自然科学基金(No. B2004000147)资助项目.

丰富的实验数据. 1956年, Barrow^[7]给出了 OH($X^2\Pi$)的解离能 $D_0[\text{OH}(X^2\Pi)] = (35450 \pm 100) \text{ cm}^{-1}$, 而且该实验值一直被普遍接受; 2002年, Ruscic等^[11]通过脉冲场电离光电电子能谱(pulsed-field-ionization photoelectron spectroscopy)和质量选择光电离(mass-selected photoinization measurements)实验方法间接得到了 $D_0[\text{OH}(X^2\Pi)] = (35593 \pm 24) \text{ cm}^{-1}$, 该实验值与 Barrow^[7]的相比数值差别比较大, 但是后者更为精确; 同时 Ruscic等^[11]还进行了 CCSD(T) (coupled cluster with single, double and triple excitations)方法的理论计算支持他们的实验结果; 2003年, Zhang等^[12]通过高 Rydberg 态原子飞行时间质谱, 对 OH 自由基光解产物 $\text{O}(^3P_j)$ 的精细结构分布进行了研究, 实验测得 $D_0[\text{OH}(X^2\Pi)] = (35565 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$, 该实验值与 Ruscic等^[11]的实验值相吻合. 对于包括 OH($A^2\Sigma^+$)解离能在内的其它 OH 的光谱数据也有不少实验的报道. 但是在理论研究方面, 由于常见的从头算方法如 HF (Hartree-Fock), DFT (Density Functional Theory), MPn (Møller-Plesset Perturbation Theory), CIS (Configuration Interaction Single Excitation), CASSCF (Complete Active Space SCF)等不能很好地应用到 open-shell 激发态体系, 所以前人所得理论计算数据中有些和目前实验值存在不小的偏差. 对其光谱数据的精确理论计算应该建立在准确的势能曲线 PEC (Potential Energy Curve)基础上. 本文用 IC-MRCI 方法 (Internally Contracted Multiconfiguration-Reference Configuration Interaction)^[13]详细计算研究了 OH 自由基 PEC, 并对 OH 基态和第一激发态的理论光谱数据给予了报道, 这些计算值与实验值十分吻合.

1 计算方法

OH 自由基的基态 $X^2\Pi$ 组态是 $(1s)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma\sigma + 1s_H)^2(2p\pi\sigma)^2(2p\pi\sigma)^1$, 当 $(2p\sigma\sigma + 1s_H)$ 轨道上的 1 个电子转移到 $(2p\pi\sigma)$ 时形成第一激发态 $A^2\Sigma^+$, 其组态是 $(1s)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma\sigma + 1s_H)^1(2p\pi\sigma)^4$. 因为研究的体系是自由基, 用单行列式波函数为基础的方法(如 HF, MPn, DFT)来进行研究会有大的偏差, 所以必须使用多参考态波函数的计算方法(如 MRCI 等)才会有可靠的计算结果^[14].

前人^[9]曾使用多组态自洽场方法 MCSCF (Multiconfiguration Self-Consistent Field)来研究这个体系, 这样方法处理了部分非动态相关造成的相关能损失, 但是没有考虑动态相关能损失^[15,16].

本文计算采用了专业量化计算软件包 MOLPRO 2002.6^[17]中速度快、相关能损失小且收敛效果好的内收缩多参考组态相互作用方法 IC-MRCI^[13], 这比传统的

MRCI 要好, 因为在传统的 MRCI 方法中组态函数 CSF 和变分参数的数目随基组的增大和参考态数目的增多而急剧增加, 从而导致实际计算工作的困难. 基组我们选用 Dunning 相关一致 4- ξ 基组(Dunning's correlation consistent quadruple-zeta basis sets)^[18], 同时加上弥散函数以增加价轨道在空间上的分布范围, 表示为 AVQZ. 分别由多个初始构型开始, 以扫描计算寻找驻点, 并进行频率分析以确定其是全局最低点. 对于 MRCI 方法中由于大小一致性(size consistent)产生的误差可以通过戴维森校正 (Davidson Correction) 来处理, 从而得到 OH($X^2\Pi$)和 OH ($A^2\Sigma^+$)的势能曲线(PEC).

OH 自由基的 PECs 分别在平衡核间距的位置达到极小值, 有个明显的势阱, 即 $V(R=R_e) = -D_e$. 当核间距趋于无穷大时, PEC 有正确的渐进行为, 即 $\lim_{R \rightarrow \infty} V(R) = \text{常数}$; 当核间距趋于零时, 势能趋于无穷大 $\lim_{R \rightarrow 0} V(R) \rightarrow \infty$. 目前有很多势能函数形式可以使用, 比如 Morse 函数, Rydberg 函数, 广义 Morse 函数 (GMF)和 Murrell-Sorbie 函数(MS)等, 其中 Rydberg 函数^[19]可表示为:

$$V(\rho) = -D_e(1 + a\rho)\exp(-a\rho) \quad (1)$$

它在 $\rho=0$ ($R=R_e$)处存在一个深为 D_e 的势阱.

Murrell 和 Sorbie 在 1974 年进一步修改 Rydberg 函数后得到修改的五参数 Rydberg 函数更具优越性, 虽然对于大多数的双原子体系, 该函数四阶力常数与光谱测定值符合不是很好, 但是其二阶与三阶力常数与光谱值符合很好, 是目前最好的势能函数之一. 所以本文采用 Murrell 和 Sorbie 提出的 MS 函数^[20], 该函数的表示形式为

$$V(\rho) = -D_e(1 + \sum_{i=1}^4 a_i \rho^i) \exp(-a_1 \rho) \quad (2)$$

其中 $\rho = R - R_e$, 通常公式可以简化^[21]写成

$$V(\rho) = -D_e(1 + a_1 \rho^1 + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + a_4 \rho^4 + a_5 \rho^5 + a_6 \rho^6 + a_7 \rho^7 + a_8 \rho^8 + a_9 \rho^9) \exp(-a_1 \rho) \quad (3)$$

其中 PEC 的二、三、四阶力常数可以分别表示成

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2) \quad (4)$$

$$f_3 = 6D_e(a_1 a_2 - a_3 - a_1^3/3) \quad (5)$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2 a_2 + 24a_1 a_3) \quad (6)$$

相应的各种理论光谱数据参数可以表示成

$$B_e = h/8\pi^2 c \mu R_e^2 \quad (7)$$

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 \mu c^2}} \quad (8)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(\frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right) \quad (9)$$

$$\omega_e \alpha_e = \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2} \right)^2 \right] \quad (10)$$

2 结果和讨论

对于 OH 自由基的基态组态 $(1s)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma\sigma + 1s_H)^2(2p\pi\sigma)^2(2p\pi\sigma)^1$, 其总电子自旋角动量 $s=1/2$, 故表示为 $X^2\Pi$. 其分子轨道的形状参见图 1(a)所示:

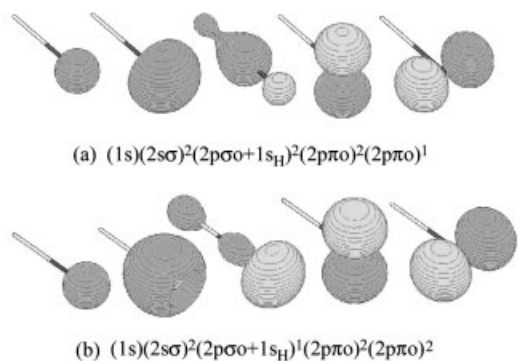


图 1 (a) OH($X^2\Pi$)分子轨道的立体等高示意图, 等高值为 0.3; (b) OH($A^2\Sigma^+$)分子轨道的立体等高示意图, 等高值为 0.3

分子由管状模型表示. 这些图是由 MOLDEN3.4^[22]程序绘制得到

Figure 1 (a) Orbitals space plots of OH($X^2\Pi$) using a space contour value of 0.3; (b) orbitals space plots of OH($A^2\Sigma^+$) using a space contour value of 0.3; molecule was represented by tube model

These diagrams were made by using MOLDEN3. 4 program^[22]

IC-MRCI 计算所需要的分子轨道(MO)是由 CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field)^[23]计算产生. 在 CASSCF 计算时应选取较大的活化空间, 在 PEC 不同区域上活化空间始终包括 O 的 2s, 2p, 3s, 3p 和 H 的 1s, 只有 O 的 1s 不包括在 CASSCF 的活化空间内; IC-MRCI 计算的活化空间和 CASSCF 的保持一致.

MOLPRO 在处理酉矩阵对角化过程使用阿贝尔点群, 对所研究的分子要降低对称性到它的最大阿贝尔点群表示, 对于同核双原子分子使用 D_{2h} 表示, 对于异核双原子分子 OH 应该使用 C_{2v} , $C_{\infty v}$ 和 C_{2v} 中不可约表示

对应的函数关系见表 1.

表 1 $C_{\infty v}$ 和 C_{2v} 群对应的函数关系

| $C_{\infty v}^{(a)}$ | C_{2v} | Function |
|----------------------|-----------|----------------|
| Σ^+ | A_1 | s, z |
| Σ^- | A_2 | xy |
| Π | B_1+B_2 | x, xz, y, yz |
| Δ | A_1+A_2 | s, z, xy |

Π and Δ in $C_{\infty v}$ symmetry are degenerate in C_{2v} symmetry.

我们用 IC-MRCI/AVQZ 方法和基组计算得到 OH($X^2\Pi$)的键长是 0.09708 nm, 对应实验值是 0.096966 nm, 只有 1.1757‰的误差; 其木苏荣等^[9]用 QCISD(T)/6-311++(3DF, 3PD)得到的键长是 0.09704 nm, 但是他们得到的解离能 $D_0(O-H)=53635.575 \text{ cm}^{-1}$, 与实验值 $D_0(O-H)=(35565 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$ 相差甚远. 我们计算所得基态振动频率 $\omega_e=3739.46 \text{ cm}^{-1}$, 对应实验值是 3737.76 cm^{-1} , 只有 0.4548‰的误差.

OH 自由基的第一激发态 $A^2\Sigma^+$ 组态是 $(1s)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma\sigma + 1s_H)^1(2p\pi\sigma)^4$, 其总电子自旋角动量 $s=1/2$, 反映操作 $\sigma(x, y)$ 下其电子波函数不变, 表示为 $A^2\Sigma^+$. 其分子轨道的形状参见图 1(b)所示. 用 MRCI/AVQZ 方法和基组计算得到第一激发态的键长是 0.10138 nm, 对应实验值是 1.0121 nm, 只有 1.6797‰的误差. 图 2 中给出在 OH($X^2\Pi$)和 OH($A^2\Sigma^+$)相应的势能曲线(PEC).

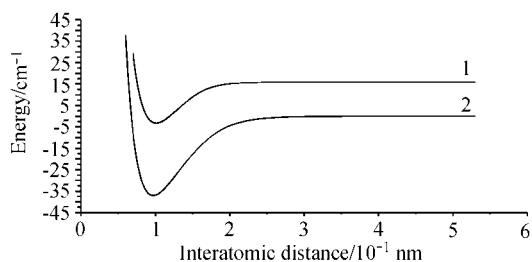


图 2 由 IC-MRCI/AVQZ 计算得到的 OH 基态 $X^2\Pi$ (2)和第一激发态 $A^2\Sigma^+$ (1)的势能曲线

Figure 2 IC-MRCI/AVQZ calculated potential energy profiles of the ground state $X^2\Pi$ (2) and first excited state $A^2\Sigma^+$ (1) of OH

通过对自由基 OH($X^2\Pi$)和 OH($A^2\Sigma^+$)电子密度 ρ 对空间坐标求二阶导数 $\nabla^2(\rho)r$, 可以得到电子密度的 Laplacian 分布 $-\nabla^2(\rho)r$, 如图 3 所示.

由图 3 可以看到, 在 OH($A^2\Sigma^+$)的键轴方向上容易和其它分子发生反应. OH($A^2\Sigma^+$)内层单占据 $(2p\sigma\sigma + 1s_H)$ 轨道具有强需电子性, 在气相中甚至可以和 Ar 形成带有离子态性质的稳定的 van der Waals 分子 Ar^+OH^- ^[24-26]. 如图 1(b)所示, 内层单占据 $(2p\sigma\sigma + 1s_H)$ 轨道方向就是

OH($A^2\Sigma^+$)的键轴方向, 所以稳定的 van der Waals 分子 Ar^+OH^- 一定是直线型. 由于 OH($A^2\Sigma^+$)中 H 原子上电子云偏向 O 原子, 这使得 H 原子端比 O 原子端的需电子性要稍强, 所以 A 态线形 OH-Ar 的稳定性要稍大于 A 态线形 Ar-OH, 这在 Berry 等^[25,26]的激光诱导荧光光谱实验中得到了证实, 他们观测到了稳定的 van der Waals 分子 OH($A^2\Sigma^+$)+Ar(1S).

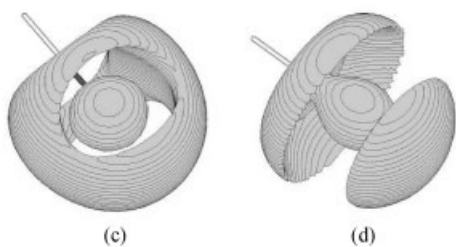


图3 (c) OH($X^2\Pi$)电子密度的 Laplacian 分布立体等高示意图, 等高值为 0.53; (d) OH($A^2\Sigma^+$)电子密度的 Laplacian 分布立体等高示意图, 等高值为 0.53

这些图由 MOLDEN3.4^[22]程序绘制得到

Figure 3 (c) Space plot of Electron Laplacian distribution for OH($X^2\Pi$) using a space contour value of 0.53; (d) space plot of Electron Laplacian distribution for OH($A^2\Sigma^+$) using a space contour value of 0.53

These diagrams were made by using MOLDEN3.4 program^[22]

在 1990 年, Esposti 等^[24]计算得到了 OH($A^2\Sigma^+$)+Ar 和 OH($X^2\Pi$)+Ar 的反应势能面 PES (Potential Energy Surface), 分别见图 4(e)和(f). 文献^[24]中指出, 在 $R_e = 0.29$ nm, $\theta_e = 0^\circ$ 和 $R_e = 0.22$ nm, $\theta_e = 180^\circ$ 的地方有两个很深的极小值分别为 1100 和 1000 cm^{-1} , 在 $\theta_e = 90^\circ$ 上的极小值仅仅 67 cm^{-1} , 其中在 $R_e = 0.29$ nm, $\theta_e = 0^\circ$ 的位置是全局最小点(global minimum), 对应 OH($A^2\Sigma^+$)中 H 原子顶端的键轴方向; OH($X^2\Pi$)也有一定的需电子性形成 van der Waals 分子. 如图 1(a)所示, 由于 OH($X^2\Pi$)提供的外层单占据轨道($2p\pi$)与键轴方向相互垂直, 所以它在键轴方向成键能力远小于 OH($A^2\Sigma^+$). 如图 4(f)所示, 在 $R_e = 0.38$ nm, $\theta_e = 0^\circ$ 的全局最小点值为 100 cm^{-1} , 远远小于 1100 cm^{-1} , 即 OH($A^2\Sigma^+$)的亲核反应活性部位在 H 原子顶端的键轴方向上, 它在气相中形成的线形 van der Waals 分子 OH($A^2\Sigma^+$)+Ar 的稳定性要远远大于 OH($X^2\Pi$)+Ar. 如图 3 所示, 外层单占据($2p\pi$)轨道垂直于键轴方向也使得 OH($X^2\Pi$)在成键方向上相比于 OH($A^2\Sigma^+$)略有各向同性, OH($X^2\Pi$)在 H 原子顶端的键轴方向上的亲核反应活性大大降低. 如图 4 所示, OH($X^2\Pi$)在 $\theta_e = 90^\circ$ 上的极小值是 60 cm^{-1} , 小于 $\theta_e = 0^\circ$ 上的全局最小点 100 cm^{-1} , 而 OH($A^2\Sigma^+$)在 $\theta_e = 90^\circ$ 上的极小值是 67 cm^{-1} 远远的小于 $\theta_e = 0^\circ$ 上的全局最小点 1100 cm^{-1} .

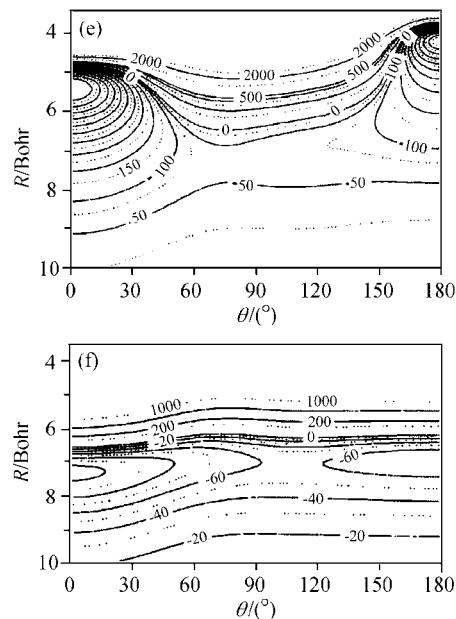


图4 (e) OH($A^2\Sigma^+$)+Ar 势能面的等高线图; (f) OH($X^2\Pi$)+Ar 势能面的等高线图

OH 键长固定为 1.95 Bohr. θ_e 是由 OH 质量中心到 Ar 的矢量与 OH 键矢量的夹角. 该图取自文献^[24]

Figure 4 (e) Contour plot of the OH($A^2\Sigma^+$)+Ar interaction potential; (f) contour plot of the OH($X^2\Pi$)+Ar interaction potential

OH bond distance is fixed at $r = 1.95$ Bohr. R is the distance from the Ar atom to the center of mass of OH. θ_e is the angle between the r and R vectors. The information is from the Ref. 24

分别采用两种方法, 通过对 PEC 曲线计算分析得到相应的光谱数据. 其中一种, 是通过 MS 函数^[20]拟合及公式(1~10)计算得到 OH 的光谱数据; 另一种, 是用德国斯图加特大学 Werner 教授提供的 POLFIT 程序对 PEC 计算得到相应的光谱数据, 具体参见表 2.

对于 OH($X^2\Pi$), 我们对比了 NIST (National Institute of Standards and Technology) 计算化学标准参考数据库 (Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase)^[27] 最新公布的平衡振动频率 ω_e , 零点能 ZEP, 平衡转动常数 B_e 和键长 R_e 的计算标准参考值, 我们的计算值与实验值更接近, 具体参见表 3.

总的来说, 我们计算得到的 OH 光谱数据比 NIST 最新公布的计算标准参考值更接近实验值. 其中由 MS 函数^[20]拟合及公式(1~10)计算得到的 OH 光谱数据稍逊于由 POLFIT 程序对 PEC 计算得到相应的光谱数据, 这可能是由于 MS 函数^[20]及公式(1~10)本身存在的问题, 比如该函数四阶力常数与光谱测定值有大约 7% 的相对误差^[20].

此外 Ruscic 等^[11]采用 CCSD(T)/AV7Z 方法理论计算得到 $D_0[OH(X^2\Pi)] = (35591 \pm 42)$ cm^{-1} , 这与他们的

表 2 OH 基态($X^2\Pi$)和第一激发态($A^2\Sigma^+$)的光谱数据对照表Table 2 Spectroscopic parameters for the ground states ($X^2\Pi$) and the first excited states ($A^2\Sigma^+$) of OH

| State | ω_e/cm^{-1} | $\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$ | $\omega_e y_e/\text{cm}^{-1}$ | B_e/cm^{-1} | a_e/cm^{-1} | R_e/nm | D_e/cm^{-1} | D_0/cm^{-1} | v_{00}^*/cm^{-1} |
|---------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------|----------------------|----------------------|---|
| $X^2\Pi$ MS ^(g) | 3726.9241 | 92.8697 | | 18.8649 | 0.7232 | 0.09708 | 37391.0239 | 35550.7792 | |
| | POLFIT ^(h) | 3739.46 | 88.52 | 2.35 | 18.927 | 0.7348 | 0.09713 | 37423.92 | 35568.86 |
| | Expt. ^[27] | 3737.76 | 84.881 | | 18.910 | 0.7242 | 0.096966 | | 35584 ± 10 ^[10] 35593 ± 24 ^[11] 35565 ± 30 ^[12] 35580 ± 100 ^[28] |
| $A^2\Sigma^+$ MS ^(g) | 3172.7778 | 108.7427 | | 17.3019 | 0.8315 | 0.10137 | 20447.7215 | 18888.5183 | 32537.9966 |
| | POLFIT ^(h) | 3184.15 | 92.97 | 4.71 | 17.373 | 0.8070 | 0.10138 | 20486.37 | 18953.93 |
| | Expt. ^[27] | 3178.8 | 92.91 | | 17.358 | 0.786 | 0.10121 | 20476 | 19011 ± 10 ^[10] 18956 ± 14 ^[11] 18943 ± 30 ^[29] |

v_{00} is the vertically excited energy from the ground state $X^2\Pi$ ($v=0$) to the first excited state $A^2\Sigma^+$ ($v=0$) of OH. (g) is from the fitted MS function^[20]; (h) is from the program POLFIT provided by Dr. Werner, H. J. of Universität Stuttgart.

表 3 OH($X^2\Pi$)的平衡振动频率 ω_e , 零点能 ZEP, 平衡转动常数 B_e 和键长 R_e 的计算标准参考值^[27]、本文计算值和实验值^[27]Table 3 Benchmark calculated^[27], present calculated and experiment values^[27] for frequencies, zero-point energies, rotational constants and geometries for OH($X^2\Pi$)

| | ω_e/cm^{-1} | ZEP/ cm^{-1} | B_e/cm^{-1} | R_e/nm |
|------------------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------|
| QCISD(T)/cc-pVTZ | 3738 | 1782 | 18.836 | 0.0972 |
| CCSD(T)/cc-pVTZ | 3740 | 1764 | 18.841 | 0.0971 |
| Present calculated value by MS | 3726.9241 | 1840.2447 | 18.8649 | 0.09708 |
| Present calculated value by POLFIT | 3739.46 | 1847.6 | 18.927 | 0.09713 |
| Expt. value | 3737.76 | 1847.00 | 18.910 | 0.096966 |

QCISD(T) is quadratic configuration interaction with single, double and triple excitations; CCSD(T) is coupled cluster with single, double and triple excitations.

实验值 $D_0[\text{OH}(X^2\Pi)]=(35593 \pm 24) \text{ cm}^{-1}$ 相吻合. Zhang 等^[12]通过高 Rydberg 态原子飞行时间质谱得到的 $D_0[\text{OH}(X^2\Pi)]=(35565 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$, 该实验值与我们理论计算值 $D_0[\text{OH}(X^2\Pi)]=35568.86 \text{ cm}^{-1}$ 十分吻合, 而且我们的 IC-MRCI/AVQZ 方法的工作量小于昂贵的 CCSD(T)/AV7Z 方法. 我们理论计算得到的解离能 $D_0[\text{OH}(A^2\Sigma^+)]=18953.93 \text{ cm}^{-1}$ 与现有的实验值 $D_0[\text{OH}(A^2\Sigma^+)=(18956 \pm 14) \text{ cm}^{-1}$ 也十分吻合. OH 自由基从基态 $X^2\Pi$ ($v=0$)到第一激发态 $A^2\Sigma^+$ ($v=0$)的垂直跃迁能 v_{00} 的计算值为 32496.42 cm^{-1} , 与实验值 32402.3 cm^{-1} ^[27]比较吻合.

3 结论

本文以 IC-MRCI/AVQZ 方法计算得到了 OH 自由基在基态和第一激发态的势能曲线(PECs), 然后分别通过 MS 函数^[20]和 POLFIT 程序计算得到相应的平衡构型, 特征频率及其相关光谱数据. 其中从基态 $X^2\Pi$ ($v=0$)到第一激发态 $A^2\Sigma^+$ ($v=0$)垂直跃迁能量 v_{00} 的理论计算值 32496.42 cm^{-1} 与实验值比较吻合; 理论计算得到的 OH($X^2\Pi$)的解离能 $D_0[\text{OH}(X^2\Pi)]=35568.86 \text{ cm}^{-1}$ 完全支

持了最新的实验结果 $D_0[\text{OH}(X^2\Pi)]=(35565 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$ ^[12]. 同时 OH($A^2\Sigma^+$)的解离能与已有的实验文献报道也十分吻合. 目前还没有关于 $\omega_e y_e$ 的实验文献报道, 本文从理论上预测了 $\omega_e y_e$ 的数值. 我们计算得到的势能曲线和光谱数据理论计算值, 对进一步研究构建 Ar+OH 反应全势能面(global PES)提供了重要的基础.

References

- 1 Ehalt, D. H.; Dorn, H. P.; Poppe, D. *Edinburgh: Proc. R. Soc.* **1991**, 97B, 17.
- 2 Pfeiffer, T.; Forberich, O.; Comes, F. J. *Can. J. Phys. Rev. Can. Phys.* **2001**, 79(2-3), 131.
- 3 Ren, X.-R.; Wang, H.-X.; Shao, K.-S.; Miu, G.-F.; Tang, X.-Y. *Environ. Sci.* **2002**, 23(4), 26 (in Chinese). (任信荣, 王会祥, 邵可声, 缪国芳, 唐孝炎, 环境科学, **2002**, 23(4), 26.)
- 4 Zhang, J.; Chen, Z.-L. *Environ. Sci.* **1998**, 18(1), 62 (in Chinese). (张晶, 陈宗良, 环境科学, **1998**, 18(1), 62.)
- 5 Sun, J.-Q. *Atmospheric Pollution Detected by Laser*, Science Press, Beijing, **1992**, p. 120 (in Chinese). (孙景群, 激光探测大气污染, 科学出版社, 北京, **1992**,

- p. 120.)
- 6 Lemaire, J. L. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*(11), 6657.
- 7 Barrow, R. F. *Ark. Fys. Semin. Trondheim* **1956**, *11*, 281.
- 8 Berry, M. T.; Mitchell, R. B. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5551.
- 9 Qimu, S.-R.; Zhao, Y.-F.; Jing, X.-G.; Qin, Y.-L.; Li, X.-Y.; Su, W.-H. *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* **2003**, *20*(1), 75 (in Chinese).
(其木苏荣, 赵永芳, 井孝功, 秦艳利, 李新营, 苏文辉, 原子与分子物理学报, **2003**, *20*(1), 75.)
- 10 Joens, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 11041.
- 11 Ruscic, B.; Wagner, A. F.; Harding, L. B. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2727.
- 12 Zhou, W.; Yuan, Y.; Zhang, J.-S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*(19), 9989.
- 13 (a) Werner, H. J.; Knowles, P. J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*(9), 5803.
(b) Knowles, P. J.; Werner, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145*, 514.
(c) Knowles, P. J.; Werner, H. J. *Theor. Chim. Acta* **1992**, *84*, 95.
- 14 Bian, W.-S.; Werner, H. J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 220.
- 15 Veszpremi, T.; Feher, M. *Quantum Chemistry: Fundamentals to Applications*, Kluwer Academic/Plenum, Dordrecht, New York, **1999**.
- 16 Ira, N. L. *Quantum Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston, **1999**.
- 17 MOLPRO2002.6 is a package of *ab initio* programs written by Werner, H. J.; Knowles, P. J.; Schütz, M.; Lindh, R.; Celani, P.; Korona, T.; Rauhut, G.; Manby, F. R.; Amos, R. D.; Bernhardsson, A.; Berning, A.; Cooper, L. D.; Deegan, M. J. O.; Dobbyn, A. J.; Eckert, F.; Hampel, C.; Hetzer, G.; Lloyd, A. W.; McNicholas, S. J.; Meyer, W.; Mura, M. E.; Nicklaß, A.; Palmieri, P.; Pitzer, R.; Schumann, U.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarroni, R.; Thorsteinsson, T.
- 18 Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- 19 Rydberg, R. Z. *Physik* **1931**, *73*, 376.
- 20 Murrell, J. N.; Sorbe, K. S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1974**, *70*, 1552.
- 21 Zhu, Z.-H. *Molecular Structures and Potential Function*, Science Press, Beijing, **1997**, Chapter 4.4 (in Chinese).
(朱正和, 分子结构与分子势能函数, 科学出版社, 北京, **1997**, 第 4.4 章.)
- 22 Schaftenaar, G. *MOLDEN3.4*, CAOS/CAMM Center, Netherlands, **1998**.
- 23 (a) Werner, H. J.; Knowles, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5053;
(b) Knowles, P. J.; Werner, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *115*, 259.
- 24 Esposti, A. D.; Werner, H. J. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*(5), 3351.
- 25 Berry, M. T.; Brustein, M. R.; Adamo, J. R.; Lester, M. J. *Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5551.
- 26 Berry, M. T.; Brustein, M. R.; Lester, M. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 17.
- 27 (a) Huber, K. P.; Herberg, G.; Linstrom, P. J.; Mallard, W. G. (Eds.) *Constants for Diatomic Molecules* (data prepared by Gallagher, J. W.; Johnson, R. D. in *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database No. 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, **2001**, 20899. (<http://webbook.nist.gov/>).
(b) Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, **2001**, 20899 (<http://srdata.nist.gov/>).
- 28 Ruscic, B.; Feller, D.; Dixon, D. A.; Peterson, K. A.; Harding, L. B.; Asher, R. L.; Wagner, A. F. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1.
- 29 Carlone, C.; Dalby, F. W. *Can. J. Phys.* **1969**, *47*, 1945.

(A0409204 SHEN, H.)