

# OCIO 里德堡态激发能的准确预测及其 阴离子低能激发态的从头算研究

魏子章<sup>1</sup>, 李步通<sup>1</sup>, 潘清江<sup>2</sup>, 张红星<sup>1</sup>

(1. 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;  
2. 黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

**摘要** 采用全活化空间自洽场方法(CASSCF)研究了 OCIO 阴离子 7 个低能电子态及其自由基的基态. 为了进一步考虑动态电子相关效应, 采用二级多组态微扰理论(CASPT2)获得更加可靠的能量值. 此外, 在 ANO-L 基组的基础上, 在 OCIO 自由基的电荷中心增加了为研究里德堡态所建立的  $1s1p1d$  的波函数, 并应用多组态二级微扰理论(MS-CASPT2)方法获得了里德堡态的准确电子激发能.

**关键词** OCIO; 全活化空间自洽场方法; 二级多组态微扰理论; 激发态; 里德堡态

**中图分类号** O641      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2007)11-2183-04

$\text{ClO}_2$  与极地同温层中臭氧的损耗具有极其密切的关系, 近年来它的化学性质在实验和理论上引起了科学工作者的极大关注<sup>[1-17]</sup>.  $\text{ClO}_2$  通常存在两种不同的异构体, 即  $\text{ClOO}$  和  $\text{OCIO}$ .  $\text{ClOO}$  十分不稳定, 易分裂产生氧气和氯原子, 引起臭氧层的损耗; 而  $\text{OCIO}$  分裂的主要产物是  $\text{ClO}$  和氧原子, 不会直接破坏臭氧层, 但往往通过光异构化形成  $\text{ClOO}$  异构体破坏臭氧层. 此外, 里德堡态是原子、分子体系中构成激发电子态的重要组成部分. 20 世纪 90 年代, Flesch, Hubinge 和 Marston 等<sup>[1,11,12]</sup> 研究了  $\text{OCIO}$  自由基吸收光谱中的里德堡系列, 但是对于吸收光谱中一些里德堡带的起源指认还存在争议. 对于  $\text{OCIO}$  阴离子的实验和理论研究则报道较少<sup>[8-10,15-17]</sup>. 而且理论研究往往仅集中在基态, 对激发态的性质的研究比较少见.

本文采用 CASSCF 方法研究了  $\text{OCIO}$  自由基基态及其阴离子的单重和三重低能激发态. 给出了相应的稳定几何构型及频率. 为了更好地考虑电子的动态相关效应, 用 CASSCF 波函数作为零级参考波函数, 应用 CASPT2 方法获得更加可靠的能量值. 在研究  $\text{OCIO}$  里德堡态时, 根据 Fülcher 等<sup>[18]</sup> 建议的方法建立了  $1s1p1d$  的里德堡函数, 为了改善里德堡系列的渐近行为把函数加在分子的电荷中心. 根据 MS-CASPT2 方法的计算结果分析了  $\text{OCIO}$  吸收谱, 指认了吸收谱中属于里德堡态的跃迁并与实验结果进行了比较.

## 1 理论方法

在对  $\text{OCIO}$  自由基及阴离子进行 CASSCF 计算时, 活化空间的选择十分重要. 在 Hartree-Fock 理论水平下,  $\text{OCIO}$  的 12 个价轨道按分子轨道能量增加的次序做如下排列:  $5a_1, 3b_2, 6a_1, 2b_1, 4b_2, 7a_1, 1a_2, 8a_1, 5b_2, 9a_1, 3b_1, 10a_1$ . 由于  $3b_2$  分子轨道与  $6a_1$  分子轨道之间的能量差大于 5 eV, 删除  $5a_1$  及  $3b_2$  分子轨道, 并在此基础上增加 3 个虚轨道 ( $11a_1, 6b_2$  和  $4b_1$ ), 在  $C_{2v}$  点群下按  $a_1, b_2, a_2$  和  $b_1$  对称性排列构成 (6,3,1,3) 的活化空间. 此外, 在计算  $\text{OCIO}$  吸收谱时, 为了能够更准确地预测绝大部分的里德堡态和价态的激发能, 我们选择更大的活化空间, 对  $A_1$  对称性活化空间选择 (14,2,1,2),  $B_2$  对称性选择 (2,15,1,2),  $A_2$  和  $B_1$  对称性分别选择 (2,2,12,2) 和 (2,2,1,14) 的活化空间. 同时为了更好地描述里德堡态的渐近行为, 在所使用的基组上增加自行建立的  $1s1p1d$  里德堡函数, 且把其加在分子的电荷中

收稿日期: 2006-03-31.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20573042, 20173021 和 20333050)资助.

联系人简介: 张红星, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事量子化学计算研究. E-mail: zhanghx@mail.jlu.edu.cn

心. 以上计算均使用 ANO (Atomic natural orbitals) 基组在 SGI/O3800 服务器上完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 几何结构

在  $C_{2v}$  对称性下, 计算所得  $\text{OCIO}^-$  低能单重和三重电子态的几何构型参数和频率值列于表 1. 从表 1 中可以看出, 在 CASSCF 和 CASPT2 理论水平下,  $\text{OCIO}^-$  的基态是  $^1A_1$  电子态. 基态的计算键长、键角分别为 0.1572 nm 和  $111.66^\circ$ , 与  $\text{NH}_4\text{ClO}_2$  晶体<sup>[14]</sup> 中的测量值 0.157 nm 和  $110.5^\circ$  以及光电子谱<sup>[8]</sup> 中的测量值  $(0.1563 \pm 0.002)$  nm 和  $(112 \pm 2)^\circ$  符合得很好. 同时与以前的理论研究结果 0.1571 nm 和  $113.9^\circ$  一致<sup>[16]</sup>. 此外计算所得的对称性伸缩频率值与实验值<sup>[8]</sup> 符合得很好.

Table 1 Calculated spectroscopic constants for the electronic states of  $\text{OCIO}^-$  anion\*

State	Theory				$\Delta E/\text{eV}$		Expt.		
	$r_e/\text{nm}$	$\theta/(\circ)$	$\omega_1/\text{cm}^{-1}$	$\omega_2/\text{cm}^{-1}$	CASSCF	CASPT2	$r_e/\text{nm}$	$\theta_e/(\circ)$	$\omega_1/\text{cm}^{-1}$
$^1A_1$	0.1572	111.66	786.11	402.63	0.0000	0.0000	0.1563(2) <sup>[8]</sup> , 0.157 <sup>[14]</sup>	$112 \pm 2$ <sup>[8]</sup> , $110.5$ <sup>[14]</sup>	$774 \pm 25$ <sup>[8]</sup>
$1^3A_2$	0.1977	95.22	284.22	167.27	3.1919	2.6667			
$1^1A_2$	0.1790	92.65	399.69	304.22	3.9729	3.0177			
$1^3B_1$	0.1489	110.82	902.62	512.55	3.1865	3.4803			
$1^1B_1$	0.1488	110.93	916.33	514.55	3.2572	3.5755			
$1^3A_1$	0.1479	117.39	927.58	460.68	4.0980	4.0245			
$1^1B_2$	0.1632	84.93	720.65	375.45	4.7348	5.4395			

\* The CASSCF and the CASPT2 energies are  $-609.3042$  and  $-610.1395$  Hartree for  $^1A_1$  state, respectively.

从表 1 可以看出, 与基态几何构型参数相比,  $1^1B_1$ ,  $1^3B_1$  和  $1^3A_1$  电子态的键长缩短. 比较基态与  $1^1B_1$  和  $1^3B_1$  电子态的主要组态的电子排布可知, 这两个电子态主要是由基态电子排布中  $3b_1 \rightarrow 11a_1$  单电子跃迁构成的. 由于两个单电子分别占据  $b_1$  和  $a_1$  两个正交的分子轨道, 产生的交换分裂能很小, 从表 1 可以看出,  $1^1B_1$  和  $1^3B_1$  电子态的几何构型和能量十分接近. 此外, 根据表 1 的计算结果,  $1^1A_2$  和  $1^1B_2$  电子态的键长与基态的相比有所增加.  $1^3A_2$  和  $1^1A_2$  电子态主要是由于  $3b_1 \rightarrow 6b_2$  的单电子跃迁引起的. 从轨道性质可知,  $3b_1$  分子轨道本质上是  $\pi^*$  反键, 而  $6b_2$  分子轨道是  $\sigma^*$  反键, 因而使  $1^3A_2$  和  $1^1A_2$  电子态的 Cl—O 键增加. 同时由于两个单电子分别占据  $b_1$  和  $a_2$  两个相同  $\pi$  对称性的分子轨道, 因而产生很大的能量分裂, 说明  $1^3A_2$  和  $1^1A_2$  电子态的几何结构发生比较大的变化. 我们发现每个单-三电子对中三重态的能量最低, 从我们的计算结果中可以预测  $1^3A_2$  电子态是第一激发态.

### 2.2 吸收谱

首先在 CASSCF 理论水平下, 获得了  $\text{OCIO}$  自由基基态的稳定几何构型; 基态 ( $X^2B_1$ ) 的主要组态的电子排布为 (core)  $6a_1^2 4b_2^2 7a_1^2 2b_2^2 8a_1^2 1a_2^2 5b_2^2 3b_1^1$ ; 计算的键长和键角分别为 0.1477 nm 和  $116.10^\circ$ , 与实验和以前的理论结果一致. 然后在此几何构型下, 应用 Franck-Condon 原理计算  $\text{OCIO}$  自由基的垂直吸收谱, 具体结果列于表 2.

通过电子态的主要组态 MS-CASPT2 方法能够很好的确定电子态的特征. 对于里德堡态  $\langle x^2 \rangle$ ,  $\langle y^2 \rangle$  和  $\langle z^2 \rangle$  的期望值大于基态和价激发态. 计算结果中, 在最低的里德堡态下, 有 5 个价激发态, 分别为  $1^2A_2$ ,  $1^2B_2$ ,  $1^2A_1$ ,  $2^2B_2$  和  $2^2A_2$  电子态; 其计算得到的垂直激发能分别为 2.748, 2.838, 4.574, 5.116 和 5.777 eV. 根据偶极跃迁选择定则, 在  $C_{2v}$  对称性下除了  $A_1 \leftrightarrow A_2$ ,  $B_1 \leftrightarrow B_2$  外, 所有的跃迁都是允许的. 因此可以预测,  $1^2B_2$  和  $2^2B_2$  的跃迁强度是很弱的, 且在吸收谱中起的作用很小.  $1^2A_2$  电子态的激发能为 2.748 eV, 与实验和理论计算值 3.66 eV 相差较大, 这是由于在计算里德堡态时, 选择的活化空间不同引起的, 说明电子相关效应对激发能的计算是十分重要的. 较高的价激发态,  $2^2B_1$ ,  $3^2A_2$ ,  $3^2B_1$ ,  $3^2A_1$ ,  $3^2B_2$ ,  $5^2A_2$ ,  $8^2A_2$  和  $8^2A_1$  的激发能分别为 7.067, 7.186, 7.358, 7.695, 7.831, 8.017, 8.541 和 9.918 eV. 对于  $2^2B_1$ ,  $3^2B_1$ ,  $3^2A_1$  和  $3^2B_2$  态, 与基态相比它们的  $\langle x^2 \rangle$ ,  $\langle y^2 \rangle$  和  $\langle z^2 \rangle$  期望值较大, 这是由于它们混有少量的里德堡态.  $3^2A_2$  态表现出明显的多组态特征, 除了一个主要的单电子跃迁组态

(56%), 它还包括一个 28% 的双电子跃迁组态. 在我们的计算结果中其它的价激发态的激发能位于 10.47 eV 以上, 且在此能量范围内没有发现里德堡态.

**Table 2 The CASSCF and MS-CASPT2 excitation energies(eV) for the absorption spectrum of OCIO radical, with ANO-type basis set + 1s1p1d(Rydberg Functions)**

State <sup>a</sup>	Character	$\Delta E(\text{CASSCF})$	$\Delta E(\text{MS-CASPT2})$	$E_{\text{Exp.}}$	State <sup>a</sup>	Character	$\Delta E(\text{CASSCF})$	$\Delta E(\text{MS-CASPT2})$	$E_{\text{Exp.}}$
$1^2B_1$	Groundstate				$8^2A_2$		13.317	8.541	
$1^2A_2$		5.399	2.748		$5^2A_1$	$3b_1 \rightarrow 3d_{z^2}$	8.449	8.835	8.920 <sup>c</sup>
$1^2B_2$		5.127	2.838		$5^2B_1$	$3b_1 \rightarrow 3d_{xz}$	7.962	8.852	
$1^2A_1$		5.298	4.574		$4^2B_2$	$3b_1 \rightarrow 3d_{yx}$	9.105	8.922	
$2^2B_2$		6.035	5.116		$5^2B_2$	$5b_2 \rightarrow 4p_x$	12.191	8.977	
$2^2A_2$		10.751	5.777		$9^2A_2$	$1a_2 \rightarrow 4p_x$	10.365	9.007	
$2^2A_1$	$3b_1 \rightarrow 4s$	6.487	6.756	6.780 <sup>b,c</sup>	$6^2A_1$	$3b_1 \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$	8.746	9.211	
$2^2B_1$		9.853	7.067		$6^2B_2$	$5b_2 \rightarrow 5p_x$	13.162	9.393	
$3^2A_2$		15.576	7.186		$6^2B_1$	$3b_1 \rightarrow 5p_x$	8.661	9.668	9.083 <sup>b,c</sup>
$3^2B_1$		9.478	7.358		$7^2A_1$	$3b_1 \rightarrow 5p_z$	9.543	9.894	
$4^2B_1$	$3b_1 \rightarrow 4p_x$	6.631	7.663	7.618 <sup>b,c</sup>	$8^2A_1$		13.608	9.918	
$4^2A_2$	$5b_2 \rightarrow 4s$	11.396	7.693		$10^2A_2$	$1a_2 \rightarrow 5p_x$	16.196	10.906	
$3^2A_1$		8.171	7.695		$9^2A_1$		10.493	10.476	
$3^2B_2$		9.423	7.831		$7^2B_1$		11.064	11.222	
$4^2A_1$	$3b_1 \rightarrow 4p_z$	7.638	7.962	7.907 <sup>b,c</sup>	$11^2A_2$		14.389	11.973	
$5^2A_2$		15.774	8.017		$10^2A_1$		12.139	12.076	
$6^2A_2$	$5b_2 \rightarrow 5s$	12.324	8.231		$8^2B_1$		13.244	12.136	
$7^2A_2$	$3b_1 \rightarrow 3d_{yz}$	10.109	8.444	8.583 <sup>c</sup>	$7^2B_2$		12.713	12.204	

a. The character and ordering of the states are those obtained with the MS-CASPT2 method. The energy unit is as in eV; b. the experimental values were taken from ref. [1]; c. the experimental values were taken from ref. [12].

在 OCIO 分子中, 参考 Cl 原子定义里德堡态的主量子数, 因此对于  $s, p$  系列  $n \geq 4$ , 而对于  $d$  系列  $n \geq 3$ . 从最高占据分子轨道  $3b_1$  到相应里德堡轨道的跃迁收敛于第一电离势. 在 CASSCF 和 MS-CASPT2 理论水平下, 最低的里德堡态为  $2^2A_1$ , 相应于  $3b_1 \rightarrow 4s$  跃迁, 其激发能为 6.756 eV. 与实验测量值<sup>[1,12]</sup> 6.780 eV 一致.  $4^2B_1$  和  $4^2A_1$  电子态分别对应于  $3b_1 \rightarrow 4p_x, 3b_1 \rightarrow 4p_z$  的跃迁(分子位于  $yz$  平面). 其激发能 7.663, 7.962 eV 与实验测量值<sup>[1,12]</sup> 7.618, 7.907 eV 十分接近. 对应于  $3b_1 \rightarrow 5p_x, 3b_1 \rightarrow 5p_z$  跃迁的里德堡态分别为  $6^2B_1$  和  $7^2A_1$  电子态, 其电子激发能分别为 9.668 和 9.894 eV. 对于  $3b_1 \rightarrow 3d$  系列的跃迁位于 8.44—9.21 eV 之间, 分别对应于  $7^2A_2 (3b_1 \rightarrow 3d_{yz}), 5^2A_1 (3b_1 \rightarrow 3d_{z^2}), 5^2B_1 (3b_1 \rightarrow 3d_{xz}), 5^2B_2 (3b_1 \rightarrow 3d_{yx})$  和  $6^2A_1 (3b_1 \rightarrow 3d_{x^2-y^2})$ , 其相应的激发能为 8.444, 8.835, 8.852, 8.922 和 9.211 eV.

在上述能量范围内, 实验中关于带的起源有不同的指认<sup>[1,12]</sup>. Flesch 等<sup>[1]</sup> 认为 8.583 eV ( $7^2A_2$ ) 带的起源应该指认为  $3b_1 \rightarrow 4d$ , 但是我们根据 Cl 原子的主量子数更倾向于 Marston 等<sup>[12]</sup> 的指认  $3b_1 \rightarrow 3d$ . 对于 8.920 eV 带的起源, Flesch 指认为  $3b_1 \rightarrow 5p$  的跃迁, 然而通过 MS-CASPT2 方法分析得出的电子分布, 我们支持 Marston 等  $3b_1 \rightarrow 3d$  的指认. 然而实验中没有进一步给出  $3b_1 \rightarrow 3d$  具体跃迁到哪一个  $3d$  里德堡轨道, 在 MS-CASPT2 水平下,  $3b_1 \rightarrow 3d_{z^2}, 3b_1 \rightarrow 3d_{xz}$  以及  $3b_1 \rightarrow 3d_{yx}$  的激发能处于简并状态, 与实验测量的 8.920 eV 十分接近;  $3b_1 \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$  的激发能为 9.211 eV, 仅仅与实验值相差 0.3 eV. 此外, 对内层  $1a_2$  和  $5b_2$  电子, 在我们的计算结果中分别得到了 2 和 4 个里德堡态跃迁. 对  $5b_2$  电子分别是  $4^2A_2 (5b_2 \rightarrow 4s), 6^2A_2 (5b_2 \rightarrow 5s), 5^2B_2 (5b_2 \rightarrow 4p_x)$  和  $6^2B_1 (3b_1 \rightarrow 5p_x)$  跃迁, 其激发能分别为 7.693, 8.231, 8.977 和 9.393 eV. 对  $1a_2$  电子分别是  $9^2A_2 (1a_2 \rightarrow 4p_x)$  和  $10^2A_2 (1a_2 \rightarrow 5p_x)$  跃迁, 其激发能分别为 9.007 和 10.906 eV.

## 参 考 文 献

- [1] Flesch R., Rühl E., Hottmann K., et al. J. Phys. Chem. [J], 1993, **97**: 837—844  
 [2] Esposito A. P., Stedl T., Jönsson H., et al. J. Phys. Chem. A[J], 1999, **103**: 1748—1757

- [ 3 ] Richard E. C. , Wickham-Jones C. T. , Vaida V. . J. Phys. Chem. [J] , 1989 , **93** : 6346—6350
- [ 4 ] Richard E. C. , Vaida V. . J. Chem. Phys. [J] , 1991 , **94** : 153—162
- [ 5 ] Müller H. S. P. , Willner H. . J. Phys. Chem. [J] , 1993 , **97** : 10589—10598
- [ 6 ] Ortigoso J. , Escribano R. , Burkholder J. B. , *et al.* . J. Mol. Spectrosc. [J] , 1992 , **155** : 25—43
- [ 7 ] Ortigoso J. , Escribano R. , Burkholder J. B. , *et al.* . J. Mol. Spectrosc. [J] , 1993 , **158** : 347—356
- [ 8 ] Gilles M. K. , Polak M. L. , Lineberger W. C. . J. Chem. Phys. [J] , 1992 , **96** : 8012—8020
- [ 9 ] Wang X. B. , Wang L. S. . J. Chem. Phys. [J] , 2000 , **113** : 10928—10933
- [ 10 ] Distelrath V. , Boesl U. . Faraday Discuss. [J] , 2000 , **115** : 161—174
- [ 11 ] Hubinge S. , Nee J. B. . Chem. Phys. [J] , 1994 , **181** : 247—257
- [ 12 ] Marston G. , Walker I. C. , Mason N. J. , *et al.* . J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. [J] , 1998 , **31** : 3387—3405
- [ 13 ] Wahner A. , Tyndall G. S. , Ravishankara A. R. . J. Phys. Chem. [J] , 1987 , **91** : 2734—2738
- [ 14 ] Gillespie R. B. , Sparks R. A. , Trueblood K. N. . Acta Crystallogr. [J] , 1959 , **12** : 867—872
- [ 15 ] Perterson K. A. . J. Chem. Phys. [J] , 1993 , **99** : 302—307
- [ 16 ] Beltrán A. , Andrés J. , Noury S. , *et al.* . J. Phys. Chem. A [J] , 1999 , **103** : 3078—3088
- [ 17 ] Mahapatra S. , Krishnan G. M. . J. Chem. Phys. [J] , 2001 , **115** : 6951—6960
- [ 18 ] Roos B. O. , Fuölscher M. , Malmqvist P. A. , *et al.* . Theoretical Studies of the Electronic Spectra of Organic Molecules [M] , The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995 : 357—431

## Accurate Prediction of Excited Energy of Rydberg States of OCIO and *Ab Initio* Investigation of Excited States of OCIO Anion with a Low Energy

WEI Zi-Zhang<sup>1</sup> , LI Bu-Tong<sup>1</sup> , PAN Qing-Jiang<sup>2</sup> , ZHANG Hong-Xing<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023;

2. School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Haerbin 150080, China)

**Abstract** By using the complete active space self-consistent field (CASSCF) method with large atomic natural orbital (ANO-L) basis set, seven electronic states of the OCIO<sup>-</sup> anion were calculated. The optimized geometry of the ground state with ANO basis set agrees better with the experimental and previous theoretical values. Furthermore, the stable geometries of three singlet and three triplet excited states were obtained. Taking the further correlation effects into account, the second-order perturbation (CASPT2) calculations were carried out for the energetic calibration. Furthermore, the Rydberg states of the OCIO radical were investigated by using multiconfigurational CASPT2 (MS-CASPT2) theory under the basis set of ANO-L functions augmented with an adapted *1s1p1d* Rydberg functions that have specially been built for this study. Ten electronic excited states were found for the transition from *3b<sub>1</sub>* electron into the Rydberg orbitals. The *3b<sub>1</sub>→ns* and *3b<sub>1</sub>→np* series agreed excellent with the experimental values, and the assignment of *3b<sub>1</sub>→3d* series supported the results of Marston. Meanwhile, two and four Rydberg states were computed for the transition of *1a<sub>2</sub>* and *5b<sub>2</sub>* electron, respectively.

**Keywords** OCIO; Complete active space self-consistent field (CASSCF); Second-order perturbation (CASPT2); Excited state; Rydberg state

(Ed. : D, I)