

HO₂ 自由基电子激发态的理论研究

李步通¹, 魏子章¹, 潘清江², 张红星¹, 孙家锤¹

(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 CASPT2/CASSCF 方法对 HO₂ 自由基进行统计算, 优化了三个电子态的稳定点几何构型, 得到详细的频率数据. 利用垂直激发计算确定了 3 个里德堡态、11 个价电子态的电子结构以及在三种理论水平上 (CASSCF, SS-CASPT2 和 MS-CASPT2) 的能量信息. 计算中使用了 ANO-L 和 ANO-L⁺ 基组, 验证了已知实验数据的同时, 通过与其它理论计算结果的对比, 揭示了应用弥散轨道系数对于该体系激发态研究的重要性.

关键词 电子激发态; CASPT2; 里德堡态; HO₂ 自由基

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)11-2168-03

大气中的 HO₂ 自由基主要产生于羟基自由基与一氧化碳的反应, 生成的氢原子与氧气在第三体存在下反应生成 HO₂ 自由基: OH + CO → H + CO₂, H + O₂ + M → HO₂ + M. HO₂ 可进一步通过 HO₂ + O₃ → OH + 2O₂, OH + O₃ → HO₂ + O₂ 反应导致臭氧的破坏^[1]. 由于这是一个循环反应, 因此对臭氧层破坏极大. 同时, HO₂ 可自身聚合, 生成双氧水: HO₂ + HO₂ → H₂O₂ + O₂, 又可与其它过氧化物反应, 生成较稳定的碳氧化物 CH₃O₂ + HO₂ → CH₃O₂H + O₂. 可见, 空气中的 HO₂ 自由基极其活跃, 在臭氧的破坏及各种大气化学过程中所起的作用不容忽视. 迄今, 有关 HO₂ 自由基反应机理的研究较充分, 但对于其激发态的研究尚少见报道. 本文用 CASSCF 方法和 Atomic Natural Orbital(ANO)基组, 对该分子的电子激发态进行了系统计算, 在印证前人工作的基础上取得了新的结果, 这对于完善 HO₂ 自由基的光谱数据, 以及对该分子在光照下的裂解、电离及其它光化学性质的了解, 具有重要的意义.

1 计算方法

计算采用 MOLCAS 程序, 在 CASPT2/CASSCF 水平上, 用 Atomic Natural Orbital(ANO)基组对 HO₂ 分子的三个电子态结构进行了优化. 依据 FRANCK-CONDON 规则, 用垂直激发方法对该分子的低激发及高激发电子态进行了研究, 用 CASPT2 方法进行单点能校正. 计算中分别采用 ANO-L 和 ANO-L⁺ 基组, 共计 180 个基函数, 绝热计算用的活化空间为(9,9), 垂直激发用的活化空间为(3,16).

2 结果与讨论

2.1 基态以及激发态几何构型

由于对所研究分子选择了 C_s 点群对称性, 其基态可能为 A' 或者是 A'' 对称性. 按照这两种可能, 对其几何分别进行了优化. 优化结果(表 1)表明, 在 CASSCF/CASPT2 水平上 1²A' 比 X²A'' 分别高出 1.149 和 0.921 eV. 因此, 指认 X²A'' 为 HO₂ 自由基的电子基态. 对各电子态几何的比较分析结果表明, 从基态的 ²A'' 到激发态的 ²A'' 与 ²A', 氢氧键长基本保持不变, 而氧氧键长从 X²A'' 的 0.135 nm 伸长到 ²A'' 的 0.143 3 nm, ¹2A' 的 0.177 8 nm. 而氢氧键与氧氧键间的夹角从基态的 103.47° 缩小为 ²A'' 的 100.57°, ¹2A' 的 90.41°. 这些几何结构上的改变与各个电子态的电子跃迁属性保持一致. 基态的电子结构为 [core](σ*)²[n(p_x)]²(π*)¹, 基态轨道排序为 [core](1a'')²(7a')²(2a'')¹, 此排序与 Li 等^[2] 的计算

收稿日期: 2005-12-31.

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

联系人简介: 张红星(1963 年出生), 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

结果相符. 其它电子态的电子结构基本可以表示为相对于基态结构的电子跃迁, 即 $2^2A''$ 态为氧氧间的单电子跃迁 ($\pi \rightarrow \pi^*$), $1^2A'$ 相对于氧氧间的单电子跃迁 ($n \rightarrow \pi^*$). 本文计算得到的结构参数与其它实验^[1]、计算^[3,4]得到的几何参数基本一致. 通过对频率分析得到了 HO₂ 自由基的三种振动模式下的振动频率, 与其它的理论^[3]和实验^[5~9]数据在误差允许的范围一致.

Table 1 The adiabatic data obtained by using CASPT2/CASSCF method in ANO-L basis set, together with the data from the literatures*

State	Nature(e^2)	Cas/Pt2/eV	$R_{(H-O)}/$ nm	$R_{(O-O)}/$ nm	$\alpha_{(O-O-H)}/$ ($^\circ$)	ν_1 (Intensity)/ cm ⁻¹	ν_2 (Intensity)/ cm ⁻¹	ν_3 (Intensity)/ cm ⁻¹
X^2A'' [core] ($7a''^2(2a'')^1(0.9)$)		0.000/0.000 ^a	0.097 4	0.135 0	103.53	3 650.13(27.8)	1 581.63(44.6)	1 099.85(22.4)
Exp.			0.096 ^[3]	0.133 6 ^[3]	104 ^[3]		1 371.92 ^[7]	1 097.62 ^[7]
			0.097 7 ^[5]	0.133 5 ^[5]	104 ^[4]	3 455.00 ^[9]	1 411.00 ^[9]	1 080.00 ^[6]
			0.097 1 ^[11]	0.133 0 ^[11]	104.3 ^[11]			1 077.1 ^[8]
$1^2A'$	$7a'' \rightarrow 2a''(0.93)$	1.149/0.921	0.097 3	0.143 3	100.57	3 699.52(52.2)	1 296.81(52.5)	867.18(12.9)
Exp.		0.87 ^[10]						
		1.13 ^[2] /1.12 ^[2]						
$2^2A''$	$1a'' \rightarrow 2a''(0.65)$ $X^2A''(0.18)$	4.303/4.158	0.098 3	0.177 8	90.41	3 572.00(24.3)	729.76(70.0)	625.20(76.1)
Exp.		6.72 ^[2] /6.49 ^[2]						

* The ground state is located at -150.813 19 Hartree and -150.386 45 Hartree calculated in CASSCF and CASPT2 level, respectively.

2.2 绝热及垂直激发能量

在上述分子结构优化的基础上, 用二级微扰方法分别进行了绝热和非绝热能量计算. 计算采用 ANO-L 基组, 结果见表 1. 考虑到弥散轨道对于激发态研究的重要意义, 在垂直激发能计算中使用了 ANO-L 基组, 另加一套 s, p, d 里德堡轨道构成的 ANO-L⁺ 基组. 通过垂直激发计算, 在 MS-CASPT2, SS-CASPT 和 CASSCF 水平上得到 6 个 $2^2A'$ 对称性的电子态和 8 个 $2^2A''$ 对称性的电子态的能量数值以及相对于 CASSCF 能量的跃迁强度, 结果见表 2. 在 MS-CASPT2 水平上, $2^2A'$ 对称性的 6 个电子激发态分别位于 0.779, 6.723, 7.688, 9.624, 9.896 和 9.980 eV, $2^2A''$ 对称性的 7 个电子激发态分别位于 9.546, 11.371, 11.713, 11.796, 12.649, 13.877 和 14.361 eV. 相关能是相对于基态 X^2A'' . 其中属于德堡态的分别为 $3^2A'$, $4^2A'$, $5^2A'$, 其余为价态. 其中第一电子激发态为 $1^2A'$, 垂直相关能为 0.779(0.551) eV(括号外为 MS-CASPT2 结果, 括号内为 CASSCF 结果). 绝热激发能为 0.921(1.149)^[10] eV, 括号内为 CASSCF 结果, 括号外为 CASPT2 结果. 与 1974 年 Hunziker 等^[10]的实验结果(0.87 eV)、James 等^[11]的计算结果(0.74 eV)和 Becher 等^[12]的发射实验结果基本一致. 但是相对于最近的理论计算结果^[2]却差异较大. 2001 年, Li 等^[2]用相同的方法研究了这一体系, 得到了 HO₂ 自由基的能量最低三个垂直电子激发态, 分别位于 1.12(1.33), 6.49(6.72), 7.71(7.80) eV(括号外为 CASPT2 的结果, 分别对应于 $1^2A'$, $2^2A''$, $2^2A'$). 其中第一激发态 $1^2A'$ 位于 1.12(1.33) eV, 其数值明显偏离我们的计算结果和前人的实验结果与计算结果. 其使用的几何结构来自于密度泛函方法 DFT/6-311G++(3df, 3pd), 垂直激发计算中使用了一个相当小的基组 cc-pvdz. 虽然他们曾进行了 cc-pvdz 和 aug-cc-pvdz 两种基组的比较, 认为轨道的属性不受基组影响. 但是考虑到这种比较的粗略以及使用的双 ZETA 基组不够弥散, 我们认为其结果不够可靠. 我们计算得到的能量最低三个电子激发态为 $1^2A'$, $2^2A'$, $3^2A'$, MS-CASPT2 水平上其相对激发能分别位于 0.779, 6.723 和 7.688 eV. 可以看到, 与 Li 等^[2]的计算结果相比, 虽然除第一激发态外, 其它激发态的数值比较接近, 但是激发态的归属却有着本质的不同. 参考上文提到的基态轨道排序, 本文的计算结果是合理的. 我们得到的 3 个单电子跃迁 $7a'' \rightarrow 2a''$, $2a'' \rightarrow 8a'$, $2a'' \rightarrow 9a'$ 形成了能量最低的三个电子激发态, 而 $3a''$ 轨道能量相对较高, 不容易在低价态跃迁中出现. 从 $3^2A'$ 的单电子轨道成分来看, 已经有了少部分里德堡成分, 因此, 可以确信里德堡轨道对于 HO₂ 低激发态的研究的确具有重要意义, 正是由于缺乏弥散函数, 使得其第一电子激发态的结果相对于实验值估计过高. Li 等^[2]提到的第四电子态 $2^2A''$ (7.71 eV) 在我们的计算结果中其相对能量为 9.546 eV. 其余各个电子态数据见表 2, 偶极跃迁强度相对于基态 X^2A'' . 其中里德堡态为首次得到.

Table 2 The vertical excitation energies at RASSCF, SS-CASPT2 and MS-CASPT2 levels using ANO-L⁺ basis set

State	Nature	MS-c ²	MS-Pt2/eV	RAS/eV	SS-Pt2/eV
X ² A''	[core](7a') ² (2a'') ¹	0.98	0	0	0
1 ² A'	7a'→2a''	0.99	0.779	0.551	0.739
2 ² A'	2a''→8a'	0.95	6.723	7.044	6.694
3 ² A'	2a''→3s	0.89	7.688	7.888	7.641
2 ² A''	2a''→3a''	0.80	9.546	8.556	9.614
4 ² A'	2a''→3p _y	0.70	9.624	9.472	9.590
5 ² A'	2a''→3p _x	0.96	9.896	10.585	9.848
6 ² A'	2a''→9a'	0.43	9.980	9.877	9.924
	2a''→10a'	0.50			
3 ² A''	2a''→4a''	0.79	11.371	10.298	11.429
4 ² A''	2a''→6a''	0.59	11.713	10.621	11.647
5 ² A''	2a''→5a''	0.54	11.796	10.706	11.756
6 ² A''	2a''→3a'',(7a'→2a'') ²	0.81	12.649	10.879	12.479
7 ² A''	2a''→7a''	0.80	13.877	12.677	13.843
8 ² A''	2a''→4a'',(7a'→2a'') ²	0.81	14.361	12.571	14.205

参 考 文 献

- [1] Paul S., Monks. . Chem. Soc. Rev. [J], 2005, **34**: 376—395
- [2] Li Y. M., Francisco Joseph S. . J. Chem. Phys. [J], 2001, **114**: 211—214
- [3] Blint R. J., Johnston H. S. . J. Chem. Phys. [J], 1973, **59**: 6220—6228
- [4] Beers Y., Howard C. J. . J. Chem. Phys. [J], 1976, **64**: 1541—1543
- [5] Johns J. W. C., McKellar A. R. W., Riggall M. . J. Chem. Phys. [J], 1977, **68**: 3957—3966
- [6] Zahniser Mark S., Stanton Alan C. . J. Chem. Phys. [J], 1984, **80**: 4951—4960
- [7] Nagai Keiichi, Endo Yasuki, Hirota Eizi. J. Mol. Spectrosc. [J], 1981, **89**: 520—527
- [8] Zahniser Mark S., McCurdy Keith E., Stanton Alan C. . J. Phys. Chem. [J], 1989, **93**: 1065—1070
- [9] Yamada Chikashi, Endo Yasuki, Hirota Eizi. J. Chem. Phys. [J], 1983, **78**: 4379—4384
- [10] Hunziker H. E., Wendt H. R. . J. Chem. Phys. [J], 1972, **60**: 4622—4623
- [11] James L., Gole Gole, Edward F. Hayes. J. Chem. Phys. [J], 1972, **57**: 360—363
- [12] Becher K. H., Fink E. H., Langen P. *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 1974, **60**: 4623—4625

A Theoretical Study of Excited States of HO₂ Radical

LI Bu-Tong¹, WEI Zi-Zhang¹, PAN Qing-Jiang², ZHANG Hong-Xing^{1*}, SUN Chia-Chung¹

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

2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract CASSCF and CASPT2 calculations on the HO₂ radical were performed in atom natural orbital basis sets(ANO-L and ANO-L⁺). The geometries for three electronic states are optimized at CASSCF level and the energies of these electronic states were located adiabatically at CASSCF, SS-CASPT2 and MS-CASPT2 level. The first excited energy were simulated as 0.779 eV vertically and 0.921 eV adiabatically. These data are consistent with those of the experimental values 0.74—0.88 eV, compared to the vertical energy of 1.12 eV from literature. Three Rydberg states and eleven valence excited states are located vertically in CASSCF, SS-CASPT2 and MS-CASPT2 levels. The lowest four low-lying electronic states are 1²A', 2²A' and 3²A' in the order of energy which disagreed with the former confirmed order X²A', A²A'' and B²A'. Through discussing the discrepancies in detail the important significance of the dispersion orbital for the title molecule are confirmed.

Keywords Electronic excitation state; CASPT2; Rydberg states; HO₂ radical

(Ed.: D, I)