

HSO 自由基电子基态激发态的 CAS 计算研究

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 130021;

2. 黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

摘要 使用 CASSCF 方法和 ANO-L 基组优化了 HSO 自由基的基态和 3 个低占据激发态的结构, 并采用包括更多电子动态相关能的 CASPT2 方法进行了单点能校正. 频率计算结果表明, 优化的 4 个几何为势能面上的稳定点. 通过电子结构的研究合理地解释了各个激发态相对于电子基态的结构变化.

关键词 激发态; CASPT2; HSO 自由基

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)06-1107-03

由于 HSO 自由基及其带电离子与环境化学紧密相关, 因此受到广泛关注. 在众多含硫化合物中 HSO 自由基通过 $\text{HS} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HSO} + \text{O}_2$ 和 $\text{HSO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HS} + 2\text{O}_2$ 构成的循环反应, 对大气中的臭氧构成了极大的破坏. 在实验室中 HSO 自由基可以通过如 $\text{O} + \text{RSH} \rightarrow (\text{Addition complex}) \rightarrow \text{HSO} + \text{R}$ 等反应合成^[1]. HSO 在大气对流层中常以激发电子态存在, 因此对其进行理论研究对于大气污染物的研究是十分重要的. Kawasaki 等^[2]使用激光诱导技术在 570 ~ 700 nm 的范围内测定了 HSO 自由基电子跃迁 ($\bar{A}^2A' \leftarrow X^2A''$) 的荧光寿命, 同时在发射光谱中观察到了 SO 伸缩振动模式 (ν_3). 随后使用脉冲激光技术获得了准确的 $\bar{A}^2A' \leftarrow X^2A''$ 激发能为 1.79 eV^[3]. Ohashi 等^[4]通过对于 $A \leftarrow X$ 跃迁的 (003) — (000) 高精度的激光诱导荧光 (LIF) 实验测定了其分子基态及第一激发态的分子结构. 本文采用 CASSCF 方法和 ANO-L 基组优化了 HSO 自由基的基态和低占据激发态的结构, 用 CASPT2 方法对单点能进行了校正.

1 计算方法

首先进行了自洽场 (SCF) 探测计算, 得到了在 Hartree-Fock 水平下的基态电子结构为 $(\text{core})(6a')^2(7a')^2(8a')^2(9a')^2(2a'')^2(10a')^2(3a'')$. 因此在几何优化的过程中我们选择了全价电子全价活化空间, 即 10 个 a' 轨道和 3 个 a'' 轨道, 在活化空间中有 13 个活化电子. 对于 HSO 自由基的几何优化和频率分析在 CASSCF/ANO-L 理论水平上进行. 为了包括更多的电子动态相关能全价活化空间自洽场二级微扰方法 (CASPT2) 被用于单点能校正, 在计算过程中使用了 ANO-L 基组 (Atom Natural Orbital Basis Set). 所有的计算使用的是 MOLCAS6.0 程序包, 在 SGI/O3800 和 IBM/P575 服务器上完成.

2 结果与讨论

2.1 基态以及激发态几何构型

对于 HSO 自由基基态, 文献报道的几何参数为数众多, 实验结果之间比较一致, 但是计算结果和实验结果之间偏差较大. 尤其是其中的 $R_{\text{S-O}}$ 由 0.1389 到 0.1577 nm 不等, 而硫氧键正是该分子的活性区域. 因此, 有必要在理论上进行深入的工作. 本文在 CASSCF/ANO-L 理论水平上, 使用 C_s 点群对称性, 分别对 $^2A''$ 和 $^2A'$ 对称性最低的两个电子态进行了理论计算, 在此基础上利用二级微扰方法 (CASPT2) 进行了单点能校正, 结果分别列于表 1 和表 2.

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 (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

基态结构的确定是进行光谱分析的基础. 从 $1^2A''$ 是所需要的电子基态. 该电子基态具有 (core) $(6a')^2(7a')^2(8a')^2(9a')^2(2a'')^2(10a')^2(3a'')$ 的电子结构, 与 HF 水平上的计算结果基本一致, 表明对于基态的电子结构描述, 单 Slater 行列式是充分的. 其中, 单占据的 HOMO 轨道 ($3a''$) 可以描述为硫碳反键, 主要由硫的 $3p_z$ 和碳上的 $2p_z$ 构成. 轨道电子云密度图列于图 1 中. 我们计算得到的基态 $1^2A''$ 多组态特征并不明显, 上面提到的组态系数达到了 0.95, 对基态电子态而言这是唯一的一个系数超过了 0.10 的组态, 因此完全可以用该电子结构描述基态. 而其它的

Table 1 Optimized geometry parameters in the ground and excited states by using CASSCF method, and the relative energie by using CASPT2 method with ANO-L basis sets*

State	Calculated data				
	CASSCF	CASPT2	R_{O-S}/nm	$\Phi_{H-S-O}/(^{\circ})$	R_{H-S}/nm
$1^2A''$	0.00	0.00	0.1493	104.8	0.1385
$1^2A'$	1.95	1.84	0.1660	93.0	0.1354
$2^2A'$	4.07	3.92	0.1538	107.8	0.1676
$2^2A''$	4.23	3.98	0.1797	100.4	0.1361

* The ground state energy of the neutral radical is -473.16187 a. u. at CASSCF level and -473.62117 a. u. at CASPT2 level, respectively.

Table 2 Calculated electronic configurations at CASPT2 level using ANO-L basis set

State	Coef	Configuration								
		$6a'$	$7a'$	$8a'$	$9a'$	$2a''$	$10a'$	$3a''$	$11a'$	$12a'$
$1^2A''$	0.95	2	2	2	2	2	2	1	0	0
$1^2A'$	0.96	2	2	2	2	2	1	2	0	0
$2^2A'$	-0.89	2	2	2	2	2	2	0	1	0
	0.18	2	2	2	2	0	2	2	1	0
	0.23	2	2	2	2	2	1	2	0	0
$2^2A''$	-0.91	2	2	2	2	1	2	2	0	0
	-0.25	2	2	2	2	2	1	1	0	1
	0.10	2	2	2	2	1	0	2	0	0

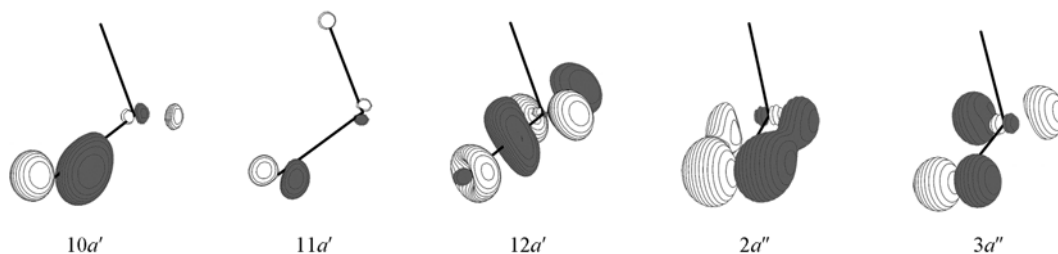


Fig. 1 Plots of the electronic density related to the electronic transitions for the excited states

电子态, 可以描述为相对于基态电子结构的单、多电子跃迁. 最终得到的基态 HSO 几何构型为 $R_{O-S} = 0.1493$ nm, $\Phi_{H-S-O} = 104.8^{\circ}$, $R_{H-S} = 0.1385$ nm (如表 1 所示), 与已知的实验、理论计算结果符合得比较好^[3,5-7].

实验上对 HSO 自由基激发态的研究报道很少^[2,3,7]. 本文计算结果中, 第一电子激发态为 $1^2A'$, 在 CASPT2 水平上能量比基态 $1^2A''$ 高 1.84 eV, 这一数值与已知的荧光光谱数据 1.81 eV^[7] 基本一致, 同时也与在各个不同理论水平下计算的结果符合得很好. 计算的 $1^2A'$ 态的几何参数为 $R_{O-S} = 0.1660$ nm, $\Phi_{H-S-O} = 93.0^{\circ}$ 和 $R_{H-S} = 0.1354$ nm, 其中作为最有活性的硫氧键长比其它计算结果更接近实验测定的 0.1661 nm. 该电子态的电子结构主要是一个系数为 0.96 的 (core) $(6a')^2(7a')^2(8a')^2(9a')^2(2a'')^2(10a')^1(3a'')^2$ 组态, 因此, 该组态可以简单地表示为相对于基态的单电子跃迁 $10a' \rightarrow 3a''$.

在绝热计算中的其余两个电子态 $2^2A'$ 和 $2^2A''$ 在文献中尚未见报道. 在已得到的计算结果中, 它们分别是第二和第三电子激发态. 在 CASPT2 水平上 $2^2A'$ 相对于电子基态能量高 3.92 eV. 其电子组态结构表现出了明显的多组态特征, 由三个组态构成, 其组态系数分别为 -0.89, 0.18 和 0.23, 对于各个组分, 除了单电子跃迁之外, 多电子跃迁同样占有非常重要的地位. 其几何结构为 $R_{O-S} = 0.1538$ nm, $\Phi_{H-S-O} = 107.8^{\circ}$, $R_{H-S} = 0.1676$ nm, 与基态几何相比, 其键角增加约 3° , 硫氧键长被拉伸了 0.0045 nm. 值得注意的是硫氢键长被拉伸了 0.0291 nm. 这种结构上的变化来源于内在的电子跃迁 $3a'' \rightarrow 11a'$, 从图 1 中可以看到, $11a'$ 主要由硫氢反键构成. 计算的 4 个电子态中最明显的硫氧键 $2^2A''$ 态发生

了变化. 对于这个电子态得到的几何参数为 $R_{O-S} = 0.1797$ nm, $\Phi_{H-S-O} = 100.4^\circ$, $R_{H-S} = 0.1361$ nm, 相对于基态几何结构, 硫氧键长伸长了 0.0304 nm, 键角减少了 4.4° , 硫氢键长缩短了 0.0024 nm. 这种结构上的改变, 也与内在的电子结构的改变一致. $2^2A''$ 态主要由三个电子组态构成, 组态系数分别为 -0.91 , -0.25 和 0.10 , 分别对应于单电子跃迁 $2a'' \rightarrow 3a''$, $10a' \rightarrow 12a'$ 以及另外一个多电子激发组态. $2a''$ 主要是由硫上的 $3p_z$ 轨道和氧上的 $2p_z$ 轨道构成的 π 成键轨道, $3a''$ 轨道主要是硫氧 π 反键轨道, 因此, $2^2A''$ 态可以看作是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 这必然导致硫氧键的明显伸长. 该电子态在 CASPT2 水平上的激发能为 3.98 eV, 与 $2^2A'$ 态的在能量上非常接近.

2.2 频率分析

在结构优化的基础上进行了频率分析, 得到的频率数值见表 3. 其中 ν_1 对应硫氢键伸缩振动模式, ν_2 对应于 H—S—O 弯曲振动模式, ν_3 对应于 S—O 伸缩振动模式. 结果无虚频, 证明这 4 个优化结构是势能面上的能量最小点. 对于 HSO 体系, 频率数据很少, 在实验数据中, 对基态频率之间的差别很大(如文献[5]虽然与文献[8]中的数据比较接近, 但是与文献[3]中的 ν_1 值相差 361 cm^{-1}). 我们对基态计算得到的频率数据支持了文献[5]与文献[8]中的数据, 对第一激发态计算出的频率数据和文献中的数据在误差范围内基本一致. 另外, 对于 $2^2A'$ 和 $2^2A''$ 态, 其频率数据是第一次得到的.

Table 3 Vibration frequencies for the ground and excited states calculated with ANO-L basis set at CASSCF level

State	Harmonic vibration frequency/ cm^{-1}		
	ν_1	ν_2	ν_3
$1^2A''$	2302.4(74.1)	1108.7(25.3)	1033.9(12.6)
$1^2A'$	2550.4(5.93)	872.1(15.5)	731.5(5.23)
$2^2A'$	1056.1(6.80)	891.4(4.93)	707.7(59.0)
$2^2A''$	2433.7(16.4)	834.8(1.04)	600.1(85.6)

参 考 文 献

- [1] Slagle R. I., Graham R. G., Gutman D. . Int. J. Chem. Kinet. [J], 1976, **8**: 451—458
- [2] Kawasaki M., Tanahashi K., Tanahashi S., *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 1983, **78**: 7146—7152
- [3] Kawasaki M., Kasatani K., Sato H. . Chem. Phys. Lett. [J], 1980, **75**: 128—131
- [4] Ohashi N., Kakimoto M., Saito S., *et al.* . J. Mol. Spectrosc. [J], 1980, **84**: 204—224
- [5] Schurath U., Weber M., Becker K. H. . J. Chem. Phys. [J], 1977, **67**: 110—119
- [6] Tyndall G. S., Ravishankara A. R. . Int. J. Chem. Kinet. [J], 1991, **23**: 483—527
- [7] Xantheas S. Sotiris, Dunning Jr., Thom H. . J. Phys. Chem. [J], 1993, **97**: 6616—6627
- [8] Buenker R. J., Bruna P. J., Peyerimhoff S. D. . Israel J. Chem. [J], 1980, **19**: 309—313

CAS Calculations for the Ground- and Excited-state Properties of HSO 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, Changchun 130021, China;

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

Abstract We optimized the structures of ground state and three low-lying excited states for HSO radical using the CASSCF method with ANO-L basis sets. Their single-point energy calculations were performed at the CASPT2 level including more electronic dynamic correlation effects. The results of frequency calculations show that these structures are minimum points on the potential energy surface. The variations of geometry parameters between the ground and excited states were rationalized by the analysis of their electronic structures. The calculated results fall well within the range of reported values.

Keywords Excited state; CASPT2; HSO radical

(Ed. : D, I)