

# $S_3$ 解离中的非绝热过程\*

闫 冰<sup>1)</sup> 潘守甫<sup>1)†</sup> 王志刚<sup>1)</sup> 于俊华<sup>2)</sup>

1) 吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

2) 哈尔滨工业大学可调谐激光技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

(2005 年 5 月 10 日收到, 2005 年 11 月 9 日收到修改稿)

采用量子力学从头计算方法研究了硫的三聚物  $S_3$  低激发态解离过程. 构造了  $S_3$  分子的解离极限. 对态态间跃迁极矩的计算表明, 在势能曲面的交叉区域态态间存在相互转换的非绝热过程, 从而确定了在  $S_3$  解离为  $S_2$  的复杂过程中, 非绝热预解离是重要的解离通道.

关键词:  $S_3$ , 从头算, 预解离, 非绝热

PACC: 3120D, 3380G, 3150

## 1. 引 言

在低压的硫蒸气中存在着多种硫的多聚物, 包括  $S_3$  分子. 由于与对大气层有重要影响的  $O_3$  具有相同的价电子结构, 已有一些关于  $S_3$  的研究报道. 这些报道利用分子动力学、Hartree-Fock、密度泛函和 Monte Carlo 等不同方法研究了基态硫多聚物的结构和稳定性<sup>[1-4]</sup>, 以及  $S_3$  低激发电子态结构和基态的异构过程<sup>[5, 6]</sup>. 近年来, 随着对有广泛应用前景的  $S_2$  蓝绿光激光<sup>[7, 8]</sup>和微波激励硫灯<sup>[9]</sup>研究的深入,  $S_3$  解离成  $S_2$  的过程显得更为重要. 在文献 [10] 中, 我们考察了绝热势能面上  $S_3$  解离成  $S_2$  的能量极小的路径, 但没有涉及非绝热的  $S_3$  解离过程, 本文将侧重这一问题的研究.

## 2. 计算方法

本文中所有计算均是在  $C_s$  对称性下, 使用加入极化函数的 DZV 基组<sup>[11]</sup> (11s, 7p, 3d) (6s, 4p, 3d) 与原子自然轨道基组<sup>[12]</sup> (17s, 12p, 5d) (5s, 4p, 2d) 完成的, 为描述较高电子态可能出现的 Rydberg 跃迁, 加上了 Rydberg 函数,  $\alpha_{4s} = 0.023$ ,  $\alpha_{4p} = 0.020$ ,  $\alpha_{3d} = 0.0150$ . 利用完全活性空间多组态自

洽场方法研究了  $S_3 \rightarrow S_2 + S$  的过程, 分别计算了 8 个能量最低的单重态、三重态的  $A'$  和  $A''$  共 32 个电子态解离曲线. 活性空间为 18 个电子分布于 12 个分子轨道中, 包含了硫的 3s, 3p 轨道. 优化的基态  $S_3$  的平衡几何构型为  $C_{2v}$ , 顶角为  $117.5^\circ$ , 键长为 0.1963 nm. 在计算过程中, 固定一键长与顶角, 考察分子势能随另一键长变化情况, 得到了  $S_3 \rightarrow S_2 + S$  沿一条 S—S 键解离的势能切面 (potential energy cuts). 考虑到电子的动态相关作用, 采用二阶多组态准简并 (multi-configurational quasi-degenerate MCQDPT) 微扰理论<sup>[13-15]</sup> 计算了低激发态的非绝热势能曲线并研究了电子态之间的非绝热转换过程. 本文所有计算均是使用 GAMESS 程序包<sup>[16]</sup> 计算的.

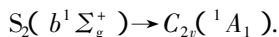
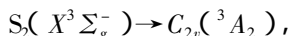
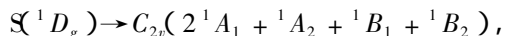
## 3. 结果及讨论

$S_2$  分子能量最低的 3 个电子态为  $S_2(X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$ <sup>[17]</sup>, S 原子能量最低的 2 个电子态为  $S(^3P, ^1D)$ . 将  $S_3$  分子的 3 个 S 原子置于 YZ 平面, 以 Z 轴作为  $C_{2v}$  的  $C_2$  主轴, 将 Z 轴作为  $S_2$  分子的  $C_\infty$  主轴, 将 YZ 平面作为  $S_3$  分子的  $C_s$  镜面. 在上述的规定下, S 原子与  $S_2$  分子的各个不可约表示在  $C_{2v}$  对称性下的分解为

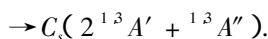
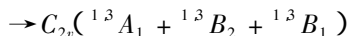
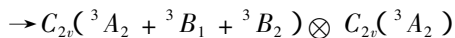
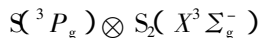
$$S(^3P_g) \rightarrow C_{2v}(^3A_2 + ^3B_1 + ^3B_2),$$

\* 国家自然科学基金(批准号 60278009)资助的课题.

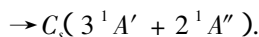
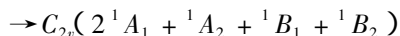
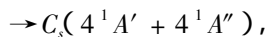
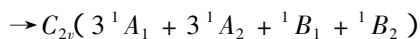
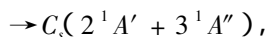
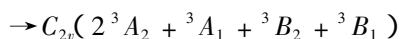
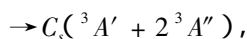
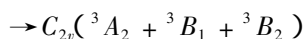
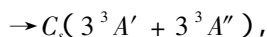
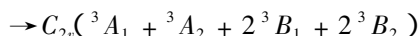
† 通讯联系人. E-mail: pansfjl@yahoo.com.cn



由分子的解离极限原理<sup>[18]</sup>得出  $S_3$  分子在  $C_{2v}$  与  $C_s$  对称性下的解离极限,

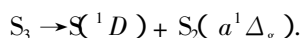
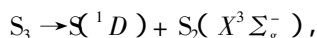
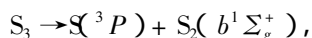
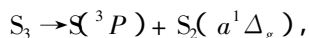
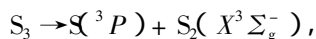


对应着图 1 中的  $1^3A'$ ,  $3^3A'$  各 2 条, 图 2 中的  $1^3A'$ ,  $3^3A'$  各 1 条, 这就是  $S_3$  分子能量最低的解离极限. 类似地, 对于其他几种情况有



每种解离极限都对应着不同数目的电子态, 即使在未知激发能量的情况下, 也可以确定解离极限. 最后一种解离极限本文中未涉及, 故未予计算.

综上所述, 本文给出的  $S_3$  分子最低的 5 个解离极限按能量由低到高依次应为(对应图 1、图 2 中的解离限 1—解离限 5)



在图 1、图 2 中, 属于相同不可约表示的势能曲

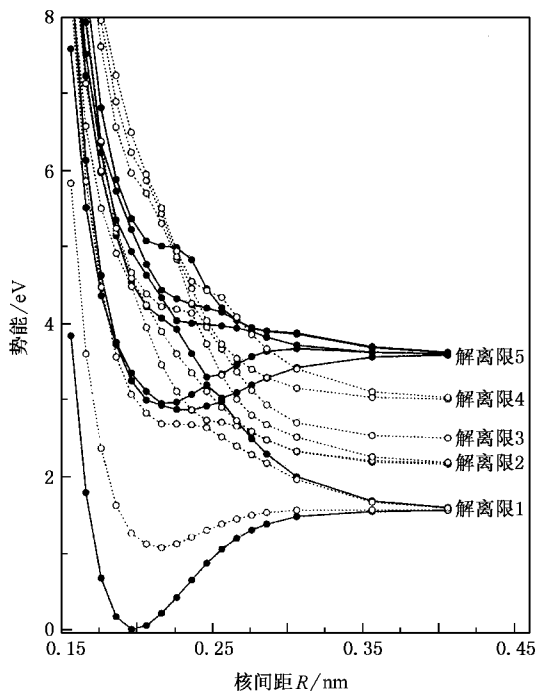


图 1  $A'$  态绝热势能切面 实线为单重态, 虚线为三重态

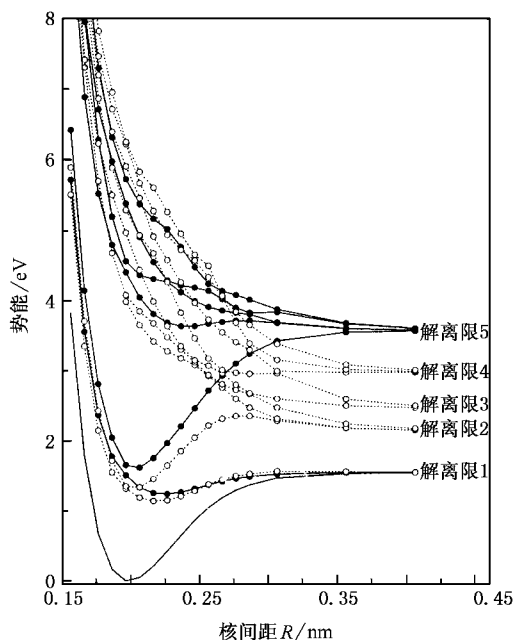


图 2  $A'$  态绝热势能切面 实线为单重态, 虚线为三重态. 为了与图 1 对照, 给出了基态的势能切面(底部的实线)

线出现了明显的“回避”(avoided crossing)现象, 这是绝热近似下的自然结果. 在实际的物理过程中, 原子核是在平衡位置附近振动的. 在研究分子解离过程中考虑核的运动, 对于研究避免交叉点附近的非绝热物理过程、寻找更多的非绝热解离通道是必要的.

图 3 给出了非绝热势能曲线,按 Franck-Condon 区能量顺序,记  $1^1A'$ — $4^1A'$  态为  $X, A, B, R$ . 图 4 给

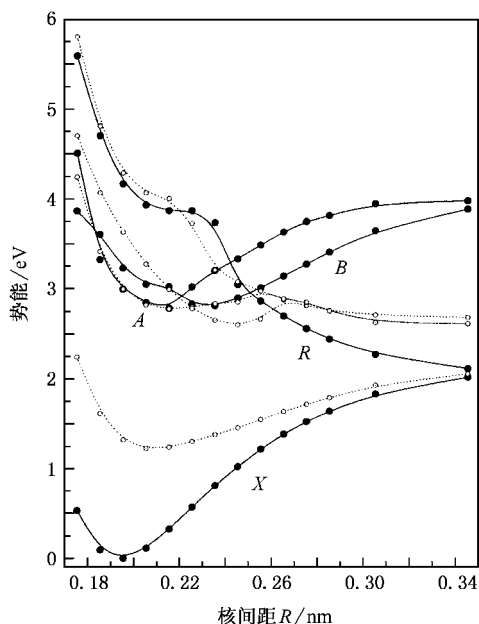


图 3  $A'$  态非绝热势能切面

出了单重态  $B-R$  间的跃迁极矩(TM),在  $0.24$ — $0.31$  nm 之间 TM 存在极大值(核间距约为  $0.25$  nm),而  $B-R$  交叉点在  $0.24$ — $0.25$  nm 之间,处于  $B$  的低振动态.在绝热的避免交叉点附近,电子态  $B$  的分立振动态波函数会与排斥的电子态  $R$  的连续振动态波函数重叠,同时  $B-R$  之间存在着较强的电子跃迁即电子态  $B$  可经过非绝热的内转换(internal

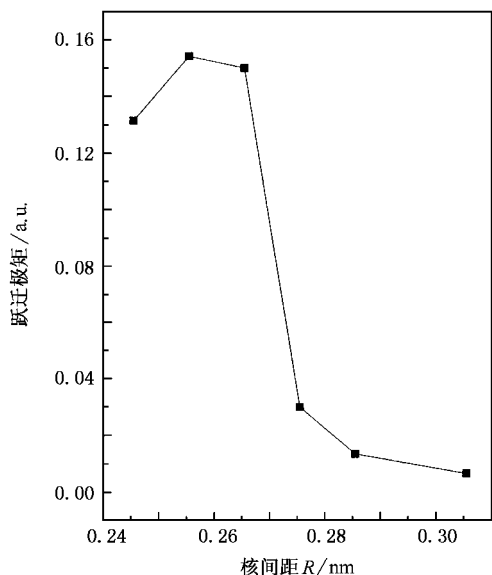


图 4  $B-R$  跃迁极矩

conversion)过程无辐射跃迁至排斥的电子态  $R$ ,再经过直接预解离过程,产生  $S(3P) + S_2(X^3\Sigma_g^-)$ . 由图 4 可见,在  $B-R$  交叉点附近,  $B-R$  电子态 TM 最大,这一非绝热过程发生的概率最大.对于  $S_3$  分子的  $X \rightarrow B$  跃迁,考虑到 Franck-Condon 原理,并非电子态  $B$  的势阱最底部的跃迁强度最大,强度最大处恰位于电子态  $B$  的低振动态.所以对于实际的应用过程,若分子由基态激发到  $B$  态,考虑到上述的非绝热解离过程,  $X \rightarrow B$  跃迁过程无疑可视为有效的解离通道.

图 5 给出了单重态  $B$  与三重态  $3^3A'$  在交叉区域的 TM,在二者能量接近的核间距为  $0.23$ — $0.28$  nm 之间, TM 在交叉点有极大值.该区域中,在  $R = 0.2555$  nm 处非零的自旋-轨道耦合常数为  $115.4 \text{ cm}^{-1}$  (MCQDPT 水平下),这样强的耦合在考虑解离时是不应该被忽略的.对于电子态之间的非绝热转换过程,电子态之间的较小能隙有利于提高转换效率,电子态之间的耦合越强则转换效率越高.所以,  $S_3$  分子可通过非绝热的系内交叉(intersystem crossing)由单重电子态  $B$  转变为排斥的三重态  $3^3A'$ ,解离产物为  $S(1P) + S_2(a^1\Delta_g)$ .

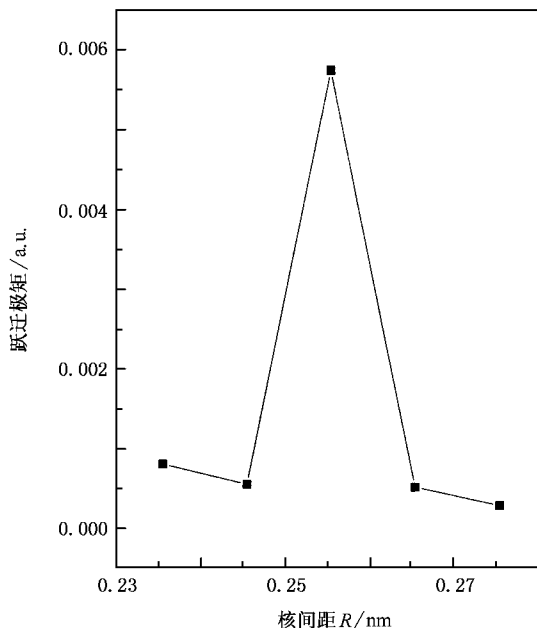


图 5  $B-3^3A'$  跃迁极矩

### 4. 结 论

从以上所述可知  $S_3$  解离成  $S_2$  是比较复杂的过

程. 在这样的复杂过程中, 不仅要考虑绝热的解离过程, 更要考虑非绝热过程. 而且与绝热过程相比较, 非绝热解离过程更接近实际情况, 是十分重要而且有效的解离通道. 本文首先构造了  $S_3$  分子的解离极限. 通过计算分析发现, 在吸收较低的能量( 低于

4.0 eV )后,  $S_3$  可以经非绝热过程解离产生基态和第一激发态的  $S_2$  分子. 这说明对于分子的解离, 非绝热过程是不可忽视的. 当然, 对于更高的能量, 解离情况将变得更加复杂, 然而我们可以预见非绝热的解离过程仍然十分重要.

- [ 1 ] Raghavachari K, Ronlfing M C, Binkley J S 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 5862
- [ 2 ] Chen M D, Liu M H, Luo H B *et al* 2000 *Chin. J. Struct. Chem.* **20** 399 (in Chinese) [ 陈明旦、刘明宏、罗海滨等 2000 结构化学 **20** 399 ]
- [ 3 ] Bai Y L, Chen X R, Yang X D *et al* 2003 *Acta Phys. Chim. Sin.* **19** 1102
- [ 4 ] Jones R O, Ballone P 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 9257
- [ 5 ] Koch W, Natterer J, Heinemann C 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 6159
- [ 6 ] Ivanic J, Atchity G J, Ruedenberg K 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 4307
- [ 7 ] Yu J H, Ma Z G 1988 *Chin. Phys. Lett.* **15** 107
- [ 8 ] Wu H L 1997 *Ph. D. Thesis* ( Harbin : Harbin Institute of Technology ) (in Chinese) [ 吴恒莱 1997 博士学位论文 ( 哈尔滨 : 哈尔滨工业大学 ) ]
- [ 9 ] Liu X Y, Li Q, Jiang G *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2340 (in Chinese) [ 刘晓亚、李 权、蒋 刚等 2000 物理学报 **49** 2340 ]
- [ 10 ] Wang Z G, Ao S Y, Yan B *et al* 2004 *Chem. J. Chin. Univ.* **25** 1529 (in Chinese) [ 王志刚、敖淑艳、闫 冰等 2004 高等学校化学学报 **25** 1529 ]
- [ 11 ] Shafer H F III 1977 *Methods of Electronic Structure Theory* ( New York : Plenum ) pp1—27
- [ 12 ] Widmark P O, Persson B J, Roos B 1991 *Theor. Chim. Acta* **419** 79
- [ 13 ] Nakano H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 7983
- [ 14 ] Nakano H 1993 *Chem. Phys. Lett.* **207** 372
- [ 15 ] Nakano H, Hirao K, Gordon M S 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 5660
- [ 16 ] Schmidt M W, Baldrige K K, Boatz J A *et al* 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1347
- [ 17 ] Kiljunen T, Eloranta J, Kunttu H 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 7475
- [ 18 ] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy Function* ( Beijing : Science Press ) p22 (in Chinese) [ 朱正和、于华根 1997 分子结构和势能函数 ( 北京 : 科学出版社 ) 第 22 页 ]

## Dissociation of sulfur trimer $S_3$ : the nonadiabatic process<sup>\*</sup>

Yan Bing<sup>1)</sup> Pan Shou-Fu<sup>1)†</sup> Wang Zhi-Gang<sup>1)</sup> Yu Jun-Hua<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*

<sup>2)</sup> *State Key Laboratory of Tunable Laser Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*

( Received 10 May 2005 ; revised manuscript received 9 November 2005 )

### Abstract

The dissociation process of the sulfur trimer  $S_3$  in the low-lying excited states is investigated using ab initio method in this work. The dissociation limits of  $S_3$  are constructed. The calculation of transition moment between certain states indicates that the nonadiabatic process of conversion between different excited states occurs in the crossing regions of potential surfaces. Thus, we conclude that the nonadiabatic predissociation is important in the dissociation paths of  $S_3$  into  $S_2 + S$ .

**Keywords :**  $S_3$ , ab initio calculation, predissociation, nonadiabatic

**PACC :** 3120D, 3380G, 3150

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60278009 ).

† Corresponding author. E-mail : pansjlu@yahoo.com.cn