

CH₃O (*X*²*E*) 中电子-振动-自旋耦合能级的理论计算*

张士扬[†] 莫宇翔

(清华大学物理系, 原子分子纳米科学教育部重点实验室, 北京 100084)

(2010年1月16日收到; 2010年3月14日收到修改稿)

基于透热模型, 采用量子化学从头计算法研究了 CH₃O(*X*²*E*) 自由基中电子-振动-自旋轨道相互作用. 透热势能面通过 CASPT2/cc-pVTZ 方法计算获得. 通过对比实验数据, 计算得到的电子-振动-自旋能级较以往的报道获得了更精确的计算结果.

关键词: 透热模型, 姜-泰勒效应, 电子-振动-自旋耦合

PACS: 71.70.Ej, 33.20.Wr, 31.15.A-

1. 引言

甲氧基 CH₃O 是目前研究最广泛的有机自由基^[1]. 甲氧基的电子基态 *X*²*E* 可以写成如下形式 (采用 C_{3v} 点群不可约表示符号):

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(4a_1)^2(1e)^4(5a_1)^2(2e)^3(6a_1)^0,$$

其中最低已占分子轨道 (LOMO) 轨道 2e 对应于 C—O 键的 π_x, π_y 轨道. 3 个电子分布在 2e 的两个轨道中, 一个会处于半满状态, 因而电子态是简并的. 同时, CH₃O 自由基有 6 个简正振动模式: C—H 全对称伸缩 *Q*₁, CH₃-伞形弯曲振动 *Q*₂, C—O 对称伸缩 *Q*₃, C—H 非对称伸缩 *Q*₄, CH₃-非对称弯曲 *Q*₅ 和 C—H-扭摆 *Q*₆. 其中, *Q*₄, *Q*₅, *Q*₆ 均为 *E* 对称性的简并振动模式. 图 1 给出了 CH₃O 自由基 6 种简正振动模式, 图中箭头表示原子的运动方向. 这样, *E* 对称性的简并电子态和 *E* 对称性的简正振动发生相互作用, 导致甲氧基的简并基态 *X*²*E* 分裂为对称性分别为 *A'* 和 *A''* 的两个非简并电子态, 此即所谓的姜-泰勒效应^[2]. 图 1 显示了姜-泰勒效应前后 CH₃O 电子基态 *X*²*E* 势能面分裂的情况. 其中, *X*₀, *X*₁, *X*₂ 分别表示 3 个态 *X*²*E*, *A'*, *A''* 的势能面最低点.

1989 年 Foster 和 Miller 利用激光光谱和超声自由喷射冷却方法给出了 CH₃O 分子基态的高分辨光

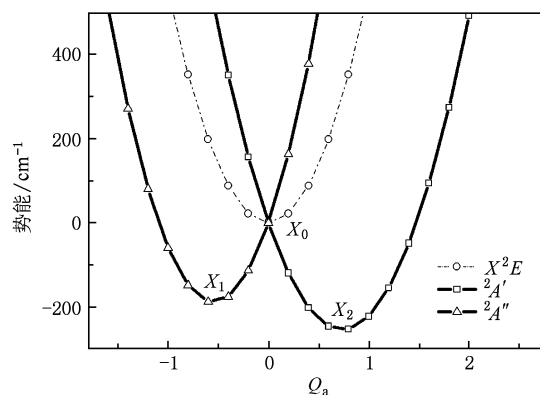


图 1 姜-泰勒效应作用下简并电子态 *X*²*E* 及分裂后形成的为 *A'*, *A''* 的势能曲线. 分裂后, 分子体系的能量降低, *X*²*E* 势能面的最低点 *X*₀ 即为势能面圆锥交叉点. *X*₂ 是真实的能量最低点, *X*₁ 为鞍点.

谱^[3], 它完全不同于传统的单电子态振动光谱. 这些光谱异常复杂, 传统的量子化学计算方法根本无法给出合理的解释. 2000 年, Koppel 等^[4,5] 应用透热模型的理论计算方法解析了 CH₃O (*X*²*E*) 的高分辨光谱, 极大地增加了对电子-振动耦合效应的认识. 基于透热耦合模型, 我们独立开发出一套完整的程序^[6], 可以简洁地处理分子体系势能面圆锥交叉点 *X*₀ 处的振动模式. 利用这套程序包并结合从头计算法计算了 CH₃O 基态 (*X*²*E*) 的高分辨光谱, 并将姜-

* 国家自然科学基金 (批准号: 20273038, 10274041) 资助的课题.

[†] E-mail: zhangshiyang04@mails.tsinghua.edu.cn

泰勒效应参数和非谐性常数展开到 4 阶项,得到了比 Koppel 等更为精确的计算结果.

2. 计算方法和模型

在透热模型中,含有两个电子态的分子体系势能矩阵为^[4,6]

$$V^d = \begin{pmatrix} V_0 & V_{12} \\ V_{21} & V_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (V_1 + V_2)/2 & (V_1 - V_2)/2 \\ (V_1 - V_2)/2 & (V_1 + V_2)/2 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

其中 V_1, V_2 分别为电子态 A', A'' 的势能面. 简并电子态 X^2E 的势能面 $V_0 = (V_1 + V_2)/2$ 表示姜-泰勒效应前的势能面,非对角矩阵元 $(V_1 - V_2)/2$ 则反映了姜-泰勒效应的强弱. 姜-泰勒效应作用下, V_0 分裂为 V_1, V_2 . 玻恩-奥本海默绝热近似下,两个电子态势能矩阵是对角化的,但是在势能面交叉情况下,存在电子-振动相互作用难以处理. 而透热模型中的势能矩阵通过表象变换引入了非对角矩阵元,同时消除了电子-振动相互作用,这也是透热模型的核心思想^[7]. 考虑分子体系的动能,透热模型下总的哈密顿量可以写为

$$H^{(d)} = T_n \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} (V_1 + V_2)/2 & (V_1 - V_2)/2 \\ (V_1 - V_2)/2 & (V_1 + V_2)/2 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

其中, T_n 表示分子动能算符. 在简正坐标下,分子动能项有非常简洁的形式,而势能项则可采用简正坐标为变量,用 Taylor 级数进行表述. 我们扫描出两个电子态势能面 V_1, V_2 之后,通过拟合 V_0, V_{12} 得到各多项式的系数. 通过谐振子波函数展开的方法对角化哈密顿矩阵,我们就得到了电子态体系的本征能级^[4].

对角矩阵元和非对角矩阵元的具体表达式如下:

$$\begin{aligned} V_0 = & \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2!} \omega_i Q_i^2 + \sum_{i=4}^6 \frac{1}{2!} \omega_i Q_{i+} Q_{i-} \\ & + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{3!} f_{ii} Q_i^3 + \sum_{i=4}^6 \frac{1}{3!} f_{ii} (Q_{i+}^3 + Q_{i-}^3) \\ & + \sum_{i=4}^6 \sum_{j=i+1}^6 \frac{1}{2!} f_{ij} (Q_{i+}^2 Q_{j+} + Q_{i-}^2 Q_{j-}) \\ & + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=4}^6 \frac{1}{2!} f_{ij} Q_i Q_j + Q_{j-}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中, Q_i 表示全对称振动模式的无量纲简正坐标; Q_{i+}, Q_{i-} 表示简并振动模式的无量纲的复函数表

示,它们是对简并振动的两种正交基 Q_{ia}, Q_{ib} 进行重新组合得到的,即 $Q_{i+} = Q_{ia} + iQ_{ib}, Q_{i-} = Q_{ia} - iQ_{ib}$. 同时,我们将非对角矩阵元 V_{12}, V_{21} 展开到三阶

$$\begin{aligned} V_{12} = & \sum_{i=4}^6 k_i Q_{i-} + \sum_{i=4}^6 \frac{1}{2!} g_{ii} Q_{i+}^2 + \sum_{i=4}^6 \sum_{j+1}^6 g_{ij} Q_{i+} Q_{j+} \\ & + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=4}^6 b_{ij} Q_i Q_{j-} + \sum_{i=4}^6 \frac{1}{3!} g_{iii} Q_{i+} Q_{i-}^2, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} V_{21} = & \sum_{i=4}^6 k_i Q_{i+} + \sum_{i=4}^6 \frac{1}{2!} g_{ii} Q_{i-}^2 + \sum_{i=4}^6 \sum_{j+1}^6 g_{ij} Q_{i-} Q_{j-} \\ & + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=4}^6 b_{ij} Q_i Q_{j+} + \sum_{i=4}^6 \frac{1}{3!} g_{iii} Q_{i-} Q_{i+}^2. \end{aligned} \quad (5)$$

绝热势能面的计算采用的水平是 CASPT2/cc-pVTZ. 在 CASSCF 波函数优化过程中,我们采用等权重的 $2A'$ 和 $2A''$ 电子态波函数作参考态(多参考电子组态方法). 活性空间的选择包括了 $3a_1, 4a_1, 1e, 5a_1, 2e, 6a_1$ (采用 C_{3v} 点群不可约表示符号)共 8 个轨道,这相当于将 13 个电子分布在 8 个轨道中 CAS(13,8). 剩下的两个内层轨道则保持永远双占据. 从头计算法得到整个势能面后,通过坐标变换将整个势能面表达为无量纲的简正坐标形式,即利用 X^2E 的势能面最低点(也是 A' 和 A'' 的交叉点)的振动模式 Q_1-Q_6 来表达绝热哈密顿量. 以上从头计算法,我们均在 Molpro^[8] 软件下进行计算.

3. 结果和讨论

采用 CASPT2 方法,计算了 C_{3v} 点群下 CH_3O (X^2E) 的平衡几何结构,所得结果及 Koppel 等^[4] 采用 MRCl/CASSCF/cc-pVTZ 方法的计算值列于表 1,结果表明两种方法除了 C—O 键长外,其他键长键角参数基本一致.

表 1 CH_3O 的 C_{3v} 点群下平衡位置构型

	键长/Å		键角/(°)
	C—O	C—H	α_{H-C-O}
MRCI ^[4]	1.39	1.09	110.0
CASPT2	1.37	1.09	110.4

在对 CH_3O 的 C_{3v} 点群进行构型优化后,我们采用笛卡尔坐标下求圆锥交叉点“虚频率”的方法,得到了 CH_3O 的振动频率. 计算结果及其与 Koppel 等的相关理论计算值比较列于表 2. 在图 2 中,我们看到 X_0 处的电子基态 X^2E 势能面并不是真实稳定存在的,所以计算振动模式分析需要特殊处理. Koppel 小组采用了传统的 FG 分解方法解决“虚频率”^[4,9].

但是采用这种方法有一个明显的弊端:对称坐标中会出现多余的所谓“冗余”坐标,而且随着原子个数增加,冗余坐标会迅速增加,处理起来异常繁琐.我们的程序包使用的笛卡尔坐标方法本身并不依赖于具体的分子对称性,不仅可以将之应用到普通的单电子态振动分析,还可以应用于处理姜-泰勒效应引起的多势能面交叉点以及偶然的电子态圆锥交叉势能点振动分析.

表2 CH₃O的C_{3v}点群下振动频率

对称性	模式	谐振频率/cm ⁻¹		模式描述
		Koppel ^[4]	本工作	
a ₁	ω ₁	3065	3034	C—H 对称伸缩
	ω ₂	1470	1449	伞形振动
	ω ₃	1070	1088	C—O 伸缩
e	ω ₄	3153	3108	C—H 反对称伸缩
	ω ₅	1509	1480	C—H—C 弯曲振动
	ω ₆	1116	1099	C—H 摇摆振动

采用笛卡尔坐标和 CASPT2/cc-pVTZ 方法与 FG 分解采用 MRCI 方法计算得到的分子振动频率差别在 30 cm⁻¹ 以内. 采用振动分析, 我们得到自由基基态的简正坐标. 在 X²E 电子态的最低点 X₀ 处, 所有的简正坐标变化量 ΔQ₁₋₆ = 0. 通过变化这些变量, 扫描分子的绝热势能面(我们只要变换简并模式的 Q_a 分量而保持 Q_b = 0, 这样可以保证消除虚数^[4]). 对每一组坐标, 我们得到两个绝热能量 E₁, E₂. 然后利用(3), (4) 式进行拟合就得到了势能矩阵中各多项式的系数, V₀ = 1/2(E₁ + E₂), V₁₂ = 1/2(E₁ - E₂). 具体计算结果列于表 3.

表3 CASPT2/cc-pVTZ 计算甲氧基分子基态的哈密顿矩阵参数(单位:cm⁻¹)

物理量	参数	物理量	参数	物理量	参数
ω ₁ (A ₁)	3034	ω ₂ (A ₁)	1449	ω ₃ (A ₁)	1088
ω ₄ (E)	3108	ω ₅ (E)	1480	ω ₆ (E)	1099
f ₂₂₂	-127	f ₃₃₃	-531	f ₅₅₅	-83
f ₆₆₆	24	f ₅₆₆	-58	f ₅₅₆	-11
f ₃₆₆	-81	f ₃₅₅	-20	f ₂₆₆	52
k ₅	-232	k ₆	-690	g ₅₅	68
g ₆₆	-163	g ₅₆	75	b ₂₅	113
b ₂₆	-71	b ₃₅	62	b ₃₆	142
g ₅₅₅	-78	g ₆₆₆	-17	-A _{SO} ξ _e	-134 ^(a)

(a) 透热模型中,圆锥交叉点附近自选轨道耦合近似等于某个常数. 在对角元中要加以考虑^[4,10]

计算结果中 f₂₅₅ = -1.0 cm⁻¹, 不影响计算结果, 我们未在表 3 中列出. 利用以上参数, 通过变分

法得到了体系的电子-自旋-振动能级^[11]. 解本征值的时候我们只考虑了 Q₂, Q₃, Q₅, Q₆ 四个相互耦合较强且频率较低的振动模式. v₂, v₃, v₅, v₆ 最大量子数的选择分别为 4, 5, 6, 8. 基函数空间可以保证在 2200 cm⁻¹ 以内的所有本征能量收敛至 0.1 cm⁻¹ 以内. 表 4 中给出了前 20 个能级, 并与 Koppel 等^[4] 的计算结果以及实验数据^[3] 做了对比.

表4 CASPT2/MRCI 方法计算 CH₃O 基态的电子-振动能级

本征值序号	归属	Koppel ^[4]	本工作	实验数据 ^[3]
1	0 ₀ (E)	0	0	0
2	0 ₀ (E)*	62	69	62
3	6 ₁ (A ₁)	770	732	683
4	6 ₁ (A ₂)	1047	998	945
5	3 ₁ (E)	1046	1033	1045
6	3 ₁ (E)*	1104	1106	1108
7	6 ₁ (E)	1324	1279	1229
8	6 ₁ (E)*	1314	1289	1344
9	5 ₁ (A ₂)	1409	1415	1414
10	2 ₁ (E)	1411	1442	1434
11	2 ₁ (E)*	1449	1461	
12	5 ₁ (E)	1581	1532	1521
13	5 ₁ (E)*	1562	1576	
14	5 ₁ (A ₁)	1601	1594	1641
15	6 ₂ (E)	1815	1709	1681
16	6 ₂ (E)*	1771	1759	1748
17	3 ₁ 6 ₁ (A ₁)	1825	1766	
18	3 ₁ 6 ₁ (A ₂)	2105	1996	2011
19	3 ₂ (E)	2089	2051	
20	3 ₂ (E)*	2133	2072	2075

表 4 显示, 我们的计算结果较 Koppel 等的理论计算有明显改善, 与实验值符合得更好(与实验数据的误差减小了大约 20 个波数左右). 这主要由于我们加入了姜-泰勒系数、力常数项及双线性项的高阶项. 这些高阶项无疑会大大提高对绝热势能面的精确描述, 从而提高最终电子-振动能级的求解精度.

4. 结 论

利用透热耦合模型和 CASPT2/cc-pVTZ 水平的量化计算, 计算了 CH₃O(X²E) 中的振动-电子-自旋耦合的能级 CH₃O(X²E), 比已有理论计算更接近实

验结果. 得到的理论值与实验值相比符合得更好. 这是由于采用了笛卡尔坐标来描述分子的简正坐

标并将力常数和姜-泰勒效应参数展开到了高阶, 提高了对势能面的拟合精度.

-
- [1] Brossard S D, Carrick P G, Chappell E L, Hulegaard S C, Engelkong P C 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 2459
- [2] Jahn H A, Teller E 1937 *Proc. Roy. Soc. A* **161** 220
- [3] Foster S C, Miller T A 1989 *J. Phys. Chem.* **93** 5986
- [4] Hoper U, Botschwina P, Koppel H 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 4132
- [5] Schmidt-Klugmann J, Koppel H, Schmatz S, Botschwina P 2003 *Chem. Phys. Lett.* **369** 21
- [6] Zhang S Y, Mo Y X 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 10947
- [7] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [8] Werner H J 1996 *Mol. Phys.* **89** 645
- [9] Wilson E B, Decius J C, Cross P C 1955 *Molecular Vibrations* (New York: Dover Publication) pp61—99
- [10] Domcke W, Yarkony D R, Koppel H 2004 *Conical Intersections* (New Jersey: World Scientific Press) p20
- [11] Cullum J K, Willoughby R 1985 *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Problems* (Boston: SLAM) Vols. 1, 2

Theoretical studies on spin-vibronic spectra of $\text{CH}_3\text{O}(X^2E)^*$

Zhang Shi-Yang[†] Mo Yu-Xiang

(Department of Physics, Key Laboratory for Atomic and Molecular Nanosciences of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 16 January 2010; revised manuscript received 14 March 2010)

Abstract

We made an *ab initio* study of the spin-vibronic couplings in $\text{CH}_3\text{O}(X^2E)$ based on diabatic model. The diabatic potential energy curves were calculated at the level of CASPT2/cc-pvtz. The calculated spin-vibronic energy levels are compared with the experimental data, which indicates that the present calculation has higher accuracy than the previously reported ones.

Keywords: diabatic model, Jahn-Teller effect, spin-vibronic coupling

PACS: 71.70.Ej, 33.20.Wr, 31.15.A-

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20273038, 10274041).

[†] E-mail: zhangshiyang04@mails.tsinghua.edu.cn