

SO₂⁻(²B₁)离子的结构与势能函数*

刘玉芳^{1,2,3)} 徐后菊²⁾ 吴言宁²⁾ 孙金锋²⁾ 丛书林¹⁾ 韩克利³⁾

¹⁾ 大连理工大学物理系, 大连 116024)

²⁾ 河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453002)

³⁾ 中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

(2003 年 6 月 24 日收到, 2003 年 7 月 31 日收到修改稿)

用二次组态相互作用方法, 在 6-311G(d)基组水平上对 SO₂⁻ 离子进行了理论计算, 得到了它的结构、能量、谐振频率和力学性质, 其结果与实验值符合得非常好. 在此计算的基础上, 应用多体展式理论方法推导出 SO₂⁻ 离子的解析势能函数, 该函数正确反映了 SO₂⁻ 离子的结构特征和能量变化.

关键词: SO₂⁻, SO⁻, 离子结构, 谐振频率, 势能函数

PACC: 3130, 3520, 3520D, 3520G

1. 引 言

分子离子属于自由基(离子自由基), 对于分子阴离子的实验研究比较少, 理论研究更少. 硫氧化物在氧化作用中一直被认为是重要的引发剂和中间体^[1-3], 实验上已经得到了气态游离的二氧化硫分子的阴离子, 并已测得 SO₂⁻ 的结构^[4]和绝热电子亲合势^[4]等. 理论上, 1996 年 Mcke^[5]在 B3LYP/6-31+G(d)和 MP2/6-31+G(d,p)水平上优化计算了 SO₂⁻ 离子的构型, 其结果与实验符合得不很好, 这可能是只使用了双重分裂价基的原因. 1999 年, Brinkmann 等人^[6]用密度泛函理论方法, 在 DZP++基组下优化了 SO₂⁻ 的结构, 结果也不很理想. 2002 年, 赵彦英^[7]等人用组态相互作用(QCISD)方法计算了 SO₂⁻ 的结构、绝热电子亲合势及超精细耦合常数, 但没有对其进行谐振频率和力常数的计算.

本文采用 Gaussian98 程序, 应用二次的具有单、双激发电子替代的 QCISD 和 QCISD(T) 该方法同时考虑单、双、三取代的组态相互作用修正), 分别在 6-311G(d)和 6-311+G(3df)基组水平上对 SO₂⁻, SO⁻(²Π)离子的平衡几何、离解能、谐振频率、力常数等进行了计算, 并在此基础上推导出了 SO₂⁻(²B₁)离子的多体展式势能面.

2. 理论计算

2.1. SO₂⁻ 离子的结构参数、谐振频率与力常数

本文在 QCISD/6-311G(d)方法下, 对 SO₂⁻ 离子进行优化计算, 并在优化计算的基础上对离子进行频率计算. 结果表明, SO₂⁻ 具有 C_{2v} 对称构型, 基态为 ²B₂, 基态离解能为 10.188eV, 优化构型与谐振频率的结果与实验值^[4]符合得都非常好. 表 1 列出了 SO₂⁻ 离子的结构参数、谐振频率及二阶力常数.

表 1 SO₂⁻(²B₁)离子的结构参数、谐振频率与力常数

结构参数	离解能/eV	谐振频率/cm ⁻¹	力常数
R _{SO} (nm)	10.188	ω ₁ (a ₁)=977(944±48)	f _{R₁R₁} =0.42261
0.1528(0.1523)		ω ₂ (a ₁)=451(435±100)	f _{R₂R₁} =0.01400
∠OSO(°)		ω ₃ (b ₂)=1075(1041)	f _{aR₁} =-0.00002
115.4(115.6)			f _{aa} =0.34003

注(1)括号里的数值为实验值(2)力常数的单位为原子单位.

2.2. O₂, SO⁻ 的结构、光谱数据、力常数及解析势能函数

本文用 QCISD(T)/6-311+G(3df)方法, 对 SO⁻ 基态进行了理论计算, 基态为 ²Π. 计算得到的平衡核间距是 0.1582nm, 离解能是 4.226eV. 为了准确表

* 国家自然科学基金(批准号:10174019), 河南省自然科学基金(批准号:0111050800)和河南省教育厅基金(批准号:200014005, 2001-89)资助的课题.

达体系的势能函数,须确定正确的离解极限,SO⁻的离解极限为



实验上^[8]测得SO⁻的平衡核间距为0.1571nm,谐振频率为906cm⁻¹,键离解能D(SO⁻)=4.406eV,根据键离解能D与离解能D_e之间的关系,计算得到D_e(SO⁻)=4.411 eV 本文的计算值与实验值都很接近.

采用最小二乘法,将计算得到的不同核间距的势能值拟合为Murrell-Sorbie势能函数形式

表2 O₂^[9],SO⁻基态的Murrell-Sorbie势能函数参数

基电子状态或多重性	R _e /nm	E _e /eV	a ₁ /nm ⁻¹	a ₂ /nm ⁻²	a ₃ /nm ⁻³
O ₂ X ³ Σ _g ⁻	0.12075	5.213	60.80	1147.7	11003
SO ⁻ ² Π	0.1582	4.226	37.36	315.3	1898

表3 基态O₂,SO⁻离子的光谱数据和力常数

	f ₂ (aJ·nm ⁻²)	f ₃ (aJ·nm ⁻³)	f ₄ (aJ·nm ⁻⁴)	ω _e /cm ⁻¹	α _e /cm ⁻¹	ω _e x _e /cm ⁻¹	B _e /cm ⁻¹
O ₂	1170.2	-80880	5127160	1574.8	0.014	9.067	1.446
SO ⁻	518.0	-30467	1533620	907.4	0.006	6.823	0.632

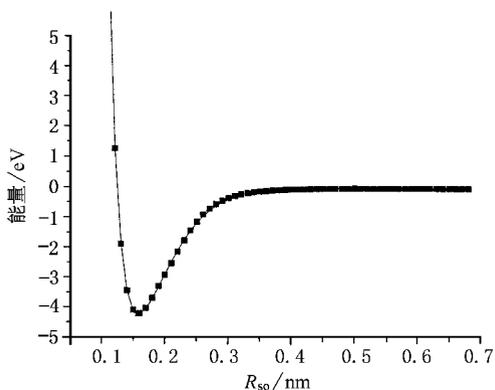
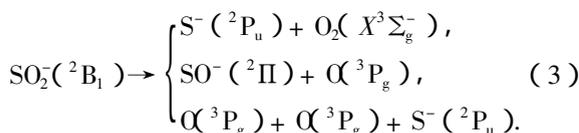


图1 SO⁻(²Π)离子势能曲线

2.3. 基态SO₂⁻离子多体项展式解析势能函数

三原子体系的势能函数是研究分子碰撞反应动力学的基础,它是三维空间的一个超曲面.基态(²B₁)SO₂⁻属于C_{2v}构型,在满足自旋限制和轨道限制,并符合微观可逆性原理和能量最优原则下,推导出了SO₂⁻(²B₁)的离解极限,



设基态原子能量为零,满足上述离解极限的多体项

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho) \quad (2)$$
 式中 $\rho = R - R_e$,R为核间距,R_e为平衡核间距.D_e,a₁,a₂,a₃为拟合参数,结果列于表2,拟合函数和势能曲线如图1所示.图1表明拟合势能函数正确表达了SO⁻离子势能随核间距的变化趋势.

由Murrell-Sorbie势能函数参数与力常数的关系以及力常数f₂,f₃,f₄与光谱数据的关系^[9],求得分子离子的光谱数据和力常数.O₂,SO⁻离子的光谱和力常数见表3.

展式解析势能函数为^[9]

$$V = V_{\text{SO}_2}^{(2)}(R_1) + V_{\text{SO}_2}^{(2)}(R_2) + V_{\text{O}_2}^{(2)}(R_3) + V_{\text{SO}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (4)$$

其中R₁=R₂=R_{SO⁻},R₃=R_{O₂},式中V_{SO⁻}⁽²⁾(R₁),V_{SO⁻}⁽²⁾(R₂),V_{O₂}⁽²⁾(R₃)为两体项SO⁻(²Π),O₂(X³Σ_g⁻)的势能函数,采用Murrell-Sorbie势能函数参数,势能函数参数见表2.V_{SO⁻}⁽³⁾(R₁,R₂,R₃)为三体项SO₂⁻(²B₁)的势能函数,采用文献[9]中形式

$$V^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P \cdot T, \quad (5)$$

其中P为对称内坐标S_i的多项式,T为量程函数.它们的形式为

$$P = C_1 + C_2S_1 + C_3S_2^2 + C_4S_3 + C_5S_1S_3 + C_6S_1^2 + C_7S_3^2, \quad (6)$$

$$T = [1 - \tanh(\lambda_1 S_1/2)][1 - \tanh(\lambda_3 S_3/2)]. \quad (7)$$

SO₂⁻的平衡构型为C_{2v},为了方便地研究势能函数,根据势能面的结构特征,采用优化内坐标.取SO₂⁻(²B₁)的两个平衡键长为参考结构,R₁⁰=R₂⁰=R_{SO⁻}⁰=0.1528nm,R₃⁰=R_{O₂}⁰=0.2583nm,故内坐标ρ_i经下列变换而成为优化内坐标S_i:

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}, \quad (8)$$

式中 $\rho_i = R_i - R_i^0$ ($i = 1, 2, 3$). 其中 S_2 对 R_1 与 R_2 的交换是反对称的, 但 R_1 与 R_2 交换后离子是相同的, 为了满足这一物理意义, S_2 只能含偶次项. 欲求 $V_{\text{SO}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$, 需确定 7 个线性系数 $C_1 - C_7$ 和 2 个非线性系数 λ_1 和 λ_3 , 其中 $C_1 - C_7$ 可根据表 1 所列条件求得, λ_1, λ_3 是对势能表面进行非线性优化确定, 其结果列于表 4.

表 4 SO_2^- 离子解析势能函数的三体项参数

$C_1 = 1.76836$	$C_2 = 2.19448$	$C_3 = -2.20728$	$C_4 = -1.38252$
$C_5 = -15.4063$	$C_6 = 9.95041$	$C_7 = 6.78268$	
$\lambda_1 = 0.8$	$\lambda_3 = 1.2$		

势能函数(4)式的等值势能图见图 2 3 A. 图 2 是固定 $\angle\text{OSO} = 115.4^\circ$ 时绘制的 S—O 键对称伸缩振动等值势能图. 图中表明, SO_2^- 具有 C_{2v} 结构特征, 在平衡($R_1^0 = R_2^0 = 0.1528\text{nm}$)点, SO_2^- 的离解能为 10.188eV , 这与对 SO_2^- 离子计算结果完全一致.

图 3 图 4 分别为固定 O—O 键和固定 S—O 键在 x 轴上, 让 S 绕 O—O 键旋转和 O 绕 S—O 键旋转的等值势能图. 图 3 表明了基态 SO_2^- 的 C_{2v} 对称性, 当 S 原子处于键角 $\angle\text{OSO}$ 的中心线, 且 $R_{\text{SO}} = 0.1528\text{nm}$ 时, 离子的能量最低. 图 4 清楚的表明当 O 原子旋转到 $\angle\text{OSO} = 115.4^\circ$ 时, SO_2^- 的能量最低, 离解能为 10.188eV , 这也和对 SO_2^- 离子计算结果完全一致.

SO_2^- 离子的这两种等值势能图^[10-12], 是从不同角度检验势能面是否符合三原子分子离子几何构型的标度. 结果表明, 得到的 SO_2^- 的势能函数解析式, 准确地再现了它的结构特征.

3. 结 论

本文用 QCISD(T) 方法, 该方法同时考虑了单、双、三取代的组态相互作用修正, 对阴离子 $\text{SO}^- (^2\Pi)$ 进行了理论计算, 得到了它的微观几何结构、力学性质、和光谱性质. 结果表明 SO^- 的平衡核间距为 0.1582nm , 基态的离解能为 4.226eV , 谐振频率为 907.4cm^{-1} , 研究得到了它的 M-S 势能函数.

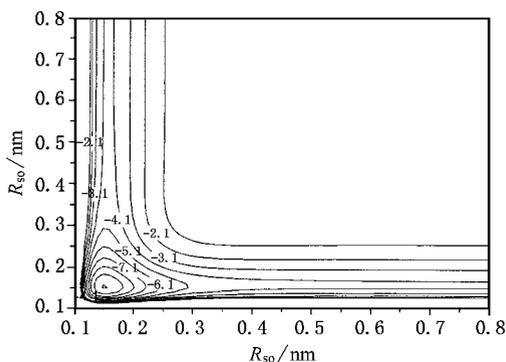


图 2 SO_2^- 伸缩振动等值势能图(等值线的能量间隔为 1eV)

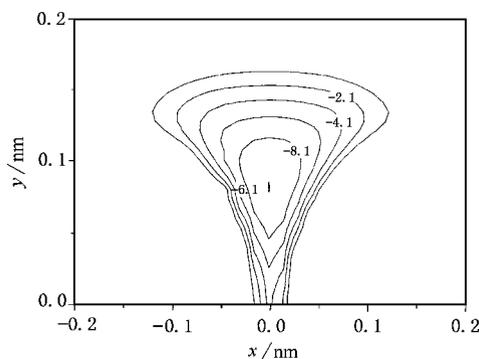


图 3 S 绕 O—O 键旋转时的等值势能图(等值线的能量间隔为 2eV)

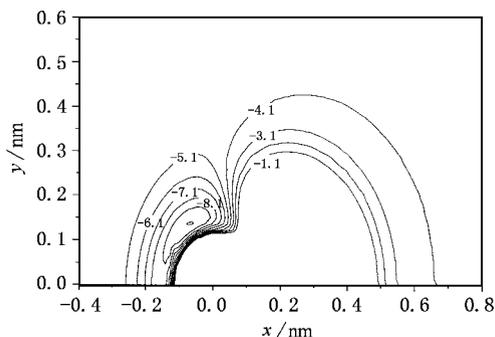


图 4 O 绕 S—O 键旋转时的等值势能图(等值线的能量间隔为 1eV)

用 QCISD/6-311G(d) 方法对 SO_2^- 离子优化和频率计算, 结果表明: 其基电子状态为 $^2\text{B}_1$, 具有 C_{2v} 对称. 谐振频率为 $\omega_1(a_1) = 977\text{cm}^{-1}$, $\omega_2(a_1) = 451\text{cm}^{-1}$, $\omega_3(b_2) = 1075\text{cm}^{-1}$, 并给出力常数. 应用多体展式理论, 计算确定了 SO_2^- 的解析势能函数, 该函数正确反映了它的结构特点和能量变化.

- [1] Kalcher J and Sax A F 1994 *Chem. Rev.* **94** 2291
- [2] Scheller M K and Cedervam L 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 8934
- [3] Zakrzewski V G and Ortiz J V 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 294
- [4] Nimlos M W and Ellison G B 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 2574
- [5] (a) Mckee M L 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 9136
(b) Mckee M L 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 16444
- [6] Brinkmann N R *et al* 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 6240
- [7] Zhao Y Y *et al* 2002 *Acta Chim. Sin.* **60** 2120 (in Chinese) [赵彦英等 2002 化学学报 **60** 2120]
- [8] Polak M L *et al* 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 6926
- [9] Zhu Z H and Yu H G 1997 *Molecular structure and molecular potential function* (Beijing Science Press) (in Chinese) [朱正和、俞华根 1997 分子结构与势能函数(北京 科学出版社)]
- [10] Luo D L *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1896 (in Chinese) [罗德礼等 2001 物理学报 **50** 1896]
- [11] Meng D Q *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1286 (in Chinese) [蒙大桥等 2001 物理学报 **50** 1286]
- [12] Xue W D *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2480 (in Chinese) [薛卫东等 2002 物理学报 **51** 2480]

The structure and potential energy function of $\text{SO}_2^- ({}^2\text{B}_1)^*$

Liu Yu-Fang^{1,2,3)} Xu Hou-Ju²⁾ Wu Yan-Ning²⁾ Sun Jin-Feng²⁾ Cong Shu-Lin¹⁾ Han Ke-Li³⁾

¹⁾(Department of Physics , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)

²⁾(Department of Physics , Henan Normal University , Xinxiang 453002 , China)

³⁾(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics , Dalian Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Dalian 116023 , China)

(Received 24 June 2003 ; revised manuscript received 31 July 2003)

Abstract

By using QCISD/6 - 311G(d) method , the ground state of SO_2^- , and its energy , harmonic frequencies , force constants have been calculated. The calculated results are in good agreement with the experimental ones. The analytical potential energy function of SO_2^- has been derived based on the many-body expansion theory. The structure and energy of SO_2^- can correctly reappear on the potential surface.

Keywords : SO_2^- , SO^- , ion structure , harmonic frequencies , potential energy function

PACC : 3130 , 3520 , 3520D , 3520G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174019) , the Natural Science Foundation of Henan Province , China (Grant No. 0111050800) , and the Foundation of Education Bureau of Henan Province , China (Grant Nos. 200014005 , 2001-89) .