

# SO<sub>2</sub><sup>-</sup>(<sup>2</sup>B<sub>1</sub>)离子的结构与势能函数\*

刘玉芳<sup>1,2,3)</sup> 徐后菊<sup>2)</sup> 吴言宁<sup>2)</sup> 孙金锋<sup>2)</sup> 丛书林<sup>1)</sup> 韩克利<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 大连理工大学物理系, 大连 116024)

<sup>2)</sup> 河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453002)

<sup>3)</sup> 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 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 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 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子的解析势能函数, 该函数正确反映了 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子的结构特征和能量变化.

关键词: SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sup>-</sup>, 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<sup>[1-3]</sup>. 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 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的结构<sup>[4]</sup>和绝热电子亲合势<sup>[4]</sup>等. 理论上, 1996 年 Mcke<sup>[5]</sup>在 B3LYP/6-31+G(d)和 MP2/6-31+G(d,p)水平上优化计算了 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 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<sup>[6]</sup>用密度泛函理论方法, 在 DZP++基组下优化了 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的结构, 结果也不很理想. 2002 年, 赵彦英<sup>[7]</sup>等人用组态相互作用(QCISD)方法计算了 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 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 SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sup>-</sup>(<sup>2</sup>Π)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 SO<sub>2</sub><sup>-</sup>(<sup>2</sup>B<sub>1</sub>)离子的多体展式势能面.

## 2. 理论计算

### 2.1. SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 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 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 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, SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 具有 C<sub>2v</sub>对称构型, 基态为<sup>2</sup>B<sub>2</sub>, 基态离解能为 10.188eV, 优化构型与谐振频率的结果与实验值<sup>[4]</sup>符合得都非常好. 表 1 列出了 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子的结构参数、谐振频率及二阶力常数.

表 1 SO<sub>2</sub><sup>-</sup>(<sup>2</sup>B<sub>1</sub>)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 <sup>-1</sup>	力常数
R <sub>S-O</sub> (nm)	10.188	ω <sub>1</sub> (a <sub>1</sub> )=977(944±48)	f <sub>R<sub>1</sub>R<sub>1</sub></sub> =0.42261
0.1528(0.1523)		ω <sub>2</sub> (a <sub>1</sub> )=451(435±100)	f <sub>R<sub>2</sub>R<sub>1</sub></sub> =0.01400
∠OSO(°)		ω <sub>3</sub> (b <sub>2</sub> )=1075(1041)	f <sub>aR<sub>1</sub></sub> =-0.00002
115.4(115.6)			f <sub>aa</sub> =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. O<sub>2</sub>, SO<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> 基态进行了理论计算, 基态为<sup>2</sup>Π. 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<sup>-</sup>的离解极限为



实验上<sup>[8]</sup>测得SO<sup>-</sup>的平衡核间距为0.1571nm,谐振频率为906cm<sup>-1</sup>,键离解能D(SO<sup>-</sup>)=4.406eV,根据键离解能D与离解能D<sub>e</sub>之间的关系,计算得到D<sub>e</sub>(SO<sup>-</sup>)=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 O<sub>2</sub><sup>[9]</sup>,SO<sup>-</sup>基态的Murrell-Sorbie势能函数参数

基电子状态或多重性	R <sub>e</sub> /nm	E <sub>e</sub> /eV	a <sub>1</sub> /nm <sup>-1</sup>	a <sub>2</sub> /nm <sup>-2</sup>	a <sub>3</sub> /nm <sup>-3</sup>	
O <sub>2</sub>	X <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup>	0.12075	5.213	60.80	1147.7	11003
SO <sup>-</sup>	<sup>2</sup> Π	0.1582	4.226	37.36	315.3	1898

表3 基态O<sub>2</sub>,SO<sup>-</sup>离子的光谱数据和力常数

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

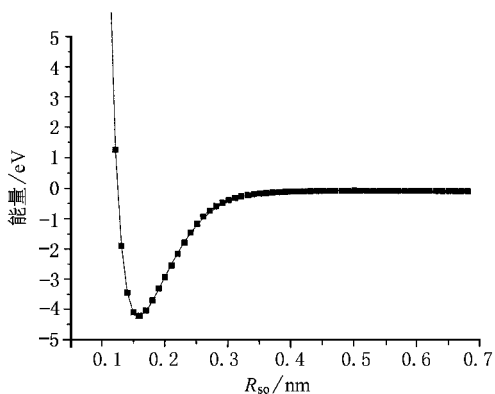
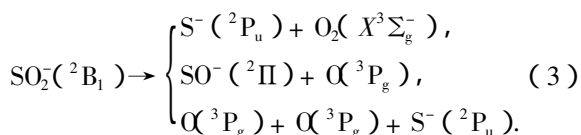


图1 SO<sup>-</sup>(<sup>2</sup>Π)离子势能曲线

### 2.3. 基态SO<sub>2</sub><sup>-</sup>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(<sup>2</sup>B<sub>1</sub>)SO<sub>2</sub><sup>-</sup>属于C<sub>2v</sub>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SO<sub>2</sub><sup>-</sup>(<sup>2</sup>B<sub>1</sub>)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ρ=R-R<sub>e</sub>,R为核间距,R<sub>e</sub>为平衡核间距.D<sub>e</sub>,a<sub>1</sub>,a<sub>2</sub>,a<sub>3</sub>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<sup>-</sup>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f<sub>2</sub>,f<sub>3</sub>,f<sub>4</sub>与光谱数据的关系<sup>[9]</sup>,求得分子离子的光谱数据和力常数.O<sub>2</sub>,SO<sup>-</sup>离子的光谱和力常数见表3.

展式解析势能函数为<sup>[9]</sup>

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

其中R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>SO<sup>-</sup></sub>,R<sub>3</sub>=R<sub>O<sub>2</sub></sub>,式中V<sub>SO<sup>-</sup></sub><sup>(2)</sup>(R<sub>1</sub>),V<sub>SO<sup>-</sup></sub><sup>(2)</sup>(R<sub>2</sub>),V<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>(2)</sup>(R<sub>3</sub>)为两体项SO<sup>-</sup>(<sup>2</sup>Π),O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>)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<sub>SO<sup>-</sup></sub><sup>(3)</sup>(R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>)为三体项SO<sub>2</sub><sup>-</sup>(<sup>2</sup>B<sub>1</sub>)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<sub>i</sub>的多项式,T为量程函数.它们的形式为

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3 + C_5 S_1 S_3 + C_6 S_1^2 + C_7 S_3^2, \quad (6)$$

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

SO<sub>2</sub><sup>-</sup>的平衡构型为C<sub>2v</sub>,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SO<sub>2</sub><sup>-</sup>(<sup>2</sup>B<sub>1</sub>)的两个平衡键长为参考结构,R<sub>1</sub><sup>0</sup>=R<sub>2</sub><sup>0</sup>=R<sub>SO<sup>-</sup></sub><sup>0</sup>=0.1528nm,R<sub>3</sub><sup>0</sup>=R<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>0</sup>=0.2583nm,故内坐标ρ<sub>i</sub>经下列变换而成为优化内坐标S<sub>i</sub>:

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

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  $\lambda_1$  和  $\lambda_3$ , 其中  $C_1 - C_7$  可根据表 1 所列条件求得,  $\lambda_1, \lambda_3$  是对势能表面进行非线性优化确定, 其结果列于表 4.

表 4  $\text{SO}_2^-$  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,  $\text{SO}_2^-$  具有  $C_{2v}$  结构特征, 在平衡( $R_1^0 = R_2^0 = 0.1528\text{nm}$ )点,  $\text{SO}_2^-$  的离解能为  $10.188\text{eV}$ , 这与对  $\text{SO}_2^-$  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  $\text{SO}_2^-$  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,  $\text{SO}_2^-$  的能量最低, 离解能为  $10.188\text{eV}$ , 这也和对  $\text{SO}_2^-$  离子计算结果完全一致.

$\text{SO}_2^-$  离子的这两种等值势能图<sup>[10-12]</sup>, 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  $\text{SO}_2^-$  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  $\text{SO}^-$  的平衡核间距为  $0.1582\text{nm}$ , 基态的离解能为  $4.226\text{eV}$ , 谐振频率为  $907.4\text{cm}^{-1}$ , 研究得到了它的 M-S 势能函数.

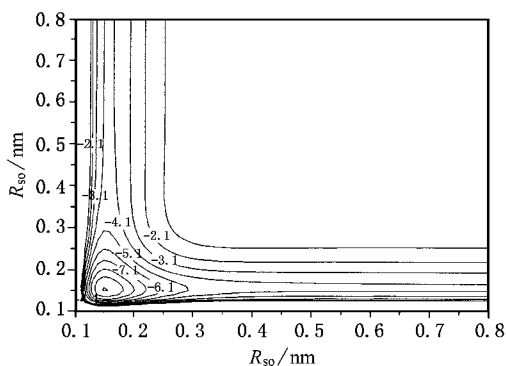


图 2  $\text{SO}_2^-$  伸缩振动等值势能图(等值线的能量间隔为  $1\text{eV}$ )

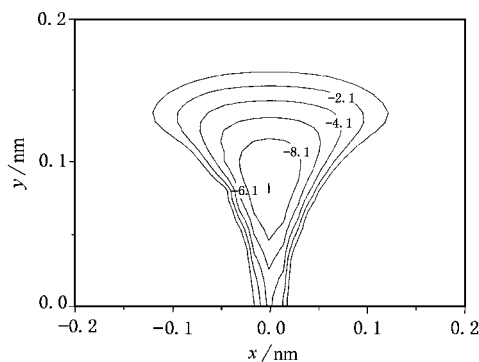


图 3 S 绕 O—O 键旋转时的等值势能图(等值线的能量间隔为  $2\text{eV}$ )

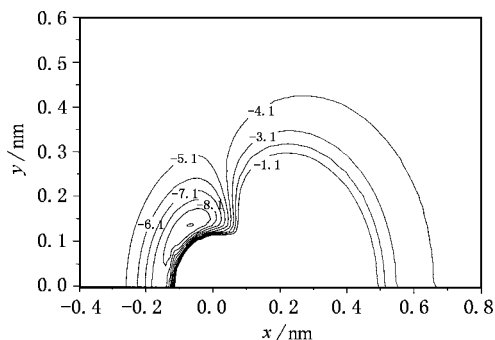


图 4 O 绕 S—O 键旋转时的等值势能图(等值线的能量间隔为  $1\text{eV}$ )

用 QCISD/6-311G(d)方法对  $\text{SO}_2^-$  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  $\text{SO}_2^-$  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<sup>1,2,3)</sup> Xu Hou-Ju<sup>2)</sup> Wu Yan-Ning<sup>2)</sup> Sun Jin-Feng<sup>2)</sup> Cong Shu-Lin<sup>1)</sup> Han Ke-Li<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>( Department of Physics , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China )

<sup>2)</sup>( Department of Physics , Henan Normal University , Xixiang 453002 , China )

<sup>3)</sup>( 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  $\text{SO}_2^-$  , 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  $\text{SO}_2^-$  has been derived based on the many-body expansion theory. The structure and energy of  $\text{SO}_2^-$  can correctly reappear on the potential surface.

**Keywords :**  $\text{SO}_2^-$  ,  $\text{SO}^-$  , 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 ) .