

S₂O 分子的局域势能面和振动光谱的解析^{*}

韩慧仙¹⁾ 彭 谦²⁾ 文振翼^{1,2)} 王育彬¹⁾

¹⁾ 西北大学现代物理研究所, 西安 710069)

²⁾ 西北大学化学系, 西安 710069)

(2004 年 1 月 14 日收到, 2004 年 4 月 9 日收到修改稿)

用 MRCISD 和 MRPT2 计算了 S₂O 分子的局域势能面, 对计算点完成了力场多项式拟合和振动组态相互作用的计算. 然后, 对其基态(\tilde{X}^1A')和激发态(\tilde{C}^1A')的振动模式和振动光谱进行分析. 通过调节力常数, 势能面得到进一步改进. 与已有的实验能谱数据进行比较, 基态与激发态的均方差分别为 38.52cm⁻¹和 6.44cm⁻¹.

关键词: S₂O, 势能面, 能谱, MRCISD, MRPT2

PACC: 3310, 3120T, 0365F

1. 引 言

S₂O 分子是一种极其重要的过渡态分子, 1933 年^[1]人们已意识到它的存在, 最近又证实它存在于一些行星大气层中^[2,3]. 但是由于早期化学测量的 S 和 O 的配比(1:1)错误, 导致人们提出多种几何构型^[4-6]. 很长一段时间内, 人们对它进行了错误的标识和混乱的光谱研究. 直到上世纪 50 年代后期, Meschi 和 Myers 用质量分光镜技术^[4]和微波分光镜技术^[5]对其重新测量, 确定了 S₂O 的存在, 否定了 Schenk 提出的经验式(SO)^[7]. 随后人们又对它进行微波^[8,9]和红外线测量^[6,10-14], 进一步认识到 S₂O 基态(\tilde{X}^1A')的构型是非对称弯曲的($R_{SO} = 0.14594\text{nm}$, $R_{SS} = 0.18845\text{nm}$, $\angle SSO = 118.08^\circ$). 与此同时, S₂O 分子的电子态的跃迁也一直是人们探讨的热点^[3,6,15-18]. Hallin 等人^[19]最先发现了与基态对称性及自旋多重度相同的激发态($^1A'$). 比较基态和激发态的平衡构型, 后者的平衡键长较大而键角较小($R_{SO} = 0.150\text{nm}$, $R_{SS} = 0.214\text{nm}$, $\angle SSO \approx 109^\circ$). 关于 S₂O 分子的振动光谱, 80 年代后期, Clouthier 和 Rutherford^[20]通过实验技术测得激发态(\tilde{C}^1A')的振动光谱, 并做了详细的解析. Fueno 和 Buenker^[21]在理论上研究了 S₂O 的垂直激发能并预测了至少存在两种具有 C_{2v} 对称性的分子构型. 90

年代以来, 在前人工作的基础上, Zhang^[22,23]和 Müller^[24]应用先进的测量技术对 S₂O 分子的振动光谱重新测定. Müller 在实验的基础上用 Lie 代数方法研究了 S₂O 的振动光谱. Dudley 和 Hoffmann 利用新发展的微扰理论(GVVPT2)^[25]研究了基态和两个单重激发态的势能面. 对 S₂O 分子的振动光谱的研究, 大多数都采用经验和半经验方法^[26]. 本文采用 MRCISD^[27]和 MRPT2^[28]和较大的 aug-cc-pVDZ(6d 10f)的基组计算了 S₂O 分子的局域势能面. 然后对计算点完成了力场多项式拟合和振动组态相互作用的计算. 进而, 对其基态(\tilde{X}^1A')和激发态(\tilde{C}^1A')的振动模式和振动光谱进行分析. 与现有的实验振动光谱数据比较, 符合较好.

2. 计算方法

对基态(\tilde{X}^1A')和 C_{2v} 对称性的 S₂O 选用多参考态二级微扰 MRPT2/aug-cc-pVDZ(6d 10f)计算. 在整个计算中, 为了使参考态空间在大范围内保持一致, 取 CAS(6,7)作为参考态空间, 但其中的 11 个轨道要求在参考态中永远保持双占据, 故计算的步骤为, 首先做 CASSCF 计算, 然后完成 MRPT2 计算. 在做 MRPT2 计算时, O 的 1S 轨道和 S 的 1S, 2S, 2P 轨道被冻结.

而对激发态, 选取多参考态一级和二级组态相

^{*} 国家自然科学基金(批准号 20073032)资助的课题.

[†] E-mail: wzy@nwu.edu.cn; 电话: 029-88303540.

互作用 MRCISD/ aug-cc-pVDZ(6d,10f) 计算. 在完成 MRCISD 计算时, 先做完整的 CISD 计算, 再通过选态后, 进行 MRCISD 计算, 最后利用 Davidson 修正得到最终的能量.

为了得到其正则振动模式和计算相应的振动频率, 在基态(\tilde{X}^1A')和激发态(\tilde{C}^1A')稳定点附近稠密选点, 最终分别选取了 195 个和 164 个格点. 对于基态(\tilde{X}^1A')和激发态(\tilde{C}^1A')的局域势能面的研究和正则振动模式的分析, 格点的数目已经足够. 将所选取的点用 SURVIB^[29,30] 程序拟合关于力场的多项式

$$V(Q) = \sum f_{ii} Q_i^2 + \sum_{i \leq j \leq k} f_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \sum_{i \leq j \leq k \leq l} f_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l, \quad (1)$$

式中 Q_i 代表内坐标, f_{ijk} 等是可调节的参数, 即力常数. (1) 式有 22 个不同的力常数.

求解振动薛定谔方程

$$H\Psi_{k_1 \dots k_{3N-6}} = E\Psi_{k_1 \dots k_{3N-6}}, \quad (2)$$

可得 (N 代表原子的个数) 分子的振动光谱. 式中 H 包含有势能 $V(q)$, 振动动能、振转能和 Watson 项. 此方程可以在正则坐标下, 利用 UAO-CK (非简谐振组态相互作用) 方法求解. 由于本文只涉及 3 个正则坐标, (2) 式中的振动波函数可以写为

$$\Psi_{k_1 k_2 k_3} = \sum_{n_1 n_2 n_3} C_{k_1 k_2 k_3, n_1 n_2 n_3} \Phi_{n_1 n_2 n_3}(Q_1, Q_2, Q_3),$$

求和取可能的组态函数, 而组态函数可以写成单一正则坐标的函数乘积

$$\Phi_{n_1 n_2 n_3}(Q_1, Q_2, Q_3) = \prod_{i=1}^3 \phi_{n_i}(Q_i),$$

式中乘积因子 $\phi_{n_i}(Q_i)$ 是第 i 个正则模的未偶合非谐性振动 (UAO) 函数, 它是单模算子

$$h_i^0 = 1/2 P_i^2 + f_{ii} Q_i^2 + f_{iii} Q_i^3 + f_{iiii} Q_i^4$$

的本征函数, 这里 P_i 是 Q_i 的共轭动量. 计算 CI 矩阵 $\Phi_{n'_1 n'_2 n'_3} | H | \Phi_{n_1 n_2 n_3}$, 并对角化, 即可得到振动谱 $E(n_1, n_2, n_3)$.

CASSCF 计算采用 HONDO^[31] 和 MELD^[32] 程序, 振动组态相互作用利用 POLYMODE^[33] 程序计算, MRPT2 和 MRCISD 计算以及势能面拟合采用本文作者的程序.

3. 结果和讨论

S₂O 分子的几何构型列于表 1. 其中的计算值

是优化得到的. 除激发态(\tilde{C}^1A')应用 MRCISD 方法外, 基态(\tilde{X}^1A')和 C_{2v} 对称态的构型由 CASSCF/MRPT2 方法得到. 基态(\tilde{X}^1A')和激发态(\tilde{C}^1A')的实验构型也列在表 1. 从表 1 可见, 基态(\tilde{X}^1A')的计算构型与实验符合较好, 激发态(\tilde{C}^1A')的构型与实验相比, R_{S0} 偏大 0.015nm, R_{SS} 偏小 0.008nm. C_{2v} 对称性分子没有可比较的实验构型, 但本文计算的优化构型与 Fueno 和 Buenker 预测的构型相当符合.

表 1 S₂O 分子的几何构型

几何构型	S ₂ O(1A_1)	SOS(1A_1)	SSO(\tilde{X}^1A')	SSO(\tilde{C}^1A')
计算值	R_{S0}/nm 0.166	0.172	0.15194	0.165
	R_{SS}/nm —	0.211	0.19045	0.207
	$\theta_{SOS}/(\text{^\circ})$ 123.1	76.0	—	—
	$\theta_{SSO}/(\text{^\circ})$ —	—	117.1	107.8
观测值	R_{S0}/nm —	—	0.1459 0.1465	0.150 0.1483
	R_{SS}/nm —	—	0.18845 0.1884	0.215 0.2168
	$\theta_{SOS}/(\text{^\circ})$ —	—	—	—
	$\theta_{SSO}/(\text{^\circ})$ —	—	118.08 118.0	109 106 or
			(a) (b)	(c) 110(d)

(a)(b)(c)(d) 分别为文献 [6, 8—14] [34] [35] 和 [24].

3.1. 基态(\tilde{X}^1A')势能面

考虑到节省机时, S₂O 基态(\tilde{X}^1A')的势能面采用 MRPT2/aug-cc-pVDZ(6d,10f) 计算. 在平衡构型附近取点, 并拟合关于力场的多项式 (1), 式中有 22

表 2 多体展开系数或力常数 (在正则坐标中将力场的多项式仅截取到四级展开)

	未调节系数	调节后的系数	百分比
f_{11}	1.03183×10^{-6}	1.46183×10^{-6}	4.17×10
f_{22}	4.74776×10^{-6}	4.74776×10^{-6}	0.00
f_{33}	1.32379×10^{-5}	1.46901×10^{-5}	1.10×10
f_{111}	8.11473×10^{-10}	8.11478×10^{-10}	6.16×10^{-4}
f_{113}	1.22193×10^{-8}	1.22415×10^{-8}	1.82×10^{-1}
f_{333}	2.12765×10^{-7}	2.35065×10^{-7}	1.05×10
f_{1111}	3.06607×10^{-12}	2.06607×10^{-12}	-3.26×10
f_{1112}	7.09252×10^{-12}	6.44456×10^{-12}	-9.14
f_{1113}	6.81034×10^{-12}	5.01034×10^{-12}	-2.64×10
f_{1133}	1.59632×10^{-9}	1.00632×10^{-11}	-9.94×10
f_{2222}	-6.00774×10^{-11}	-6.00774×10^{-11}	0.00
f_{3333}	2.97118×10^{-9}	1.97118×10^{-9}	-3.37×10

个可调节的力常数. 由于 10 个力常数非常小, 仅将 12 个力常数列表 2. 利用这些力常数, 可以得到 S_2O 分子的 3 个振动模式: 弯曲、对称伸缩、非对称伸缩^[36] 的谐频率 ω_1, ω_2 和 ω_3 (见表 3). 同时可以求出 S_2O 分子的振动能谱, 与实验上找到的 12600cm^{-1} 范围内的全部 206 条振动谱线比较, 其平均方差 $D_{\text{msr}} = 100.88\text{cm}^{-1}$, 虽然这样的误差在化学精度范围之内, 但是在光谱学上, 此结果不够理想, 也意味着局域势能面不够精确. 进一步分析计算过程, 发现偏差主要是由于振动模式 1 和振动模式 3 的耦合作用太强. 通过调节力常数, 势能面的精度得到改进, 其平均方差 $D_{\text{msr}} = 38.52\text{cm}^{-1}$, 与 Müller 应用 $U(2)$ 代数只考虑 Casimir 算子研究的势能面精度 ($D_{\text{msr}} = 35\text{cm}^{-1}$) 相当接近, 而与他们应用 $U(2)$ 代数考虑 Casimir 算子和 Majorana 算子研究的势能面精度 ($D_{\text{msr}} = 9\text{cm}^{-1}$) 有一定的差距. 产生差距的原

因之一可能是由于 SURVIB 程序计算结果与所选格点关系很大, 且 Taylor 展开式截取到四级展开也会带来一定的误差. 另一个原因是由于这里是应用第一原理得到的势能面, 仅在调节个别力常数时利用了光谱数据, 这与 Müller 等完全利用光谱数据确定势能面是不同的. 调节后的力常数列表 2 的第 3 列. 利用修正后的力常数计算得到的振动能级与实验能级的比较列表 4.

表 3 计算得到的基态的振动频率与实验振动频率的比较

振动模式	计算值 / cm^{-1}	^e 实验值 / cm^{-1}	^f 实验值 / cm^{-1}	^g 实验值 / cm^{-1}
弯曲 ω_1	375.27	381.73	380	388
对称伸缩 ω_2	676.31	678.80	679.1	679
非对称伸缩 ω_3	1189.63	1155.77	1166.5	1165

e f g 分别为文献 24 [6 8—14] 和 [10].

表 4 计算得到的基态的振动能级与实验能级的比较

$v_1 v_2 v_3$	实验值	计算值	差值	$v_1 v_2 v_3$	实验值	计算值	差值	$v_1 v_2 v_3$	实验值	计算值	差值
1 0 0	377.4	371.7	-5.7	4 5 1	5948.7	5918.3	-30.4	3 11 1	9335.4	9379.1	43.7
0 1 0	680.2	672.1	-8.1	2 8 0	5996.0	5995.2	-0.8	0 11 2	9395.5	9427.7	32.2
2 0 0	754.9	743.0	-11.9	4 7 0	6090.2	6096.0	5.8	3 13 0	9464.2	9491.1	26.9
1 1 0	1056.1	1043.8	-12.3	1 7 1	6141.4	6116.6	-24.8	0 13 1	9509.9	9515.7	5.8
0 0 1	1158.1	1138.6	-19.5	3 6 1	6227.4	6202.8	-24.6	2 10 2	9481.4	9535.3	53.9
0 2 0	1352.1	1339.9	-12.2	0 6 2	6282.0	6251.4	-30.6	0 15 0	9642.0	9588.9	-53.1
2 1 0	1430.4	1415.1	-15.3	1 9 0	6272.7	6259.2	-13.5	5 12 0	9560.9	9616.9	56.0
1 0 1	1535.8	1504.8	-31.0	3 8 0	6361.1	6366.0	4.9	2 14 0	9723.0	9729.0	6.0
1 2 0	1722.7	1711.6	-11.1	0 8 1	6416.4	6390.7	-25.7	4 11 1	9689.7	9744.5	54.8
3 1 0	1809.8	1786.0	-23.8	2 7 1	6503.3	6482.4	-20.9	1 11 2	9738.1	9793.1	55.0
0 1 1	1838.7	1810.7	-28.0	0 10 0	6544.6	6517.8	-26.8	1 13 1	9855.5	9881.9	26.4
0 3 0	2012.5	2003.3	-9.2	4 6 1	6588.7	6568.2	-20.5	3 10 2	9830.2	9904.5	74.3
2 2 0	2094.5	2082.9	-11.6	1 6 2	6645.1	6616.8	-28.3	1 15 0	9982.8	9960.7	-22.1
1 1 1	2211.5	2176.8	-34.7	2 9 0	6633.7	6630.5	-3.2	5 9 2	9943.8	10017.7	73.9
1 3 0	2384.2	2375.1	-9.1	4 8 0	6718.3	6736.4	18.1	0 12 2	9996.7	10047.5	50.8
3 2 0	2472.9	2453.8	-19.1	1 8 1	6775.5	6756.9	-18.6	3 14 0	10070.2	10099.8	29.6
0 2 1	2505.7	2478.5	-27.2	3 7 1	6862.9	6848.0	-14.9	0 14 1	10118.1	10124.4	6.3
2 1 1	2585.8	2542.7	-43.1	1 10 0	6905.9	6889.5	-16.4	2 11 2	10088.4	10160.4	72.0
0 4 0	2676.1	2662.4	-13.7	0 7 2	6921.3	6896.5	-24.8	0 16 0	10230.7	10186.0	-44.7
2 3 0	2757.5	2746.4	-11.1	2 6 2	7006.7	6984.2	-22.5	4 10 2	10198.7	10275.4	76.7
1 2 1	2877.5	2844.7	-32.8	3 9 0	6992.5	7001.4	8.9	2 15 0	10336.3	10332.0	-4.3
0 1 2	2980.9	2956.8	-24.1	0 9 1	7046.7	7026.1	-20.6	6 9 2	10291.5	10391.8	100.3
1 4 0	3049.0	3034.1	-14.9	2 8 1	7133.8	7122.7	-11.1	1 12 2	10344.3	10412.9	68.6
3 3 0	3124.5	3117.2	-7.3	0 11 0	7172.5	7142.9	-29.6	4 14 0	10431.0	10470.2	39.2
0 3 1	3171.9	3142.0	-29.9	4 7 1	7219.3	7213.3	-6.0	1 14 1	10460.0	10490.7	30.7

续表 4

$v_1 v_2 v_3$	实验值	计算值	差值	$v_1 v_2 v_3$	实验值	计算值	差值	$v_1 v_2 v_3$	实验值	计算值	差值
2 2 1	3248.6	3210.5	-38.1	2 10 0	7257.0	7260.8	3.8	1 16 0	10583.8	10557.8	-26.0
0 5 0	3332.8	3316.8	-16.0	1 7 2	7274.8	7262.0	-12.8	3 13 1	10571.5	10613.3	41.8
2 4 0	3419.1	3405.4	-13.7	4 9 0	7374.1	7371.7	-2.4	5 10 2	10548.0	10648.0	100.0
4 3 0	3498.7	3487.6	-11.1	1 9 1	7404.2	7392.2	-12.0	0 13 2	10595.9	10661.9	66.0
1 3 1	3547.7	3508.1	-39.6	3 8 1	7488.3	7488.3	-0.0	3 15 0	10686.9	10702.9	16.0
3 2 1	3642.1	3576.0	-66.1	1 11 0	7525.0	7514.7	-10.3	0 15 1	10718.4	10727.5	9.1
0 2 2	3659.1	3624.6	-34.5	0 8 2	7544.9	7536.8	-8.1	0 17 0	10827.3	10778.0	-49.3
1 5 0	3701.1	3688.6	-12.5	2 7 2	7633.5	7629.3	-4.2	5 14 0	10775.9	10840.0	64.1
3 4 0	3785.9	3776.2	-9.7	3 10 0	7620.1	7631.7	11.6	4 11 2	10796.6	10900.6	104.0
0 4 1	3834.1	3801.0	-33.1	0 10 1	7673.3	7656.4	-16.9	2 16 0	10938.2	10929.1	-9.1
2 3 1	3911.8	3873.9	-37.9	2 9 1	7755.6	7758.1	2.5	4 13 1	10916.8	10978.7	61.9
0 6 0	3983.1	3966.7	-16.4	0 12 0	7793.6	7762.7	-30.9	6 10 2	10889.1	11022.1	133.0
2 5 0	4069.9	4059.9	-10.0	2 11 0	7883.9	7886.0	2.1	4 15 0	11027.6	11073.3	45.7
4 4 0	4158.4	4146.6	-11.8	1 8 2	7904.1	7902.3	-1.8	1 15 1	11056.7	11093.7	37.0
1 4 1	4202.9	4167.1	-35.8	3 7 2	7984.1	7998.5	14.4	1 17 0	11181.3	11149.7	-31.6
3 3 1	4284.6	4239.5	-45.1	1 10 1	8023.0	8022.5	-0.5	6 14 0	11140.0	11209.3	69.3
0 3 2	4309.2	4288.1	-21.1	3 9 1	8111.3	8123.6	12.3	3 14 1	11168.6	11222.1	53.5
1 6 0	4349.6	4338.4	-11.2	1 12 0	8149.5	8134.5	-15.0	3 16 0	11282.7	11300.0	17.3
3 5 0	4433.6	4430.7	-2.9	0 9 2	8170.0	8172.2	2.2	0 16 1	11315.5	11324.6	9.1
0 5 1	4489.0	4455.4	-33.6	3 11 0	8232.2	8256.8	24.6	5 13 1	11256.9	11344.1	87.2
2 4 1	4568.7	4532.9	-35.8	2 8 2	8257.7	8269.6	11.9	0 18 0	11420.1	11363.4	-56.7
0 7 0	4629.0	4611.8	-17.2	0 11 1	8289.5	8281.5	-8.0	5 15 0	11370.8	11443.1	72.3
2 6 0	4717.1	4709.7	-7.4	0 13 0	8415.3	8377.1	-38.2	4 12 2	11391.0	11520.4	129.4
4 5 0	4802.0	4801.1	-0.9	2 10 1	8374.2	8388.4	14.2	2 17 0	11532.6	11521.1	-11.5
1 5 1	4855.1	4821.6	-33.5	4 9 1	8456.4	8489.0	32.6	4 14 1	11520.7	11587.5	66.8
3 4 1	4938.0	4898.5	-39.5	2 12 0	8498.2	8505.8	7.6	1 14 2	11565.7	11636.1	70.4
0 4 2	4977.4	4947.1	-30.3	1 9 2	8524.5	8537.6	13.1	4 16 0	11620.2	11670.4	50.2
1 7 0	4994.9	4983.6	-11.3	4 11 0	8590.8	8627.2	36.4	1 16 1	11670.0	11690.8	20.8
3 6 0	5082.5	5080.6	-1.9	3 8 2	8612.7	8638.8	26.1	1 18 0	11780.0	11735.1	-44.9
0 6 1	5137.5	5105.3	-32.2	1 11 1	8638.8	8647.7	8.9	3 13 2	11651.2	11763.8	112.6
2 5 1	5219.1	5187.4	-31.7	1 13 0	8764.4	8748.9	-15.5	3 15 1	11761.0	11825.2	64.2
0 8 0	5271.9	5252.1	-19.8	3 10 1	8727.8	8754.0	26.2	0 15 2	11792.2	11873.7	81.5
4 4 1	5303.6	5263.9	-39.7	0 10 2	8786.8	8802.5	15.7	3 17 0	11877.0	11892.0	15.0
1 4 2	5343.1	5312.5	-30.6	3 12 0	8849.6	8876.7	27.1	0 17 1	11910.7	11916.6	5.9
2 7 0	5356.6	5354.9	-1.7	0 12 1	8902.3	8901.3	-0.9	5 14 1	11862.0	11953.0	91.0
4 6 0	5449.8	5450.9	1.10	2 9 2	8872.4	8905.0	32.6	0 19 0	12011.5	11957.9	-53.6
1 6 1	5501.5	5471.4	-30.1	0 14 0	9030.2	8985.9	-44.3	2 18 0	12113.3	12106.5	-6.8
3 5 1	5581.8	5553.0	-28.8	2 11 1	8991.9	9013.5	21.6	1 15 2	12155.5	12239.1	83.6
1 8 0	5632.6	5623.9	-8.7	4 10 1	9076.8	9119.3	42.5	1 17 1	12258.5	12282.7	24.2
2 4 2	5707.1	5679.8	-27.3	2 13 0	9109.9	9120.2	10.3	1 19 0	12353.8	12329.6	-24.2
3 7 0	5726.5	5725.7	-0.80	1 10 2	9133.7	9167.9	34.2	0 16 2	12399.5	12470.8	71.3
0 7 1	5780.3	5750.4	-29.9	1 12 1	9251.6	9267.5	15.9	0 18 1	12498.4	12502.0	3.6
2 6 1	5863.1	5837.3	-25.8	3 9 2	9229.3	9274.1	44.8	0 20 0	12599.9	12538.1	-61.8
0 9 0	5910.1	5887.5	-22.6	1 14 0	9374.8	9357.7	-17.1				
均方差											

38.52 cm^{-1}

3.2. 激发态(\tilde{C}^1A')的势能面

由于激发态与基态具有相同的对称性和自旋多重度($^1A'$),在选择激发态的参考态时,我们必须将能量最低的组态($1-16a'$)($1-4a''$)²排除在参考态之外,但又需使此组态参与组态相互作用,因此我们采用 MRCISD 计算能量. MRCISD 计算的参考态空间主要包括:

$$\begin{aligned} & (1-14a')(15a')(17a')(18a')^2 \\ & \times (1-3a'')(4a'')(5a'') \\ & (1-14a')(16a')(17a')(18a')^2 \\ & \times (1-3a'')(4a'')(5a'') \\ & (1-14a')(17a')(18a')(19a')^2 \\ & \times (1-3a'')(4a'')(5a'') \end{aligned}$$

这些都为开壳层且偶合成单重态 $^1A'$. MRCISD 计算完成后利用 Davidsion 方法修正 CI 计算的大小不一致性. 若应用 CAS(6,7)作为参考态,完整的 MRCISD 空间为 41420148 维,应用上述参考态,空间维数降为 511564. 表 1 列出了激发态的优化构型. 与对基态的处理相同,在激发态平衡构型附近选取点拟合成关于力场的多项式(1)式. 表 5 列出了 12 个较大的力常数. 从正则模式分析得到对应的振动频率分别为 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ 列于表 7. 对 S_2O 体系频率

的计算误差在 14cm^{-1} 以内. 应用表 5 中的力常数可以求出在 4000cm^{-1} 范围内的 39 条振动光谱能级,这是实验观测到的全部谱线. 将计算的光谱与实验光谱相比,其平均方差 $D_{\text{msr}} = 92.7 \text{ cm}^{-1}$,通过分析计算值,同样发现偏差主要是由于振动模式 1 和振动模式 3 的相互耦合作用. 通过调节力常数,势能面的精度得到改进. 调节后的力常数列于表 5. 修正后的力常数求出的振动能级列于表 6,所得的光谱数据与实验值比较,其平均方差 $D_{\text{msr}} = 6.44\text{cm}^{-1}$.

表 5 多体展开系数或力常数(在正则坐标中将力场的多项式仅截取到二级展开)

	未调节系数	调节后的系数	百分比
f_{11}	4.60101×10^{-7}	6.80068×10^{-7}	4.78×10
f_{22}	1.84423×10^{-6}	1.82404×10^{-6}	-1.09
f_{33}	1.05774×10^{-5}	1.07610×10^{-5}	1.74
f_{222}	-5.47973×10^{-10}	-3.07948×10^{-10}	-4.38×10^3
f_{223}	-1.66317×10^{-8}	-1.73757×10^{-8}	4.47
f_{333}	1.17330×10^{-8}	2.86450×10^{-12}	-1.00×10^2
f_{1111}	3.52718×10^{-13}	1.65443×10^{-15}	-9.95×10
f_{1122}	-1.81357×10^{-11}	-1.52809×10^{-11}	-1.57×10
f_{1133}	-7.29869×10^{-11}	-3.56381×10^{-14}	-1.00×10^2
f_{2222}	7.08500×10^{-12}	6.73075×10^{-12}	-5.00
f_{2233}	-1.44285×10^{-10}	-7.93210×10^{-10}	4.50×10^2
f_{3333}	4.16929×10^{-11}	9.54635×10^{-10}	2.19×10^3

表 6 计算得到的激发态的振动能级与实验能级的比较

$v_1 v_2 v_3$	实验值	计算值	差值	$v_1 v_2 v_3$	实验值	计算值	差值
1 0 0	253.78	255.19	-1.41	0 2 1	1837.40	1823.41	-13.99
0 1 0	410.56	408.56	-2.00	1 4 0	1866.80	1870.96	4.16
2 0 0	506.00	510.37	4.37	2 1 1	1938.30	1936.59	-1.71
1 1 0	661.98	662.18	0.20	0 5 0	2012.44	2019.41	6.97
3 0 0	758.30	765.55	7.25	0 3 1	2229.50	2219.35	-10.15
0 2 0	817.33	815.66	-1.67	1 5 0	2257.80	2266.77	8.97
2 1 0	912.50	915.79	3.29	0 6 0	2405.30	2412.08	6.78
4 0 0	1006.90	1020.72	13.82	1 6 0	2652.90	2657.87	4.97
0 0 1	1033.88	1037.36	3.48	0 7 0	2800.40	2800.20	-0.20
1 2 0	1066.90	1067.72	0.82	1 7 0	3044.90	3044.40	-0.50
3 1 0	1161.30	1169.38	8.08	0 8 0	3182.80	3184.54	1.74
0 3 0	1220.23	1220.47	0.24	0 3 2	3242.30	3250.27	7.97
1 0 1	1285.60	1292.50	6.90	1 8 0	3428.00	3427.13	-0.87
2 2 0	1315.20	1319.75	4.55	0 9 0	3565.10	3566.26	1.16
4 1 0	1408.30	1422.96	14.66	1 9 0	3812.10	3807.21	-4.89
0 1 1	1438.02	1429.64	-8.38	0 10 0	3945.60	3946.53	0.93
1 3 0	1468.43	1470.97	2.54	2 9 0	4059.70	4048.03	-11.67
2 0 1	1536.20	1547.64	11.44	1 10 0	4189.70	4185.81	-3.88
0 4 0	1618.92	1622.03	3.11	0 11 0	4320.50	4328.07	7.57
1 1 1	1686.30	1683.12	-3.18				
均方差							6.44cm^{-1}

表 7 计算得到的振动频率与实验振动频率的比较

振动模式	计算值/cm ⁻¹	^e 实验值/cm ⁻¹	^h 实验值/cm ⁻¹	ⁱ 实验值/cm ⁻¹
弯曲 ω ₁	255.96	264.7	253	-
对称伸缩 ω ₂	419.20	534.7	407	415.2
非对称伸缩 ω ₃	1018.185	904.4	1032	-

e, h, i 分别为文献 [24] [20] 和 [22, 23].

4. 结 论

本文用 MRCISD 和 CASSCF/MRPT2 计算了 S₂O 分子的局域势能面, 并应用 SURVIB 和 POLYMOD 程序完成了力场多项式拟合和振动组态相互作用的计算. 计算得到的基态振动谱与实验上找到的

12600cm⁻¹范围内的全部 206 条振动谱线比较, 其平均方差 $D_{\text{msr}} = 38.52 \text{ cm}^{-1}$. 计算求出在 4000cm⁻¹范围内的 39 条激发态振动光谱能级与现有的 39 条实验能谱数据进行比较, 其平均方差 $D_{\text{msr}} = 6.44 \text{ cm}^{-1}$. 而且从正则模式分析得到对应的基态和激发态的振动频率与实验值符合较好.

- [1] Schenk P W *et al* 1933 *Chem.* **211** 150
- [2] Na C Y and Esposito L W 1997 *Icarus* **125** 364
- [3] Zolotov M Y and Fegley J B 1998 *Icarus* **133** 293
- [4] Meschi D J and Myers R J 1956 *J. Am. Chem. Soc.* **78** 6220
- [5] Meschi D J and Myers R J 1959 *J. Mol. Spectrosc* **3** 405
- [6] Jone A V 1950 *J. Chem. Phys.* **18** 1263
- [7] Murthy A R V 1952 *Indian Acad. Sci.* **36** 388
Rao B S 1939 *Indian Acad. Sci.* **10** 491
- [8] Cook R K, Winnewisser G and Lindsey D C 1973 *J. Mol. Spectrosc.* **46** 276
- [9] Tiemann E, Hoefl J, Lovas F J and Johnson D R 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 5000
- [10] Blukis U and Myers R 1965 *J. Phys. Chem.* **69** 1154
- [11] Hopkins A G, Tang S Y and Brown C W 1973 *J. Am. Chem. Soc.* **95** 3486
- [12] Lindenmayer J and Jones H 1985 *J. Mol. Spectrosc.* **112** 71
- [13] Lindenmayer J, Rudolph H D and Jones H 1986 *J. Mol. Spectrosc.* **119** 56
- [14] Lindenmayer J 1986 *J. Mol. Spectrosc.* **116** 315
- [15] Cordes H 1937 *Phys. Z.* **105** 251
- [16] Kondrat 'eva E and Kondrat 'ev V 1940 *J. Phys. Chem. USSR* **14** 1528
- [17] McBride J O P 1968 *Ph. D. thesis, McMaster University*
- [18] Lakshminarayana G 1975 *J. Mol. Spectrosc.* **55** 141
- [19] Hallin K E, Merer A J and Milton D J 1977 *J. Phys.* **55** 1858
- [20] Clouthier D J and Rthuerfold M L 1988 *Chem. Phys.* **127** 189
- [21] Fueno T and Buenker R J 1988 *Theor Chim Acta* **73** 123
- [22] Zhang Q, Duprè P, Grzybowski B and Vaccaro P H 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 67
- [23] Zhang Q 1996 *Ph. D. thesis, Yale University*
- [24] Müller T *et al* 1999 *J. Chem. Phys.* **15** 5038
- [25] Dudley T J and Hoffmann M R 2003 *Molecular Physics* **101** 1303
- [26] Wang X Y and Ding S L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 423 (in Chinese) [王晓艳, 丁世良 2004 物理学报 **53** 423]
- [27] Wang Y B *et al* 2003 *Chem. Phys. Letters* **375** 134
- [28] Wang Y B *et al* 2000 *Science in China* **43** 567
- [29] Romanowski H, Bowman J M and Harding L B 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 4155
- [30] Harding L B and Emmler W C 1985 *J. Comput. Chem.* **6** 13
- [31] Dupuis M, Marquez A and Davidson E R 1999 "HONDO 99" based on HONDO 95.3, M. Dupuis, A. Marquez, and E. R. Davidson, Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE), Indiana University, Bloomington, In 47405
- [32] Meld is a package of ab initio programs written by E. R. Davidson and D. Feller, with contributions from R. Daasch, S. Langhoff, S. Elbert, R. Martin, D. Rawlings, L. MsMurchie, R. Cave, P. Phillips, S. Day, K. Iberle, L. Nitzsche, L. Stenkamp, G. Frey, C. Jaackels, J. White, and S. C. Racine.
- [33] H. Romanowski J M, Documentation for the program POLYMODE QCPE
- [34] Herzberg G 1966 *Electronic spectra of polyatomic molecules*. Van Nostrand, New York.
- [35] Lakshminarayana G 1975 *J. Mol. Spectry* **55** 141
- [36] Harris D C, Bertolucci M D 1978 *Symmetry and Spectroscopy An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy* (Oxford University Press)

Local potential energy surface and vibration analysis for the S₂O molecule^{*}

Han Hui-Xian¹⁾ Peng Qian²⁾ Wen Zhen-Yi^{1,2)} Wang Yu-Bin¹⁾

¹⁾*(Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)*

²⁾*(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)*

(Received 14 January 2004; revised manuscript received 9 April 2004)

Abstract

Analytic local potential energy surfaces for S₂O in the ground state and the excited states were calculated at MRCISD and MRPT2 levels. Further, the data points selected were fitted to a polynomial force field and the calculations for the interaction of vibration configuration were carried out. Then, the analyses of normal vibration modes and vibration energy levels were performed. The local potential energy surfaces were improved by adjusting a few force constants. The mean-square roots of the deviation between computed and available experimental vibration spectra for the ground state and the excited state are 38.52cm⁻¹ and 6.44cm⁻¹, respectively.

Keywords : disulfur monoxide (S₂O), potential energy surface, vibration energy levels, MRCISD, MRPT2

PACC : 3310, 3120T, 0365F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20073032).