

含碳三原子分子结构与电子亲和能的计算*

单石敏^{1) #} 连艺^{2) #} 徐海峰^{2) †} 闫冰^{2) ‡}

1) (中北大学半导体与物理学院, 太原 030051)

2) (吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

(2023 年 11 月 28 日收到; 2024 年 4 月 6 日收到修改稿)

本文分别采用单、双和微扰处理三激发耦合簇方法与自旋非限制的开壳层耦合簇方法对 CO_2 , OCS , CS_2 及其对应阴离子 CO_2^- , OCS^- , CS_2^- 进行高精度的从头算研究. 我们计算了这些分子在一系列相关一致基组 aug-cc-pV($X+d$)Z ($X = \text{T, Q, 5}$) 以及完全基组极限下的基态平衡几何结构, 并研究了芯-价电子相关与标量相对论效应的影响, 计算结果与已有文献报道结果吻合较好. 基于计算的几何结构, 获得了中性分子 CO_2 , OCS , CS_2 的绝热电子亲和能, 系统考察了不同基组以及零点能修正对这些分子电子亲和能的影响, 给出了考虑各种修正下 3 种分子准确的电子亲和能. 本文将富含碳三原子分子的光谱常数和电子亲和能等分子参数的信息, 可为实验光谱研究提供重要参考.

关键词: 耦合簇方法, 含碳三原子分子, 平衡几何结构, 电子亲和能**PACS:** 31.15.A-, 31.15.vq, 31.15.bw**DOI:** 10.7498/aps.73.20231871

1 引言

线性三原子分子 CO_2 , OCS , CS_2 均为包括 16 个价电子的分子, 俘获一个电子后形成阴离子. 阴离子广泛存在于自然界中, 是许多反应环境包括正常和扰动高层大气、火焰、激光和放电以及生物系统内重要的活性瞬态中间体, 在平流层、有机反应、动力学和化学反应过程中发挥着重要作用. 电子亲和能 (electron affinities, EA) 表示中性基态和相应阴离子能量之差, 是与负离子形成有关的最重要的能量值, 提供了负离子稳定性的直接参考. 分子的准确电子亲和能的测量和精确计算已成为科学学者研究的热点问题之一^[1-3].

本文针对含碳三原子分子 CO_2 , OCS , CS_2 的 EA 值开展高精度的计算研究. 不同研究小组对这

些分子进行了一些实验和理论研究, 但仍存在一定的差异. 实验上, 20 世纪 70 年代中期, Compton 等^[4] 利用碱金属原子碰撞分子测定 CO_2 与 OCS 分子 EA 值分别为 (-0.6 ± 0.2) eV 和 (0.46 ± 0.2) eV. Holroyd 等^[5] 研究了 $\text{CO}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{CO}_2^-$ 的正反应速率, 测量 EA 值为 (-0.44 ± 0.2) eV. Surber 和 Sanov^[6] 并没有在 $(\text{OCS})^-$ 族中观察到 OCS 单体阴离子, 对 $\text{OCS}^-(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$ 采用光电子成像光谱间接估计了 OCS 的 EA 为 -0.04 eV. 实验测得的 CS_2 的 EA 值相差较大, 早期 Chen 和 Wentworth^[7] 采用稳态模式下的电子捕获技术测得 EA 值为 (0.6 ± 0.1) eV. 随着高分辨光电子谱技术的发展, 研究者们测得 CS_2 的不同 EA 值^[8-12]. 由于阴离子和中性离子在几何结构上 Franck-Condon 重叠较差, Schiedt 和 Weinkauff^[10] 通过光脱附光电子能谱得到了 0.8 eV 以下的绝热 EA. 之后, Misaizu 等^[11] 利用光电子

* 国家自然科学基金 (批准号: 11874177, 12174148, 12274178) 和山西省基础研究计划 (批准号: 202203021212116) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: xuhf@jlu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn

能谱法研究了 $\text{Na}_n(\text{CS}_2)^-$ ($n = 1, 2$) 簇阴离子, 发现 CS_2 的 EA 值为 (0.58 ± 0.05) eV. Cavanagh 等^[12] 采用高分辨率速度图成像和同位素取代技术, 通过 ^{13}C 同位素取代, 给出了 $0.5525(13)$ eV 的 CS_2 分子的电子亲和能, 这是目前比较准确的实验值. 另外, 对于线性三原子分子 CO_2 , OCS , CS_2 与其对应阴离子, 研究者通过各种实验技术测得它们的基态的平衡几何结构^[13-18].

理论上, 研究者们采用单、双和微扰处理三激发耦合簇 (coupled cluster with singles and doubles (triples), CCSD(T)), Hartree-Fock 密度泛函 (Hartree-Fock density function theory, HF-DFT), 二阶 Møller-Plesset 微扰理论 (second-order Møller-Plesset perturbation, MP2) 等方法研究了线性三原子分子 CO_2 , OCS , CS_2 与其对应阴离子的基态平衡几何结构与简谐振动频率信息^[19-21]. CO_2 分子 EA 的理论研究结果在 -0.36 到 -0.92 eV 范围内波动^[20,22,23]. Surber 等^[24] 与 Barsotti 等^[21] 分别采用 Gaussian-3 与 CCSD(T)/AUG4 得到 OCS 的 EA 值分别为 (-0.059 ± 0.061) eV 与 -0.007 eV. CS_2 分子的 EA 值的理论结果在 0.30 — 0.54 eV^[11,20,21] 内. 目前的理论研究, 没有考虑不同基组、各种相关效应以及零点能 (zero-point energy, ZPE) 修正的影响, 不同计算结果以及计算结果与实验测量之间存在一定偏差. 因此, 对于 CO_2 , OCS , CS_2 分子以及对应阴离子电子态亟待进一步高精度的从头计算研究.

本研究分别采用 CCSD(T) 与自旋非限制的开壳层耦合簇 (spin-unrestricted open-shell coupled cluster with singles and doubles (triples), UCCSD(T)) 方法, 在一系列关联一致基组、外推到基组极限以及不同相关效应 (包括核价电子相关、标量相对论效应) 下, 获得了 CO_2 , OCS , CS_2 及其对应阴离子 CO_2^- , OCS^- , CS_2^- 基态结构. 基于优化后的结构, 采用 CCSD(T) 方法计算了中性分子 CO_2 , OCS , CS_2 基态绝热能, 分别用 UCCSD(T) 和自旋限制的开壳层耦合簇方法 (spin-restricted open-shell coupled cluster with singles and doubles (triples), RCCSD(T)) 计算了阴离子 CO_2^- , OCS^- , CS_2^- 基态绝热能, 最终获得了中性分子 CO_2 , OCS , CS_2 的绝热电子亲和能 EA. 我们的研究丰富了含碳三原子分子的光谱信息, 可为实验光谱分析提供重要参考.

2 计算方法

采用 MOLPRO 程序包^[25] 计算了 OCS , CO_2 , CS_2 及其阴离子 OCS^- , CO_2^- , CS_2^- 的电子结构. 线性中性分子为闭壳层体系, 基态均为单重态, 捕获一个电子到 OCS , CO_2 , CS_2 上, 分别形成阴离子 OCS^- , CO_2^- , CS_2^- , 为开壳层体系, 这些阴离子不再是线性结构, 变为高度弯曲态, 基态均为双重态. 对于中性分子, 计算流程如下: 进行 Hartree-Fock (HF) 自洽场方法计算, 获得单参考组态波函数; 在 HF 分子轨道基础上 CCSD(T)^[26] 计算, 获得中性分子基态的优化几何结构与能量. 对于阴离子分子, 采用自旋非限制 Hartree-Fock (UHF) 自洽场方法, 得到阴离子基态分子轨道和能量; 以开壳层的 UHF 基态波函数作为初始波函数, 进行 UCCSD(T) 计算.

在 Dunning 等^[27] 相关一致基组 aug-cc-pVXZ 中, 添加弥散函数以便更准确地描述电子特性. 为了得到准确的含硫物质的计算结果, 需在上述基组中加入“紧” d 函数. 对于中性分子与对应阴离子, 分别采用 CCSD(T) 和 UCCSD(T) 方法, 在不同基组 aug-cc-pV($X+d$)Z ($X = \text{T, Q, 5}$, 后文将 aug-cc-pV($X+d$)Z 基组简写为 AV($X+d$)Z)^[27] 下计算了基态平衡几何结构. 采用公式 $E_n = E_{\text{CBS}} + B e^{-(n-1)} + C e^{-(n-1)^2}$ ($n = 3, 4, 5$) 外推到基组极限^[28-30], 其中 E 是在 CCSD(T)/UCCSD(T) 方法下分子基态对应的不同基组的能量, B 和 C 是参数. 另外考虑了标量相对论效应 (scalar relativistic effect, SR) 与芯-价相关效应 (core-valence correction, CV) 的影响, SR 与 CV 效应引起的光谱常数改变量分别用 ΔDK 和 ΔCV 表示. 采用非收缩基组为 aug-cc-pVQZ-DK^[31] 的三阶 Douglas-Kroll (DK) 近似^[32,33] 获得 ΔDK 值, 使用 aug-cc-pwCVTZ 基组^[34] 计算芯-价相关效应 (ΔCV). 最终在 CBS+ $\Delta\text{DK}+\Delta\text{CV}$ 下, 获得最终基态优化结构. 在优化的基态结构基础上, 对于中性分子采用 CCSD(T) 方法, 对于各阴离子分别采用 UCCSD(T) 和 RCCSD(T) 方法, 在不同基组 AV($X+d$)Z ($X = \text{T, Q, 5}$) 下获得基态绝热能. 采用两种不同的外推公式得到总能量的 CBS 极限: 一种是三参数 CBS 外推函数, $E_n = E_{\text{CBS}} + B e^{-(n-1)} + C e^{-(n-1)^2}$ ($n = 3, 4, 5$); 另一种是两参数 CBS 外推函数: $E_n = E_{\text{CBS}} + B/n^3$

($n = 4, 5$). 由于 UCCSD(T) 和 RCCSD(T) 方法获得的各种修正效应引起的光谱常数改变量差别不大, 故只需要计算 UCCSD(T) 方法获得的 ΔDK 与 ΔCV 数值, 即 UCCSD(T) 和 RCCSD(T) 共用一套 ΔDK 与 ΔCV 值. 对于中性分子与对应阴离子的绝热能, 还考虑了零点能修正的影响, 用 ZPE 表示. 最终在 CBS+ ΔDK + ΔCV +ZPE 下, 获得了中性分子 OCS, CO_2 , CS_2 的电子亲和能 EA. 在几何优化中, 能量收敛阈值为 10^{-10} a.u., 梯度收敛阈值为 10^{-4} a.u.. 另外本工作采用 Multiwfn 软件^[35] 绘制中性分子以及阴离子基态的分子轨道图.

3 结果与讨论

3.1 基组和修正对基态平衡结构的影响

采用 Multiwfn 软件分别绘制中性分子 CO_2 , OCS, CS_2 及其阴离子 CO_2^- , OCS^- , CS_2^- 基态分子轨道图, 如图 1 和图 2 所示, 其中红色和蓝色分别代表各分子基态的正负电荷分布. 中性分子均为线性结构, 中间 C 原子 sp 杂化, 电子对称分布在

中性分子周围, 中心 C 原子附近电子分布较少 (图 1), 图 2 阴离子分子均为非线性结构, 为 sp^2 杂化, 在中心 C 原子附近有更多电子分布. 我们分别采用 CCSD(T) 和 UCCSD(T) 方法研究 CO_2 , OCS, CS_2 及其阴离子的电子态.

表 1 列出了不同基组 AV($X+d$)Z ($X = T, Q, 5$) 下这些分子基态的平衡几何结构, 阴离子相比于中性分子基态键长增大, 键角减小. 以 CBS 极限为例分析, CO_2^- 与 CO_2 相比基态键长增大了 0.068 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), 键角减小 42.2° ; OCS^- 与 OCS 相比基态 R_{C-O} , R_{C-S} 键长分别增大 0.051 \AA , 0.137 \AA , 键角减小 43.6° ; CS_2^- 与 CS_2 相比基态键长增大了 0.076 \AA , 键角减小 36.4° . 随着原子序数增加, 中性分子 OCS, CS_2 相比 CO_2 基态键长增大, 键角均为 180° . 此外, 从表 1 可知, 三种中性分子及其阴离子随着基组增加, 键长均逐渐减小; 随着基组的增大, CO_2^- 和 CS_2^- 分子键角逐渐增大, OCS^- 分子基态键角先减小后增大. 随着基组从 AV($T+d$)Z 增加到 AV($5+d$)Z 以及外推到 CBS 极限, 计算准确性逐步提升. 以 CS_2 和 CS_2^- 分子为例,

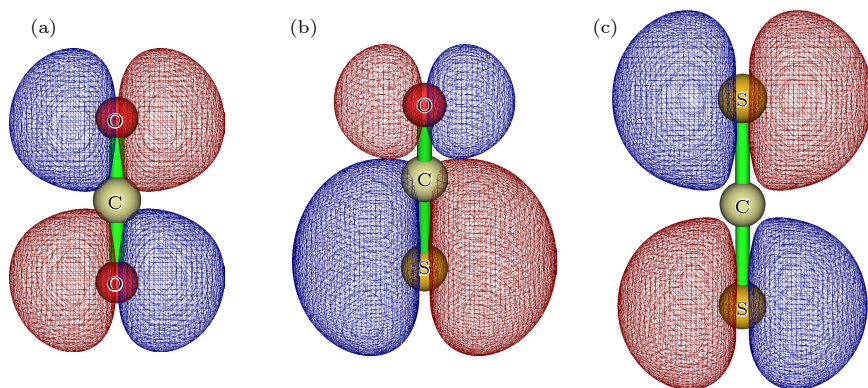


图 1 (a) CO_2 基态分子轨道图; (b) OCS 基态分子轨道图; (c) CS_2 基态分子轨道图

Fig. 1. (a) Molecular orbital of the ground state of CO_2 ; (b) molecular orbital of the ground state of OCS; (c) molecular orbital of the ground state of CS_2 .

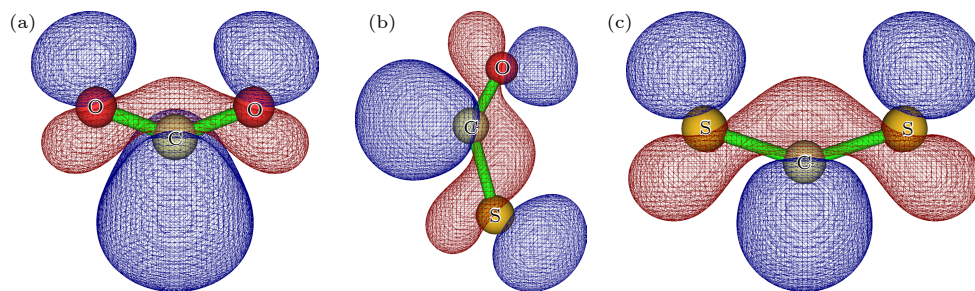


图 2 (a) CO_2^- 基态分子轨道图; (b) OCS^- 基态分子轨道图; (c) CS_2^- 基态分子轨道图

Fig. 2. (a) Molecular orbital of the ground state of CO_2^- ; (b) molecular orbital of the ground state of OCS^- ; (c) molecular orbital of the ground state of CS_2^- .

CS₂ 基态为线性结构, 平衡键长 R_{C-S} 从 AV($T+d$)Z 到 AV($Q+d$)Z 减少 0.004 Å, 从 AV($Q+d$)Z 到 AV($5+d$)Z 基组, 改变量为 0.001 Å. 阴离子 CS₂⁻ 基态平衡键长 R_{C-S} 和键角从 AV($T+d$)Z 到 AV($Q+d$)Z 的改变量分别为 0.005 Å, 0.2°, 从 AV($Q+d$)Z 到 AV($5+d$)Z 基组, 改变量减小, 为 0.002 Å, 0.1°, 发现平衡几何结构在 AV($Q+d$)Z 到 AV($5+d$)Z 基组的改变量小于 AV($T+d$)Z 到 AV($Q+d$)Z 的改变量, 计算结果趋于收敛. 另外, 通过比较 AV($5+d$)Z 和 CBS 结果, 三种中性分子及其阴离子分子键长和键角收敛量级分别为 0.001 Å, 0.1°.

表 1 CO₂, OCS, CS₂ 及其阴离子在不同基组与 CBS 极限下基态的键长与键角

Table 1. Equilibrium bond distance and bond angle of the ground state of CO₂, OCS, CS₂ and the corresponding anions as a function of different basis sets and CBS limit.

		AV($T+d$)Z	AV($Q+d$)Z	AV($5+d$)Z	CBS
CO ₂	$R_{C-O}/\text{\AA}$	1.167	1.163	1.162	1.162
CO ₂ ⁻	$R_{C-O}/\text{\AA}$	1.237	1.232	1.231	1.230
	$\angle OCO/(\text{°})$	137.6	137.7	137.8	137.9
OCS	$R_{C-O}/\text{\AA}$	1.163	1.159	1.158	1.158
	$R_{C-S}/\text{\AA}$	1.571	1.567	1.566	1.565
OCS ⁻	$R_{C-O}/\text{\AA}$	1.214	1.210	1.209	1.208
	$R_{C-S}/\text{\AA}$	1.710	1.705	1.703	1.701
	$\angle OCS/(\text{°})$	136.5	136.4	136.5	136.5
CS ₂	$R_{C-S}/\text{\AA}$	1.562	1.558	1.557	1.555
CS ₂ ⁻	$R_{C-S}/\text{\AA}$	1.641	1.636	1.634	1.633
	$\angle SCS/(\text{°})$	143.3	143.5	143.6	143.7

表 2 CO₂, OCS, CS₂ 及其阴离子在不同关联效应下基态的键长与键角

Table 2. Equilibrium bond distance and bond angle of the ground state of CO₂, OCS, CS₂ and the corresponding anions as a function of different correlation effect.

		本工作计算结果				其他计算结果	实验结果
		CBS	ΔCV	ΔDK	Total		
CO ₂	$R_{C-O}/\text{\AA}$	1.162	-0.002	0	1.160	1.143 ^[19] /1.179 ^[19] /1.1614 ^[20] /1.164 ^[20] /1.167 ^[21]	1.162 ^[13]
CO ₂ ⁻	$R_{C-O}/\text{\AA}$	1.230	-0.002	0	1.228	1.225 ^[19] /1.256 ^[19] /1.230 ^[20] /1.233 ^[20] /1.237 ^[21]	1.25 ^[14]
	$\angle OCO/(\text{°})$	137.9	0.1	0	138.0	135 ^[19] /134.2 ^[19] /137.9 ^[20] /137.7 ^[20] /136.7 ^[21]	134 ^[15]
OCS	$R_{C-O}/\text{\AA}$	1.158	-0.002	0	1.156	1.158 ^[20] /1.161 ^[20] /1.163 ^[21]	1.156 ^[16]
	$R_{C-S}/\text{\AA}$	1.565	-0.003	0	1.562	1.566 ^[20] /1.563 ^[20] /1.575 ^[21]	1.561 ^[16]
OCS ⁻	$R_{C-O}/\text{\AA}$	1.208	-0.002	0	1.206	1.208 ^[20] /1.209 ^[20] /1.213 ^[21]	—
	$R_{C-S}/\text{\AA}$	1.701	-0.005	0	1.696	1.704 ^[20] /1.707 ^[20] /1.716 ^[21]	—
	$\angle OCS/(\text{°})$	136.5	0.1	0	136.6	136.5 ^[20] /136.3 ^[20] /136.2 ^[21]	—
CS ₂	$R_{C-S}/\text{\AA}$	1.555	-0.003	0	1.552	1.558 ^[20] /1.557 ^[20] /1.565 ^[21]	1.556 ^[17]
CS ₂ ⁻	$R_{C-S}/\text{\AA}$	1.633	-0.004	0	1.629	1.635 ^[20] /1.630 ^[20] /1.646 ^[21]	—
	$\angle SCS/(\text{°})$	143.7	0.2	-0.1	143.8	144 ^[20] /145.2 ^[20] /142.7 ^[21]	141 ^[18]

表 2 列出了不同修正, 包括标量相对论效应与芯-价相关效应对 3 种中性分子及其阴离子基态平衡结构的影响. 采用 CCSD(T) 和 UCCSD(T) 方法, 展现了由标量相对论效应引起的光谱常数改变量 ΔDK 以及由芯-价相关效应引起的光谱常数改变量 ΔCV . 每一个中性分子与对应阴离子基态键长相比, 计算的 ΔCV 或者 ΔDK 值差别不大, CO₂ 和 CO₂⁻ 分子相比, ΔCV 值与 ΔDK 值无偏差. 类似地, OCS 和 OCS⁻ 分子相比, R_{C-O} 与 R_{C-S} 的 ΔCV 值偏差分别为 0 Å, 0.002 Å; ΔDK 值无偏差; CS₂ 和 CS₂⁻ 相比, ΔCV 值偏差为 0.001 Å, ΔDK 值无偏差. 这表明 ΔCV 值最大的偏差在 0.002 Å 以内, ΔDK 无偏差; 由于 3 种中性分子为线性结构, 故无需讨论修正效应对每个中性分子与对应阴离子基态键角的影响.

随着原子序数增大, 我们发现中性分子平衡结构受标量相对论效应影响很小, 然而 CS₂ 分子基态平衡结构受到芯-价关联效应影响更大, CS₂ 分子键长相比 CO₂, OCS 分子, ΔCV 占比最大, 为 0.193%. 负离子 CO₂⁻ 与 OCS⁻ 基态平衡结构与 CS₂⁻ 分子基态键长均不受标量相对论效应影响; 与 CO₂⁻ 与 OCS⁻ 基态键长 R_{C-O} 相比, CS₂⁻ 分子基态键长受到芯-价关联效应影响更大, ΔCV 占比最大, 约为 0.25%. CS₂ 基态平衡键角相比 CO₂⁻, OCS⁻ 分子 ΔCV 值占比最大, 为 0.14%, ΔDK 占比也最大, 为 0.07%. 通过比较发现, 无论中性分子还是其负离子分子, 除了 OCS⁻ 基态键长 R_{C-S} 外, 随着原子

序数增加, 芯-价关联效应对中性分子 CS_2 及其阴离子 CS_2^- 分子基态平衡结构影响更显著; 相比于其他分子, 标量相对论效应对阴离子 CS_2^- 基态键角影响更大.

基于 CBS+ ΔCV + ΔDK 结果, CO_2 , OCS , CS_2 及其阴离子基态平衡结构如表 2 “Total” 列. 我们计算的键长与键角对应的 CBS+ ΔCV + ΔDK 结果与已有的实验结果吻合得很好 [13–18], 对于中性分子来讲, 键长偏差最大为 0.004 Å, 对于负离子分子, 键长偏差最大为 0.022 Å, 键角偏差最大为 4.0° 范围内. 研究者们采用各种理论计算方法 [19–21] 计算了这些分子的光谱常数, 我们的 CBS+ ΔCV + ΔDK 结果与以往理论计算数值相比, 对于中性分子, 键长偏差最大为 0.019 Å, 对于负离子分子, CO_2^- 分子 $R_{\text{C-O}}$ 键长偏差最大, 为 0.028 Å, $\angle\text{OCO}$ 键角偏差最大 (在 3.8° 范围内).

3.2 电子亲和能

本节着重讨论采用不同理论计算方法和实验观测获得的电子亲和能结果. 由于中性分子和对应阴离子的稳定结构通常不同, 因此在优化后的各自基态平衡结构下获得中性分子与阴离子的能量差, 来定义绝热电子亲和能. 在 CCSD(T)/UCCSD(T) 水平下, 根据优化后的几何结构计算 CO_2 , OCS , CS_2 及其阴离子的总能量. 另外对于阴离子, 表 3

表 3 CO_2 分子的绝热电子亲和能以及以往理论和实验数据对比

Table 3. Adiabatic electron affinity of CO_2 compared to previous theoretical and experimental data.

	绝热电子亲和能/eV	
	UCCSD(T)	RCCSD(T)
AV($T+d$)Z	−0.631	−0.654
AV($Q+d$)Z	−0.630	−0.653
AV($5+d$)Z	−0.624	−0.648
Q5-CBS	−0.616	−0.640
TQ5-CBS	−0.619	−0.643
ΔCV	−0.012	
ΔDK	−0.003	
ΔZPE	0.090	
Total	−0.541 ^{a)} /−0.544 ^{b)}	−0.565 ^{a)} /−0.568 ^{b)}
Experiment	−0.6 ± 0.2 [4]/−0.44±0.2 [5]	
Calculation	−0.36 [22]/−0.669 [20]/−0.544 [21]	

注: ^{a)}Q5-CBS+ ΔCV + ΔDK + ΔZPE result.

^{b)}TQ5-CBS+ ΔCV + ΔDK + ΔZPE result.

对比了基于 UCCSD(T) 与 RCCSD(T) 方法在不同基组以及 CBS 下的能量, 表明这些含碳分子随着基组增加, 绝热能逐渐减小, 数值趋于收敛. ZPE 对应的是每个分子电子态零点能, 在从头计算方法中, 都是采用 AV($T+d$)Z 基组计算得到. 为了研究绝热亲和能对基组依赖性的影响, CO_2 , OCS , CS_2 的 EA 值分别使用 AV($X+d$)Z ($X = T, Q, 5$) 基组以及采用计算方法部分的外推解析公式进行 Q5-CBS 与 TQ5-CBS 计算. 本工作也研究了相关效应对 EA 值的影响, 基于 CBS+ ΔCV + ΔDK + ΔZPE 结果, 得到分子 CO_2 , OCS , CS_2 的绝热亲和能, 如表 3—表 5 “Total” 行所示. 作为对比, 表中还给出了以往的理论 and 实验结果.

我们发现标量相对论效应与芯-价关联效应对中性分子 CO_2 , OCS , CS_2 的绝热亲和能均有影响, 且 ΔCV 比 ΔDK 数值大 1 个数量级, 故芯-价关联效应对分子的 EA 值影响更显著 (表 3—表 5). 相比于分子的基态平衡结构, 相关效应对中性分子的绝热亲和能影响更显著, 以 CO_2 分子为例, 其 EA 值对应的 ΔCV 相比于 CO_2 分子或者对应阴离子基态平衡键长对应 ΔCV 值大 1 个数量级, 且考虑不同基组与各种修正效应后得到最终的 EA 值比基态平衡键长的对应结果还要小, 故 EA 值对应的 ΔCV 占比更大; 对于 CO_2^- , 键角 ΔCV 改变量为 0.1°, 然而占比仅为 0.07%, 对于 EA 值 ΔCV 占比最小为 2.11%. CO_2 分子或者对应阴离子基态平

表 4 OCS 分子的电子亲和能以及以往理论和实验数据对比

Table 4. Adiabatic electron affinity of OCS compared to previous theoretical and experimental data.

	绝热电子亲和能/eV	
	UCCSD(T)	RCCSD(T)
AV($T+d$)Z	−0.098	−0.119
AV($Q+d$)Z	−0.073	−0.095
AV($5+d$)Z	−0.069	−0.091
Q5-CBS	−0.062	−0.0839
TQ5-CBS	−0.066	−0.0876
ΔCV		−0.016
ΔDK		−0.004
ΔZPE		0.070
Total	−0.012 ^{a)} /−0.016 ^{b)}	−0.034 ^{a)} /−0.038 ^{b)}
Experiment	0.46±0.2 [4]/−0.04 [6]	
Calculation	−0.007 [21]/−0.059±0.061 [24]	

注: ^{a)}Q5-CBS+ ΔCV + ΔDK + ΔZPE result.

^{b)}TQ5-CBS+ ΔCV + ΔDK + ΔZPE result.

表 5 CS₂ 分子的电子亲和能以及以往理论和实验数据对比Table 5. Adiabatic electron affinity of CS₂ compared to previous theoretical and experimental data.

	绝热电子亲和能/eV	
	UCCSD(T)	RCCSD(T)
AV(<i>T+d</i>)Z	0.359	0.337
AV(<i>Q+d</i>)Z	0.399	0.377
AV(5+ <i>d</i>)Z	0.407	0.384
Q5-CBS	0.417	0.394
TQ5-CBS	0.412	0.389
ΔCV	-0.013	
ΔDK	-0.009	
ΔZPE	0.053	
Total	0.448 ^{a)} /0.443 ^{b)}	0.425 ^{a)} /0.420 ^{b)}
Experiment	0.6 ± 0.1 ^[7] /≤0.8 ^[10] /0.58±0.05 ^[11] /0.5525(13) ^[12]	
Calculation	0.406 ^[20] /0.382 ^[20] /0.457 ^[21] /0.54 ^[11]	

注: ^{a)}Q5-CBS+ΔCV+ΔDK+ΔZPE result.^{b)}TQ5-CBS+ΔCV+ΔDK+ΔZPE result.

衡结构对应 ΔDK 为 0, 而 EA 值对应的 ΔDK 数量级为 10⁻³. 由于外推的不确定性, 我们给出了在两种外推基组 Q5-CBS 以及 TQ5-CBS 极限下获得了 Total(CBS+ΔCV+ΔDK+ΔZPE) 结果, 由这两种外推得到的 EA 值 Total 结果偏差最大约为 0.005 eV. 随着原子序数增长, 最终的 EA 结果逐渐增大. 不同的理论计算方法 EA 结果^[11,20-24]存在一定偏差, 我们的 CBS+ΔCV+ΔDK+ΔZPE 结果与以往理论数值最大偏差达到 0.38 eV 左右, 然而与实验值吻合的较好. 实验上测量得到的含碳三原子分子 EA 结果有正有负, Compton 等^[4]与 Holroyd 等^[5]测量 CO₂ 分子的 EA 为负值, 本工作获得的 CO₂ 分子 EA 结果在实验测量的 EA 误差范围内^[4,5]. 对于 OCS 分子 EA 值实验估测结果^[4,6]有正有负, 然而实验测量的 EA 值 (0.46±0.2) eV^[4], 很难与 (OSD)_n⁻ 实验中缺失的 OCS 单体阴离子 EA 数值吻合, 我们采用 RCCSD(T) 方法获得 OCS 分子的 EA 值与 Surber 和 Sanov^[6]观测实验值相差仅 0.002 eV. 对于 CS₂ 分子, 实验测得 EA 结果^[7-12]为正, 实验测得 EA 值从早期 Schiedt 和 Weinkauff^[10]在 CS₂ 的光电子能谱中得到了宽振动结构 (由于 Franck-Condon 模式对阴离子和中性之间的几何形状有很强的影响), 测得 CS₂ 的 EA 值不高于 0.8 eV. 随着高分辨光电子光谱技术的发展, 人们采用高分辨光电子能谱方法研究 CS₂ X¹(Σ_g⁺)

(线性) ←CS₂⁻ (X²A₁) (弯曲) 光脱附跃迁, 测得更精确的实验值 0.5525 eV^[12], 比本文 UCCSD(T) 方法获得的结果高约 0.1 eV. 本研究工作进一步丰富这些含碳三原子分子的光谱常数信息.

4 结 论

本文对中性分子 CO₂, OCS, CS₂ 及其阴离子 CO₂⁻, OCS⁻, CS₂⁻ 电子态进行了高精度的从头算研究. 中性分子属于线性结构, 分别采用 CCSD(T) 与 UCCSD(T) 方法, 考察了不同相关一致基组 aug-cc-pV(*X+d*)Z (*X* = T, Q, 5) 以及完全基组极限 CBS 对中性分子 CO₂, OCS, CS₂ 基态线性平衡结构与阴离子 CO₂⁻, OCS⁻, CS₂⁻ 基态平衡几何结构的影响, 分析发现这些分子平衡几何结构计算结果趋于收敛. 另外, 我们研究了相关效应对这些分子基态平衡结构的影响, 标量相对论效应对阴离子 CS₂⁻ 基态键角有一定影响, 对其他分子基态平衡结构影响可忽略. 相比于标量相对论效应, 芯-价关联效应对这些分子基态平衡结构的影响更显著. 基于获得的平衡几何结构, 我们研究了不同相关一致基组 AV(*X+d*)Z (*X* = T, Q, 5), CBS, 各种相关效应和零点能修正对中性分子 CO₂, OCS, CS₂ 绝热亲和能 EA 的影响, 发现相比于这些分子的基态平衡结构, 相关效应对中性分子的绝热亲和能影响更显著, 最后, 通过比较最终得到的这些分子的平衡几何结果与中性分子 EA 值与以往的实验结果, 并发现本文结果在实验观测的误差范围. 本研究有助于丰富这些含碳三原子分子的光谱常数信息, 为进一步的实验研究提供理论参考.

感谢吉林大学高性能计算中心和高性能计算集群 Tiger@ IAMP 提供计算资源.

参考文献

- [1] Rienstra K J C, Tschumper G S, Schaefer H F, Nandi S, Ellison G B 2002 *Chem. Rev.* **102** 231
- [2] Cahen D, Kahn A 2003 *Adv. Mater.* **15** 271
- [3] Ru P B, Bi E, Zhang Y, Wang Y B, Kong W Y, Tang W T, Zhang P, Wu Y Z, Chen W, Yang X D, Chen H, Han L Y 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1903487
- [4] Compton R N, Reinhardt P W, Cooper C D 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 3821
- [5] Holroyd R A, Cangwer T E, Allen A O 1975 *Chem. Phys. Lett.* **31** 520
- [6] Surber E, Sanov A 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 5921

- [7] Chen E C M, Wentworth W E 1983 *J. Phys. Chem.* **87** 45
- [8] Hughes B M, Lifshitz C, Tiernan T O 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 3162
- [9] Oakes J M, Barney Ellison G 1986 *Tetrahedron*. **42** 6263
- [10] Schiedt J, Weinkauff R 1997 *Chem. Phys. Lett.* **274** 18
- [11] Misaizu F, Tsunoyama H, Yasumura Y, Ohshimo K, Ohno K 2004 *Chem. Phys. Lett.* **389** 241
- [12] Cavanagh S J, Gibson S T, Lewis B R 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 144304
- [13] Herzberg G 1966 *Molecular Spectra & Molecular Structure III (Polyatomic Molecules)* (New York: Van Nostrand Reinhold) p145
- [14] Hartman K O, Hisatsune I C 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 1913
- [15] Ovenall D W, Whiffen D H 1961 *Mol. Phys.* **4** 135
- [16] Lahaye J G, Vandenhoute R, Fayt A 1987 *J. Mol. Spectrosc.* **123** 48
- [17] Suzuki I 1975 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48** 1685
- [18] Bennett J E, Mile B, Thomas A 1967 *Trans. Faraday Soc.* **63** 262
- [19] Yu D, Rauk A, Armstrong D A 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 6031
- [20] Gutsev G L, Bartlett R J, Compton R N 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 6756
- [21] Barsotti S, Sommerfeld T, Ruf M W, Hotop H 2004 *Int. J. Massspectrom.* **233** 181
- [22] Pacansky J, Wahlgren U, Bagus P S 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 2740
- [23] Yoshioka Y, Schaefer H F, Jordan K D 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 1040
- [24] Surber E, Ananthavel S P, Sanov A 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 1920
- [25] Joachim W H, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schütz M 2012 *Wiley Interdiscip. Rev. : Comput. Mol. Sci.* **2** 242
- [26] Bartlett R J, Watts J D, Kucharski S A, Noga J 1990 *Chem. Phys. Lett.* **165** 513
- [27] Dunning T H, Peterson K A, Wilson A K 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 9244
- [28] Feller D, Peterson K A, Daniel C T 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 054107
- [29] Feller D, Peterson K A 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 114105
- [30] Peterson K A, Woon D E, Dunning T H 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 7410
- [31] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [32] Reiher M, Wolf A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2037
- [33] Wolf A, Reiher M, Hess B A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9215
- [34] Peterson K A, Dunning T H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10548
- [35] Lu T, Chen F W 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580

Computational study on structure and electron affinities of carbon-containing triatomic molecules*

Shan Shi-Min ^{1) #} Lian Yi ^{2) #} Xu Hai-Feng ^{2) †} Yan Bing ^{2) ‡}

1) (*School of Semiconductors and Physics, North University of China, Taiyuan 030051, China*)

2) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 28 November 2023; revised manuscript received 6 April 2024)

Abstract

The accurate measurement and calculation of molecular electron affinity has been a hot topic. The existing theoretical study does not consider the effects of different basic sets, or various correlation effects or zero point energy correction. In addition, there are some deviations of calculation results from experimental measurements. Therefore, we conduct a high-level *ab initio* study on the electron affinities of CO₂, OCS, CS₂ and their corresponding anions CO₂⁻, OCS⁻, CS₂⁻ by adopting the coupled cluster with singles and doubles (triples) (CCSD(T)), spin-unrestricted open-shell coupled cluster with singles and doubles (triples) (UCCSD(T)), respectively. The equilibrium geometries of the ground states of these molecules are calculated under a series of extended correlation consistent basis sets aug-cc-pV (*X*+*d*)Z (*X* = T, Q, 5) and complete basis set extrapolation (CBS) limit. The effects of core-valence (CV) electron correlation and scalar relativistic (SR) on equilibrium geometry of the ground state are studied, and our results are compared with previous experimental observations and theoretical data. Our calculations are in good agreement with the previous results. It is found that the calculations of equilibrium geometries of these molecules tend to converge. It is noted that the scalar relativistic effect has little influence on the equilibrium structure of the neutral molecule, but it has more significant influence on the bond angle of CS₂. With the increase of atomic number, the core-valence correlation effect exerts a more remarkable influence on the equilibrium structures of ground states of CS₂ and CS₂⁻ molecules except for *R*_{C-S} of OCS⁻. Based on accurate structures, the adiabatic energy values of neutral molecules CO₂, OCS, CS₂ by CCSD(T) method and those of CO₂⁻, OCS⁻, CS₂⁻ by using UCCSD(T) and spin-restricted open-shell coupled cluster with singles and doubles (triples) (RCCSD(T)) are calculated, respectively. And finally, the adiabatic electron affinities (EAs) of the neutral molecules CO₂, OCS, CS₂ are obtained. The effects of different basis sets, CBS, correlation effects and zero-point energy correction on the EA values of these molecules are investigated. It is found that both the scalar relativistic effect and the core-valence correlation effect affect the EAs of neutral molecules, and the core-valence correlation effect has a more significant effect on the EA value. The results show that the correlation effect has more significant influence on the adiabatic EA than the equilibrium structure of the ground state of neutral molecules. Based on the CBS+ΔCV+ΔDK+ΔZPE calculation, accurate EA information is acquired. Our results of EA values are within the experimental error. This work will enrich the information about spectral constants and electron affinities of carbon-containing triatomic molecules, and provide an important reference for experimental spectral analysis.

Keywords: coupled cluster method, carbon-containing triatomic molecules, equilibrium geometry, electron affinities

PACS: 31.15.A-, 31.15.vq, 31.15.bw

DOI: 10.7498/aps.73.20231871

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874177, 12174148, 12274178) and the Fundamental Research Program of Shanxi Province, China (Grant No. 202203021212116).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: xuhf@jlu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn



含碳三原子分子结构与电子亲和能的计算

单石敏 连艺 徐海峰 闫冰

Computational study on structure and electron affinities of carbon-containing triatomic molecules

Shan Shi-Min Lian Yi Xu Hai-Feng Yan Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 103102 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231871

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231871>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

与热库耦合的光学腔内三原子间的纠缠动力学

Entanglement dynamics of three atoms in optical cavity coupled to reservoir

物理学报. 2018, 67(7): 070301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172546>

基于多组态含时Hartree-Fock方法研究电子关联对于H₂分子强场电离的影响

Multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock treatment of electron correlation in strong-field ionization of H₂ molecules

物理学报. 2018, 67(10): 103301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172701>

几种典型含能材料光激发解离的含时密度泛函理论研究

Theoretical research of time-dependent density functional on initiated photo-dissociation of some typical energetic materials at excited state

物理学报. 2021, 70(20): 203301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210670>

含缺陷碳纳米管及碳纳米豆荚静动力特性模拟研究

Simulation of static and dynamic mechanical characteristics of carbon nanotubes and carbon nano-peapods with defects

物理学报. 2019, 68(16): 166101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190594>

外电场作用下MoS₂的分子结构和电子光谱

Molecular structure and electronic spectrum of MoS₂ under external electric field

物理学报. 2019, 68(17): 173101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190781>

原子尺度材料三维结构、磁性及动态演变的透射电子显微学表征

Atomic scale characterization of three-dimensional structure, magnetic properties and dynamic evolutions of materials by transmission electron microscopy

物理学报. 2021, 70(6): 066801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202072>