

## 硫氧分子阴离子的 QCISD 方法研究

赵彦英<sup>a</sup> 刘亚军<sup>a</sup> 黄明宝<sup>b</sup> 郑世钧<sup>\*,a</sup> 孟令鹏<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 河北师范大学计算量子化学研究所 石家庄 050091)

(<sup>b</sup> 中国科学院研究生院化学部 北京 100039)

**摘要** 使用二次组态相互作用(QCISD)方法和 6-311G(d), 6-311 + G(d), 6-311G(2d) 及 6-311 + G(2d) 基组研究了 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的分子结构,超精细耦合常数(*hfcc*)及其对应的分子的绝热电子亲合势(AEA).发现在 QCISD/6-311 + G(2d) 水平上计算的两个分子离子的结构,*hfcc* 值(在<sup>33</sup>S 和<sup>17</sup>O 上的)和 AEA 值与实验值符合得都很好(除 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 中的在<sup>33</sup>S 上的 *hfcc* 值比实验值小 23 %).作为比较,我们使用相同基组作了 B3LYP 方法计算,得到的超精细耦合常数和 AEA 值却都与实验符合得不好.

**关键词** SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 超精细耦合常数, 绝热电子亲合势

## QCISD Study of Sulfur Dioxide and Sulfur Trioxide Anions

ZHAO, Yan-Ying<sup>a</sup> LIU, Ya-Jun<sup>a</sup> HUANG, Ming-Bao<sup>b</sup>

ZHENG, Shi-Jun<sup>\*,a</sup> MENG, Ling-Peng<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup> Research Institute of Computational Quantum Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050091)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry, Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**Abstract** The molecular geometries, the proton isotropic hyperfine coupling constants (*hfcc*) of SO<sub>2</sub><sup>-</sup> and SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and the adiabatic electron affinities (AEAs) of the corresponding neutral molecules have been studied by performing the quadratic CI calculations including single and double substitutions (QCISD) with the 6-311G(d), 6-311 + G(d), 6-311G(2d) and 6-311 + G(2d) basis sets. All the results (including geometries, *hfcc*'s, and AEAs) calculated at the QCISD/6-311 + G(2d) level are in good agreement with experiment (except the *hfcc* value on <sup>33</sup>S in SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, which is 23 % smaller than the experimental value). For comparison purpose, the DFT B3LYP calculations with the same basis sets were also performed. The calculated *hfcc*'s and AEAs are in poor agreement with those of experiment.

**Key words** SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, hyperfine coupling constant, adiabatic electron affinity

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,理论计算研究得更少.对分子阴离子的理论研究应包括对阴离子的分子结构、超精细耦合常数(*hfcc*),以及相应的中性分子的电子亲合势<sup>[1]</sup>等的计算研究.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>[2~4]</sup>.实验上已经得到了气态游离的二氧化硫和三氧化硫分

子的阴离子.实验已测得 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的分子结构<sup>[5,6]</sup>和超精细耦合常数<sup>[7]</sup>,也有对应的分子(SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub>)的绝热电子亲合势(AEA)的实验数据<sup>[5,8]</sup>报道.1996 年,McKee<sup>[9]</sup>研究了 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.他在 B3LYP/6-31 + G(d) 和 MP2/6-31 + G(d,p) 水平上优化计算了离子及相应中性分子的构型,计算了离子的 *hfcc* 值,构型结果与实验符合得不太好,*hfcc* 值与

\* E-mail: sjzheng@hebtu.edu.cn

Received May 4, 2002; accepted August 21, 2002.

国家自然科学基金(No. 20173056),河北省自然科学基金(No. 201098)资助项目.

实验值相差大;但在 QCISD (T)/6-31 + G(2df) + ZPE//MP2/6-31 + G(d,p) 水平上计算的 SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub> 的 AEA 值和实验符合得很好. 1997 年,Martel 等<sup>[10]</sup> 采用扩展(extended)和(或)解压缩(deconstructed)基组,使用 B3LYP 方法计算了 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的分子结构、超精细结构和相应分子的绝热电子亲合势,计算的 AEA 值与实验值有较大的误差(29.4 ~ 42.0 kJ/mol),他们认为所采用的方法/基组中没有一个能准确预言这些阴离子的超精细偶合常数. 他们也用 QCISD 方法计算了 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的分子结构. 本文用 QCISD 方法和四种三重分裂价基基组计算了 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 分子阴离子的分子结构,超精细偶合常数和相应分子的绝热电子亲合势. 本文将我们的计算结果,与实验结果和文献中已报道的理论计算结果(特别是 B3LYP 结果)进行了比较.

1 计算方法

电子自旋与核自旋的相互作用<sup>[11]</sup>,一般分为各向同性和各向异性两部分(本文只计算各向同性的超精细相互作用). 各向同性的超精细偶合常数  $a_{iso}(N)$  与各原子核位置上的电子自旋密度成正比,也被称为费米接触(Fermi contact)项:

$$a_{iso}(N) = \frac{8}{3} g_N g_e \frac{1}{S} \langle \sum_{k=1}^n (r_k - r_N) s_z(k) | >$$

公式中尖括号(< >)内计算的是在原子核 N 处的(n 个)电子的总自旋密度,  $g$  为自由基中电子  $g$

的值,本文中取自自由电子  $g_e$  的值,  $e$  是电子的玻尔磁子.  $g_N$  和  $N$  分别为核的  $g$  因子和核磁子.

使用二次组态相互作用 QCISD<sup>[12]</sup> 方法和 6-311G(d), 6-311 + G(d), 6-311G(2d) 及 6-311 + G(2d) 四个基组<sup>[13]</sup>,对 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 进行了构型优化计算;在分子和分子阴离子各自的优化构型上进行能量计算,以得到分子的绝热电子亲合势;在分子阴离子的优化构型上,进行超精细结构计算. 为了比较,同时也使用了密度泛函 B3LYP 方法<sup>[14]</sup>和相同的四个基组进行了计算. 在所有的计算中, $s^2$  算子的期望值均小于 0.779,自旋污染小. 全部计算使用 Gaussian 98W<sup>[15]</sup>软件.

2 结果与讨论

表 1 列出了 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 分子阴离子以及对应的中性分子的(U)QCISD 和(U)B3LYP 的优化构型计算结果. 由表 1 可见,这两种方法和四种基组计算得到的构型参数和实验值都很接近. 对同一物种用同一方法,在基组中加极化函数和弥散函数对优化结果的影响都不大. 文献[9]中报道的用 B3LYP 和 MP2 方法计算的 S—O 键键长太长,OSO 键角则太小,这可能是因为只使用了双重分裂价基[6-31 + G(d,p)]. 文献[10]中报道的用 B3LYP 和 QCISD 方法及 aug-cc-PVDZ 基组优化的 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的构型中,键长过长,键角偏小(见表 1),这也可能是因为只使用了双 zeta (DZ) 型的基.

表 1 SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub> 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的 QCISD 和 B3LYP 优化构型[键长: nm; 键角: (°)]

Table 1 B3LYP and QCISD optimized geometries for the SO<sub>2</sub><sup>-</sup> and SO<sub>3</sub><sup>-</sup> anions and the SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> molecules

Species	Symmetry	Parameter <sup>a</sup>	6-311G (d)	6-311 + G (d)	6-311G (2d)	6-311 + G (2d)	aug-cc- PVDZ <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>
QCISD								
SO <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	R(O—S)	0.1448	0.1450	0.1440	0.1442		0.14321
		OSO	118.8	118.6	119.2	119.1		119.5
SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2v</sub> ( <sup>2</sup> A <sub>1</sub> )	R(O—S)	0.1528	0.1531	1.518	0.1522	0.1564	0.1523
		OSO	115.4	114.3	115.0	114.2	113.4	115.6
SO <sub>3</sub>	D <sub>3h</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	R(O—S)	0.1434	0.1436	0.1427	0.1430		0.143
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>3v</sub> ( <sup>2</sup> A <sub>1</sub> )	R(O—S)	0.1493	0.1495	0.1482	0.1485		—
		OSO	113.8	113.9	114.0	114.1		—
B3LYP								
SO <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	R(O—S)	0.1457	0.1458	0.1445	0.1446		
		OSO	118.8	118.7	119.1	119.0		
SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2v</sub> ( <sup>2</sup> A <sub>1</sub> )	R(O—S)	0.1542	0.1542	0.1526	0.1528	0.1566	
		OSO	115.8	114.9	115.2	114.5	113.9	
SO <sub>3</sub>	D <sub>3h</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	R(O—S)	0.1445	0.1447	0.1434	0.1435		
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>3v</sub> ( <sup>2</sup> A <sub>1</sub> )	R(O—S)	0.1509	0.1510	0.1493	0.1495	0.1535	
		OSO	113.5	113.7	113.7	113.8	113.6	

<sup>a</sup> Bond distances in nanometer and bond angles in degrees. <sup>b</sup> Ref. [10]. <sup>c</sup> Refs. [5] and [6].

表 2 QCISD 和 B3LYP 方法计算的 SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub> 的绝热电子亲和势(单位 :kJ/mol)

Table 2 Adiabatic electron affinities (in kJ/mol) of the SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> molecules calculated at the QCISD and B3LYP levels

Species	6-311G (d)	6-311 + G (d)	6-311G (2d)	6-311 + G (2d)	aug-cc- PVTZ	Exp. <sup>c</sup>
QCISD						
SO <sub>2</sub>	36.1	101.2	40.0	97.9		107.1 (25.5 <sup>d</sup> )
SO <sub>3</sub>	166.0	217.6	156.7	206.2		212.9 (50.7 <sup>d</sup> )
B3LYP						
SO <sub>2</sub>	99.1	170.5	82.7	139.4(143.2 <sup>a</sup> )	148.7 <sup>b</sup>	
SO <sub>3</sub>	216.7	262.5	189.4	238.1(242.3 <sup>a</sup> )	244.4 <sup>b</sup>	

<sup>a</sup> Ref. [9]. <sup>b</sup> B3LYP/aug-cc-PVTZ//B3LYP/aug-cc-PVDZ results from Ref. [10]. <sup>c</sup> Refs. [5] and [8]. <sup>d</sup> Unit in (×4.186) kJ/mol.

计算的 SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub> 的绝热电子亲和势见表 2. 由表 2 中数据可以看出,在 QCISD/6-311 + G(d) 和 QCISD/6-311 + G(2d) 计算水平上计算的 AEA 值和实验值(分别为 107.1 和 212.9 kJ/mol)吻合得很好,误差小于 35.3 kJ/mol;用不加弥散基函数的基组计算 AEA 值则偏小,大大偏离实验值.相反,在 B3LYP/6-311 + G(d) 和 B3LYP/6-311 + G(2d) 水平上计算的 AEA 过大;而不加弥散基时,计算的 AEA 值则比较接近实验值.这是不正常的.通常认为,对阴离子的计算应使用加弥散基函数的基组,使用加弥散基的基组应给出较好的计算结果.文献[10]中报道的在 B3LYP/aug-cc-PVTZ//B3LYP/aug-cc-PVDZ 水平上计算的 AEA 值(见表 2)比实验值大 33.6 ~ 42.0 kJ/mol,产生较大误差的原因之一是 B3LYP/aug-cc-PVDZ 优化的 SO<sub>2</sub> 的构型不够精确(见表 1).

用 QCISD 方法和 6-311G(d),6-311 + G(d),6-311G(2d) 及 6-311 + G(2d) 基组计算的 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 中 <sup>33</sup>S 和 <sup>17</sup>O 上的超精细耦合常数列于表 3. 在 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 中, QCISD/6-311 + G(2d) 水平上计算的 <sup>33</sup>S 和 <sup>17</sup>O 上的 *hfcc* 值分别为 14.4 ×10<sup>-4</sup> T 和 - 9.9 ×10<sup>-4</sup> T,与相应的实验值 15 ×10<sup>-4</sup> T 和 8.2 ×10<sup>-4</sup> T(ESR 实验通常不能确定正、负号)非常接近.在 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 中, QCISD/6-311G(2d) 和 QCISD/6-311 + G(2d) 水平上计算的 <sup>33</sup>S 上的 *hfcc* 值分别为 103.6 ×10<sup>-4</sup> T 和 99.3 ×10<sup>-4</sup> T,分别达到实验值(130 ×10<sup>-4</sup> T)的 80 %和 77 %.作为一种性质(自旋性质)计算,这已是不错的精度.我们使用 B3LYP 方法和四种基组计算的 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 中的 *hfcc* 值(见表 3)以及文献中报道的用 B3LYP 方法和 aug-cc-PVTZ 及 aug-cc-PVQZ 基组计算的 *hfcc* 值(见表 3),都偏离实验值较多(偏小).

表 3 QCISD 和 B3LYP 方法计算的 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 阴离子自由基中的 <sup>33</sup>S 和 <sup>17</sup>O 上的超精细耦合常数(单位 :10<sup>-4</sup> T)

Table 3 Isotropic hyperfine coupling constants on <sup>33</sup>S and <sup>17</sup>O in the SO<sub>2</sub><sup>-</sup> and SO<sub>3</sub><sup>-</sup> anions predicted by the QCISD and B3LYP calculations

Species	Atom	6-311G (d)	6-311 + G (d)	6-311G (2d)	6-311 + G (2d)	aug-cc- PVQZ <sup>a</sup>	aug-cc- PVTZ <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>
QCISD								
SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<sup>33</sup> S	15.9	14.6	14.8	14.4			15
	<sup>17</sup> O	- 11.6	- 10.3	- 11.1	- 9.9			8.2
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<sup>33</sup> S	93.1	88.9	103.6	99.3			130
	<sup>17</sup> O	- 12.5	- 13.1	- 14.1	- 14.7			—
B3LYP								
SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<sup>33</sup> S	6.8	9.7	5.9	6.0(6.5 <sup>a</sup> )	9.1	11.4	
	<sup>17</sup> O	- 6.4	- 9.2	- 6.4	- 6.0	- 3.8	- 4.2	
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<sup>33</sup> S	88.7	86.4	97.8	94.8(94.1 <sup>a</sup> )		85.4	
	<sup>17</sup> O	- 7.6	- 8.8	- 9.7	- 10.9		- 6.5	

<sup>a</sup> Ref. [10]. <sup>b</sup> Ref. [9]. <sup>c</sup> Ref. [7]. Hyperfine coupling constant in 10<sup>-4</sup> T.

### 3 结论

我们使用 QCISD 方法和 6-311G(d), 6-311 + G(d), 6-311G(2d) 及 6-311 + G(2d) 基组对  $\text{SO}_2^-$  和  $\text{SO}_3^-$  的分子结构, 超精细耦合常数和对应中性分子的绝热电子亲和势进行了计算. 在 QCISD/6-311 + G(2d) 水平上, 关于这两个阴离子的结构、超精细耦合常数和绝热电子亲和势的计算结果与实验值都符合得很好(除  $\text{SO}_3^-$  中  $^{33}\text{S}$  上的超精细耦合常数比实验值小 23 %). 使用密度泛函 B3LYP 方法和相同基组计算的这两个阴离子的超精细耦合常数和绝热电子亲和势与实验值都符合得不好. 从方法来看, B3LYP 方法不适合于这类分子阴离子的研究, 而 QCISD 方法显然优于 B3LYP 方法. 从基组来看, 对这类分子阴离子的计算, 需要使用加弥散基函数的三重分裂价基基组为宜, 特别是对绝热电子亲和势的计算.

### References

- 1 Rollin, A. K.; John, M. G.; Henry, F. S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6061.
- 2 Kalcher, J.; Sax, A. F. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2291.
- 3 (a) Scheller, M. K.; Cedervall, L. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8934.  
(b) Scheller, M. K.; Cedervall, L. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 3962.
- 4 Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 294.
- 5 Chase, M. W.; Davies, C. A.; Downey, J. R.; Frurip, D. J.; McDonald, R. A.; Syverud, A. N. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*, Suppl. 1.
- 6 Nimlos, M. W.; Ellison, G. B. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2574.
- 7 Mishra, S. P.; Synons, M. C. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1271.
- 8 Yu, D.; Rauk, A.; Armstrong, D. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6031.
- 9 (a) McKee, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9136.  
(b) McKee, M. L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16444.
- 10 Martell, J. M.; Eriksson, L. A.; Coddard, J. D. *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 229 and references therein.
- 11 McWeeny, R. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1717.
- 12 Tom, Z. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
- 13 Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. In *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- 14 (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.  
(b) Lee, C.; Yang, R.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
- 15 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A. Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98W*, Revision A. 7, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

(A0205272 SHEN, H.; LING, J.)