

FONO₂低能激发态和光电子谱的理论研究

魏子章¹, 李步通¹, 潘清江², 张红星¹

(1. 吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130023;
2. 黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

摘要 采用 CASSCF 方法和 ANO-S 基组计算了 FONO₂ 分子及其阳离子的低能激发态, 并采用 CASPT2 方法进行能量校正. 预测了在低能激发态时 FONO₂ 分子的几何结构发生了很大变化, 从基态的平面构型转变为空间的几何构型. 然而在阳离子中没有发生相似的几何构型改变. 此外, 在分子的基态几何构型下, 设计并计算了相应阳离子的垂直离子势, 对分子的光电子谱给出了详细的解释.

关键词 硝酸氟; 离子化势; 激发态; CASSCF; CASPT2

中图分类号 O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)03-0611-04

F 和 FO 与氮氧化物反应生成 FNO₃ 及其异构体, 作为大气中活性氟的临时储藏体, FNO₃ 的生成阻断了氟与大气中臭氧的反应. 早在 20 世纪 30 年代就有了关于 FNO₃ 的最初报道^[1~3]. 此后对于 FNO₃ 的结构一直存在很大的争议, 早期的电子衍射谱和拉曼光谱表明 FNO₃ 具有非平面的结构^[3,4], 但是最近新的电子衍射和红外光谱清楚地表明 FNO₃ 具有平面的结构^[5,6]. 而且很多理论研究结果也证实了硝酸氟具有平面的基态结构^[7~11]. 但是有关其激发态的结构的研究则报道较少.

本文采用 CASSCF 方法研究了标题化合物的基态和激发态结构, 证明了在第一激发单重态和三重态时分子的几何构型不再保持在同一平面; 同时在相同的理论水平下研究了其阳离子的基态和激发态性质, 在阳离子激发态中未发生相似的几何构型改变. 此外, 利用 FONO₂ 分子的基态几何构型设计得到了阳离子的垂直电离势, 考虑到电子动态相关效应, 采用 CASPT2 方法获得更加可靠的能量值; 并根据 CASPT2 能量值对光电子谱进行了指认.

1 理论方法

计算中全部使用 ANO(Atomic natural orbitals)基组. 在 CASSCF 计算中, 通过试验选择 14 个电子和 13 个活化轨道作为活化空间. 对于阳离子通过减少一个电子构成相应的活化空间. 对于激发态的计算, 使用态平均(State-average)的方法. 在计算垂直离子势时选择 21 个电子和 13 个活化轨道作为活化空间. 采用 CASPT2(Second-order multiconfigurational perturbation)方法对能量进行校正.

2 结果与讨论

2.1 硝酸氟几何结构

在 C_s 对称性下, 对硝酸氟基态和激发电子态进行了几何构型优化, 其参数和结构见图 1.

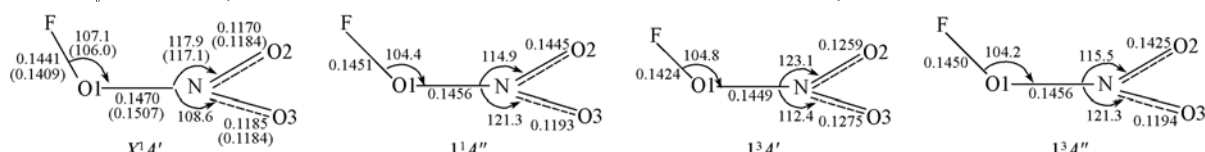


Fig. 1 Optimized geometries of fluorine nitrate in the C_s symmetry [Bond length/nm, bond angle/(°)]

The values in parentheses are experimental values of reference [6].

收稿日期: 2006-03-31.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20573042, 20173021 和 20333050)资助.

联系人简介: 张红星, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事量子化学计算研究. E-mail: zhanghx@mail.jlu.edu.cn

在 C_1 对称性下, 对 FONO_2 分子的基态和激发态进行了优化, 结构示意图(图 2)和结构参数列于表 1. 在 CASSCF 理论水平下, 无论应用 C_s 还是应用 C_1 对称性, 获得的 FONO_2 基态稳定几何构型都是平面构型, 这主要是由于 F 和 O1 原子的 p 轨道的孤对电子和 $\text{N}=\text{O}$ 双键的 π 键产生的共轭效应克服了 FONO_2 的平面构型的空间位阻效应, 使得硝酸氟的基态成平面构型, 这与大量的实验和理论研究结果所证实的硝酸氟基态具有平面 C_s 对称性一致. 在 C_s 对称性下计算得到的 FONO_2 基态几何构型中, F—O1 键和 O1—N 键分别与实验值相差 +0.0031 和 -0.0037 nm. 实验中测得的氮氧双键为平均键长, 在计算中 N—O2 和 N—O3 键长分别为 0.1170 和 0.1184 nm, 与实验值测得的平均值 0.1184 nm 相差不大. 在 C_1 对称性时, N—O1 键变化十分明显, 而其余的几何构型参数改变较小, 这是由于理论计算 FONO_2 分子时, 分子几何构型, 尤其是 N—O1 键长十分依赖于所采用的理论方法水平^[12].

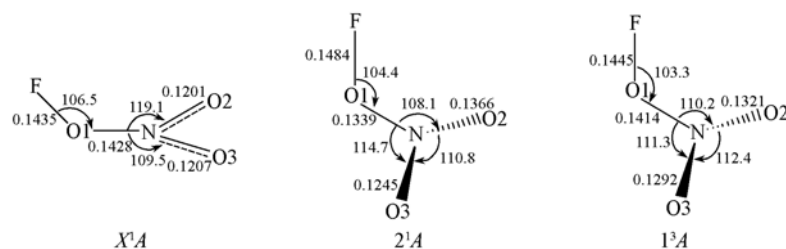


Fig. 2 Equilibrium structures of fluorine nitrate in the C_1 symmetry [Bond length/nm, bond angle/(°)]

应用 C_1 对称性, 得到了 FONO_2 分子的第一激发单重态和第一激发三重态的稳定几何构型. 如图 2 和表 1 所示, FO—NO₂ 键发生旋转, 产生非平面的第一激发单、叁重态几何构型. 此时 N 原子从 sp^2 杂化变为 sp^3 杂化, 形成三角锥状的 NO₃ 基团, 同时 N—O2 和 N—O3 键增长, N—O1 键缩短. 第一激发单重态(2^1A)的 N—O2 和 N—O3 键相比, 基态(1^1A)的 N—O2 和 N—O3 键分别增加了 0.0164 和 0.0038 nm, 同时 N—O1 键从 0.1427 nm 减少到 0.1338 nm. 第一激发三重态(1^3A)发生相似的改变, N—O1, N—O2 和 N—O3 键长分别是 0.1414, 0.1321 和 0.1292 nm. 此外, 在硝酸氯的理论研究中也证实了当分子处于激发态时, 分子的几何构型发生了很大的变化, 从平面的基态构型变为非平面的分子构型^[13,14].

Table 1 Stable geometric parameters of FONO_2 molecular in C_1 and C_s symmetries

Parameter	X^1A'	X^1A	Exp. ^[6]	2^1A	1^3A
$R(\text{N—O1})/\text{nm}$	0.1470	0.1427	0.1507	0.1338	0.1414
$R(\text{N—O2})/\text{nm}$	0.1170	0.1201	0.1184	0.1365	0.1320
$R(\text{N—O3})/\text{nm}$	0.1184	0.1207	0.1184	0.1245	0.1291
$R(\text{F—O1})/\text{nm}$	0.1440	0.1435	0.1409	0.1483	0.1444
$\angle \text{FO1N}/(^\circ)$	107.1	106.5	106.0	104.4	103.3
$\angle \text{O1NO2}/(^\circ)$	117.8	119.0	117.1	108.1	110.2
$\angle \text{O2NO3}/(^\circ)$	133.5	131.4	134.5	110.8	112.3
$\angle \text{FO1NO2}/(^\circ)$	0.00	0.00		109.9	-124.4
$\angle \text{FO1NO3}/(^\circ)$	0.00	0.00		-125.8	110.2
$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	83.7534	0.0000		354.4425	306.6584

使用 C_s 对称性时, 计算了 FONO_2 阳离子 $1^2A'$ 和 $1^2A''$ 电子态的稳定几何结构; 通过比较 $1^2A'$ 和 $1^2A''$ 电子态的能量值, 发现其基态为 $1^2A'$. 同时, 在 C_1 对称性下, 计算了硝酸氟阳离子的基态和第一双重激发态. 在这两种对称性下得到的稳定几何构型示意图均列于图 3. 阳离子基态($1^2A'$ 或 $1^2A''$ 态)与中性分子的基态($1^1A'$ 或 1^1A 态)相比 N—O3 键长明显增加, 通过仔细地分析电子结构和分子轨道性质得知, 这主要是由于阳离子基态失去 $\sigma(\text{N—O3})$ 键上的一个电子, 使 N 与 O3 间成键效果减弱所产生的

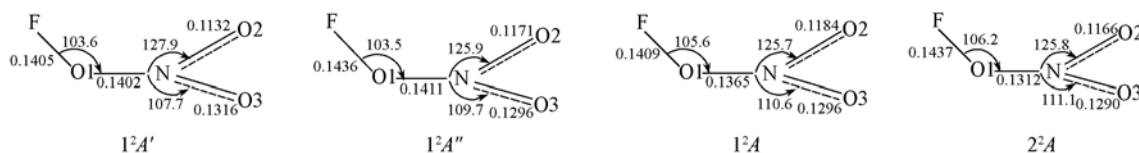


Fig. 3 Optimized geometries of the fluorine nitrate cation [Bond length/nm, bond angle/(°)]

结果. 在 C_1 和 C_s 对称性下, 第二电子激发态 $1^2A''$ 和 $2^2A'$ 电子态的几何构型十分相似, 只有 N—O1 键相差较大, 这是由于 N—O1 键对不同计算方法十分敏感所致.

2.2 光电子谱指认

在 C_s 对称性下优化的 FONO₂ 基态平面分子几何, 计算了相应的垂直离子势, 相应的结果、实验值^[15] 和 Ehara 等^[16] 应用 SCA-CI 方法获得的理论计算结果列于表 2.

Table 2 Ionization potentials(eV) and ionization character of FONO₂

State	Expt. ^[15]	CASSCF	P_1	
			CASPT2	SCA-CI ^[16]
$1^2A''$		11.92	13.17	12.91
$1^2A'$	13.21	12.04	13.22	13.16
$2^2A'$	13.65	12.42	13.61	13.36
$2A''$		14.03	13.62	13.60
$3^2A'$		16.14	15.91	16.19
$3^2A''$	16.24	16.14	16.43	
$4^2A''$		16.54	17.02	17.13
$4^2A'$	17.05	16.17	17.09	
$5^2A'$	18.19	17.09	18.23	18.21
$6^2A'$		17.36	18.37	
$7^2A'$	19.17	17.64	18.85	19.26

在实验光电子谱中, 第一个光电子谱带被指认为 $4a''(20)$ 和 $16a'(19)$ 分子轨道的电子电离, 带中心位于 13.21 eV. 在 CASPT2 理论水平下, $1^2A''$ 和 $1^2A'$ 两个电子态的离子势的计算值分别为 13.17 和 13.22 eV, 我们将这两个电子态指认为第一个峰, 从轨道电子数分析得出主要是 FONO₂ 分子中 NO₂ 基团上的电子电离. 这些结果与实验和理论值符合得很好.

实验研究认为, $15a'(18)$ 分子轨道的电子电离形成第二个光电子谱带, 而 Ehara 等^[16] 应用 SCA-CI 方法的计算结果表明, 由 $2^2A''$ 和 $2^2A'$ 两个电子态共同贡献形成第二个光电子谱带. 计算结果表明, $2^2A''$ 和 $2^2A'$ 电子态的电离势分别是 13.61 和 13.62 eV, 十分接近实验的测量值 13.65 eV 且和 Ehara 等的研究结果一致, 因此我们认为第二个谱带依然是个复合带. 在高能量区域, 几个电子态构成了一个宽带, 实验指认和 SCA-CI 方法的指认十分不同.

对于第三个光电子谱带(16.24 eV)的指认, 实验和理论研究认为分别是分子轨道 $3a''$ 和 $14a'$ 失去电子的结果; 应用 CASSCF 和 CASPT2 多组态方法的计算结果表明, 这个谱带由 $3^2A''$ 和 $3^2A'$ 两个电子态共同构成, 但与前几个电子态不同, $3^2A''$ 和 $3^2A'$ 电子态表现出明显的多组态特征. 对于更高能量的光电子谱, 高能量电子态往往表现出多组态特征和电子的失去和跃迁同时存在的复杂情况, 说明对于内壳层电子的电离情况是十分复杂.

参 考 文 献

- [1] Cady G. H. J. Am. Chem. Soc. [J], 1934, **56**: 2635—2637
- [2] Hill D. G., Bigelow L. A. J. Am. Chem. Soc. [J], 1937, **59**: 2127—2128
- [3] Pauling L., Brockway L. O. J. Am. Chem. Soc. [J], 1937, **59**: 13—20
- [4] Christie K. O., Schack C. J., Wilson R. D. Inorg. Chem. [J], 1974, **13**: 2811—2815
- [5] Odeurs R. L., Vander B. J., Herman M. A., et al. J. Mol. Struct. [J], 1984, **118**: 81—88
- [6] Casper B., Dixon D. A., Mack H. G., et al. J. Am. Chem. Soc. [J], 1994, **116**: 8317—8321
- [7] Peters N. J. S., Allen L. C. Inorg. Chem. [J], 1988, **27**: 755—758
- [8] Morris V., Walker G. A., Jones P., et al. J. Phys. Chem. [J], 1989, **93**: 7071—7074
- [9] Smith B. J., Marsden C. J. J. Comput. Chem. [J], 1991, **12**: 565—574
- [10] Rayez M. T., Destriau M. Chem. Phys. Lett. [J], 1993, **206**: 278—284
- [11] Lee T. J. J. Phys. Chem. [J], 1995, **99**: 1943—1948
- [12] Casper B., Lambotte P., Minkwitz R., et al. J. Phys. Chem. [J], 1993, **97**: 9992—9995
- [13] Graña A. M., Lee T. J., Gordon M. H. J. Phys. Chem. [J], 1995, **99**: 3493—3502
- [14] Zhou Z. Y., Du B. N., Fu A. P., et al. Inter. J. Quan. Chem. [J], 2003, **94**: 44—50

- [15] Wang D. X., Jiang P., Zhang Q. Y. Chem. Phys. Lett. [J], 1996, **262**: 771—775
[16] Ehara M., Ohtsuka Y., Nakatsuji H. Chem. Phys. [J], 1998, **226**: 113—123

Theoretical Study on the Low-lying Electronic States and Ionization Spectra of Fluorine Nitrate

WEI Zi-Zhang¹, LI Bu-Tong¹, PAN Qing-Jiang², ZHANG Hong-Xing^{1*}

- (1. State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China;
2. School of Chemistry and Material Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract Using the complete active space self-consistent field (CASSCF) method with the atomic natural orbital (ANO) basis set, we studied the ground state and low-lying excited states of fluorine nitrate and its cation. The stable geometry of ground state was the planar structure with the C_s symmetry, but the stable structures of excited states were changed to the nonplanar structure. However, the similar change of the cation geometry was not observed. Furthermore, the vertical ionization potential of the fluorine nitrate molecular was studied on the basis of the optimized geometry of the ground state. Taking the dynamic correlation effects into account, we used the second-order perturbation (CASPT2) method to obtain more reliable energies. The assignment of the first two bands is in an excellent agreement with the experimental data and the theoretical results, but in the higher energy region, the different assignments were completed based on the CASPT2 results.

Keywords Fluorine nitrate; Ionization potential; Excited state; CASSCF; CASPT2 (Ed.: D, I)

欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》

《Chemical Research in Chinese Universities》(《高等学校化学研究》, 英文版, 双月刊)是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的化学学科综合性学术刊物, 1984年创刊。本刊以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域所开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请81位学术造诣精湛的化学家组成学术阵容强大的编委会, 由著名理论化学家唐敖庆院士任名誉主编, 著名高分子化学家周其凤院士任主编。

本刊以“新、快、高”(即选题内容新, 文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色, 刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”和“九七三”计划资助项目及其它科学基金资助项目成果文章达90%以上。从1992年起先后被美国科技信息研究所 (ISI) 的数据库和《SCI Expanded》、《SCI Search》、《Research Alert》、《Chemistry Citation Index》等检索刊物所收录, 从1999年起被《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录, 据美国科技信息研究所期刊引证报告 (JCR) 公布的文献计量学数据, 本刊影响因子2001年为0.223, 2002年为0.229, 2003年为0.370, 2004年为0.538, 2005年为0.411。刊文长期被《中国化学化工文摘》、美国《化学文摘》(C. A.)、美国《EI, Compendex》、俄罗斯《文摘杂志》(P. Ж.) 和日本《科技文献速报》等中外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。

本刊1992年荣获国家教委直属高校优秀科技期刊奖, 1997年荣获国家教委系统优秀科技期刊二等奖, 1999年荣获国家教育部全国高等学校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖 (等同于教育部科技进步一等奖), 2004年荣获全国高校优秀科技期刊二等奖, 2006年荣获首届中国高校精品科技期刊称号。《Chemical Research in Chinese Universities》于2004年由季刊扩为双月刊, 16开本 (A4), 每期128页, 采用微机排版, 激光照排, 铜版纸印刷, 装帧质量高。国内定价30元/期 (180元/年), 国内外公开发行, 国际刊号 ISSN 1005-9040, 国内刊号 CN 22-1183/06, 邮发代号 12-170。国内读者可在当地邮局订阅, 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司 (国外发行代号: 1533BM) 订阅。补订者可与本刊编辑部联系。

2006年开始与 Elsevier 公司合作出版发行网络版 (<http://www.sciencedirect.com>)。

通讯地址: 长春市吉林大学前卫校区北区《高等学校化学学报》编辑部 (邮政编码: 130021); 电话: 0431-88499216, 88499867, 88499870; 传真: 0431-88925344; E-mail: cjcu@jlu.edu.cn; <http://www.cjcu.jlu.edu.cn>