

1003-7713/2002/04-263-6

HO₃、HO₃⁺、HO₃⁻光谱和结构的 MP2 和 DFT 理论研究

裴克梅, 张先焱, 孔祥蕾, 李海洋*

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究实验室, 合肥 230031)

摘要: 用 B3LYP 和 MP2 量子化学理论, 详细地计算了 HO₃、HO₃⁺、HO₃⁻ 可能的平衡构型、能量和光谱参数, 分析了它们可能的解离通道和稳定性. 还分析了 HO₃ 的电离势(IE)及电子亲和势(Ea), 讨论了 HO₃、HO₃⁻ 自由基的光电子能谱的特征, 及用光电子能谱去探测 HO₃ 的可能性.

关键词: HO₃ 自由基; B3LYP; MP2; 平衡结构

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

1 引言

HO₃ 自由基是一个十分重要的反应中间体, 参与大气化学反应链和有机物的氧化和燃烧过程^[1-8]. 如 HO₃ 可能是大气化学中 OH 自由基的“汇”: OH + O₂ → HO₃, 还可能是 H + O₃ → [HO₃] → OH + O₂ 反应的中间体或过渡态, 这个反应产生的高振动激发的 OH 自由基导致夜空中的近红外发光^[2]; 另外, 臭氧与饱和脂肪烃的氧化过程, 很可能是 O₃ 夺取 C-H 键的氢原子, 首先生成 HOOO 而引发的^[1].

基于 HO₃ 的重要性, 近 20 年来人们对这个自由基的结构、稳定性、光谱常数和热化学数据等, 在不同层次上进行了大量的量子化学计算^[1-10]. 1981 年, Chen 等研究了 H + O₃ 的反应机理^[8], 并利用非经典分子电子结构理论研究了 HO₃ 的势能面. 1984 年, Mathisen 利用 CAS-SCF 和 CCI 的方法, 发现 HO₃ 可能有三种稳定的构型^[9], 即 *cis*、*trans* 和立体结构. 1996 年, Jungkamp 利用 B3LYP/6-311 + G (3df) 方法计算了 *cis*、*trans*、*cis* 与 *trans* 互相转化的过渡态结构以及 HO₃ 的生成焓^[3], 其中 *cis* 结构比较稳定. 1998 年, Speranza 等利用 G2(MP2) 理论对包含 HO 在内的 H_nO₃ 分子体系的结构和热化学数据进行了计算分析^[5]. 2000 年, Setokchi 利用多种理论方法给出了 HO₃ 的 *cis*、*trans* 优化结构^[10].

由于 HO₃ 自由基的稳定性较差, 对它的实验研

究还不多. 1996 年, Speranza 等通过研究气相 HO₃⁺ 与分子碰撞电子转移效率^[5], 得到了 HO₃ 自由基在 298 K 时的电离能 $IE(\text{HO}_3^+) = (1058 \pm 17) \text{ kJ/mol}$, 生成焓 $H_{298}^0(\text{HO}_3) = -(4.18 \pm 21) \text{ kJ/mol}$, 据此, 他们进一步认为, HO₃ 的能量比其解离为 OH + O₂ 的解离限低 $(41.8 \pm 21) \text{ kJ/mol}$, 是一个相对稳定的中间体. 1999 年, Cacace 利用离子中性化-再电离方法^[4], 第一次证实 HO₃ 是一个相对稳定的瞬态分子, 其寿命超过 10^{-6} s , 碰撞活化实验表明, HO₃ 原子间具有 H-O-O-O 连接方式. 2000 年, Neland-er 用同位素取代法^[6], 分析了 Ar + H₂O (微波放电) + O₂ 反应产物在 Ar 基质中的红外吸收光谱, 以及分别加入 O₃、NH₃ + O₃ 在 248 nm 激光光解前后红外吸收光谱的变化, 认为实验观察到了 HO₃, 将实验观察到的三个吸收峰分别归属为 HO₃ 的 O-H 伸缩振动 (3361 cm^{-1})、H-O-O 弯曲振动 (1223 cm^{-1}) 和 O-O-O 弯曲振动 (566 cm^{-1}).

常用的高分辨光谱实验手段如 FTIR、LIF 和 REMPI, 很难用来研究 HO₃ 的结构, 这是由于 HO₃ 的解离能低、稳定性差造成的. 光电子能谱以及负离子光脱附光电子光谱是近年来研究瞬态分子结构的一种强有力的新手段^[4,11,12], 分析光电子能谱中峰的位置可以得到振动频率、原子之间键连的信息, 其强度分布反映了中性自由基与其离子之间几何结构的变化. 对光电子能谱进行 Franck-Condon 分析, 并

* 通讯联系人, E-mail: hli@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2002-02-27.

与 *ab initio* 计算相结合,可以确定瞬态自由基的几何结构,特别是区分可能的异构体. 到目前为止,虽然对 HO_3 中性自由基进行了大量的计算,但对其正负离子的理论计算却不太多. 1991年, Meredith 等利用 CCSD 和 SCF 的理论方法,详细计算了它的多种可能的鞍点及稳定态结构^[13]. 1996年, Koller 等在研究 H_2O 对 HOOOH 分解作用时^[14],用 MP4/MP2/6-31G 理论计算了 HO_3 的稳定构型. 为了给用光电子能谱手段研究 HO_3 自由基提供理论指导,我们用 B3LYP 和 MP2 量子化学方法,对 HO_3 、 HO_3^+ 、 HO_3^- 的构型和性质进行了计算,并对其光电子能谱进行预测分析.

2 理论计算方法

密度泛函理论(B3LYP)和 Moller-Plesset 二阶微扰理论(MP2)的计算是在 Gauss98 的程序中完成的^[15,16]. 在构型优化和频率计算的同时,得到粒子的零点振动能和热化学属性,频率均已乘以修正因子. B3LYP 的频率修正因子为 0.9613, MP2 的频率修正因子为 0.9427.

3 结果和讨论

3.1 平衡构型

利用 MP2/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 方法计算所得到的 HO_3 、 HO_3^+ 、 HO_3^- 三种瞬态分子的构型参

数和能量列于表1、表2、表3,图1是依据此构型参数所绘制的各物种的构型示意图.

B3LYP 计算表明, HO_3 有三种平衡构型即 *cis*、*trans*、立体星型. 其中反式结构比较稳定, *cis*、立体星型相对于 *trans* 构型的能量依次是: 2.9(*cis*)、286.7(平面星形) kJ/mol, 这与前人的结果^{6,8,14}是一致的. MP2 的计算结果与 B3LYP 的计算结果是一致的,但所得的能量相对较低.

HO_3^+ 有四种平衡构型,这与 Meredith 的计算结果^[13]一致. B3LYP 的计算结果表明, *trans* 构型最为稳定,其它三种构型的相对能量分别为 13.4(*cis*)、247.0(平面星形)、213.6(立体星形) kJ/mol, 而 MP2 的计算结果表明, *cis* 构型较为稳定,另外三种构型相对于 *cis* 构型的能量分别为 5.0(*trans*)、160.9(平面星形)、183.9(立体星形) kJ/mol.

利用 MP2 方法计算 HO_3^- 的结构与 Koller 等的计算结果^[14]相符. B3LYP 和 MP2 的计算结果有较大差异,其差异集中体现在键角 $A(\text{O}_b\text{O}_c\text{H})$ 和键长 $R(\text{O}_b-\text{O}_c)$ 的值有较大的不同, B3LYP 计算得到的 $A(\text{O}_b\text{O}_c\text{H})$ 和 $R(\text{O}_b-\text{O}_c)$ 值分别为 59.9° 、 2.4414 \AA , MP2 的计算值分别为 82° 、 1.9778 \AA . 这一差异说明了同一种理论计算所得的结果相差不大,不同种理论计算的结果可能相差较大. 两种计算方法表明, HO_3^- 只有一种平衡构型.

表1 B3LYP 和 MP2 计算得到 HO_3 的平衡构型的结构参数和能量

Table 1 Equilibrium structure parameters and energies of HO_3 calculated by B3LYP and MP2 methods

	<i>cis</i>		<i>trans</i>		Stereo star structure	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
$R(\text{O}_a-\text{O}_b)$	1.2616	1.2632	1.2459	1.2639	1.4402	1.4157
$R(\text{O}_b-\text{O}_c)$	1.5029	1.4434	1.5402	1.4449	1.4394	1.3576
$R(\text{O}_c-\text{H})$	0.9815	0.9861	0.9788	0.9811	0.9856	0.9913
$A(\text{O}_a\text{O}_b\text{O}_c)$	112.2	111.1	110.1	108.5	92.5	118.4
$A(\text{O}_b\text{O}_c\text{H})$	98.8	98.8	97.6	98.9		
$A(\text{O}_a\text{O}_b\text{H})$					103.2	109.2
$D(\text{O}_a\text{O}_b\text{O}_c\text{H})$	0.0	0.0	180.0	180.0		
$A(\text{O}_c\text{O}_b\text{H})$					103.2	109.2
E	-226.035164	-225.433194	-226.034107	-225.429360	-225.925803	-225.311351
ZPE	0.017810	0.020616	0.017532	0.020717	0.018083	0.017604

R - bond length(Å), A - bond angle($^\circ$), D - dihedral angle($^\circ$), E - energy(Hartree), ZPE - zero energy(Hartree).

表2 B3LYP 和 MP2 计算得到 HO_3^+ 的平衡构型的结构参数和能量
Table 2 Equilibrium structure parameters and energies of HO_3^+ calculated by B3LYP and MP2 methods

	<i>cis</i>		<i>trans</i>		Plane star structure		Stereo star structure	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
$R(\text{O}_a - \text{O}_b)$	1.1937	1.3668	1.1848	1.3368	1.2692	1.3183	1.4592	1.4848
$R(\text{O}_b - \text{O}_c)$	1.3824	1.2773	1.4027	1.2751	1.2692	1.3183	1.4589	1.4863
$R(\text{O}_c - \text{H})$	1.0072	1.0269	1.0012	1.0157	1.0334	1.0312	1.0159	1.0270
$A(\text{O}_a\text{O}_b\text{O}_c)$	118.5	115.4	113.7	113.3	127.4	127.4	59.5	61.1
$A(\text{O}_b\text{O}_c\text{H})$	106.9	108.2	101.7	104.7				
$A(\text{O}_a\text{O}_b\text{H})$					116.3	116.3	105.1	102.4
$D(\text{O}_a\text{O}_b\text{O}_c\text{H})$	0.0	0.0	180.0	180.0				
$A(\text{O}_c\text{O}_b\text{H})$					116.3	116.3	105.1	102.4
E	-225.623101	-225.062856	-225.628248	-225.061003	-225.534060	-225.001511	-225.546842	-224.99270
ZPE	0.019186	0.020058	0.019311	0.018530	0.0185328	0.022543	0.019032	0.018657

R - bond length(Å), A - bond angle($^\circ$), D - dihedral angle($^\circ$), E - energy(Hartree), ZPE - zero energy(Hartree).

表3 B3LYP 和 MP2 计算得到 HO_3^- 的平衡构型的结构参数和能量
Table 3 Equilibrium structure parameters and energies of HO_3^- calculated by B3LYP and MP2

	$R(\text{O}_a - \text{O}_b)$	$R(\text{O}_b - \text{O}_c)$	$R(\text{O}_c - \text{H})$	$A(\text{O}_a\text{O}_b\text{O}_c)$	$A(\text{O}_b\text{O}_c\text{H})$	$D(\text{O}_a\text{O}_b\text{O}_c\text{H})$	E	ZPE
B3LYP	1.3834	2.4414	0.9703	107.3	59.9	0.0	-226.078245	0.014205
MP2	1.3148	1.9778	0.9693	108.6	82.2	0.0	-225.450970	0.015490

R - bond length(Å), A - bond angle($^\circ$), D - dihedral angle($^\circ$), E - energy(Hartree), ZPE - zero energy(Hartree).

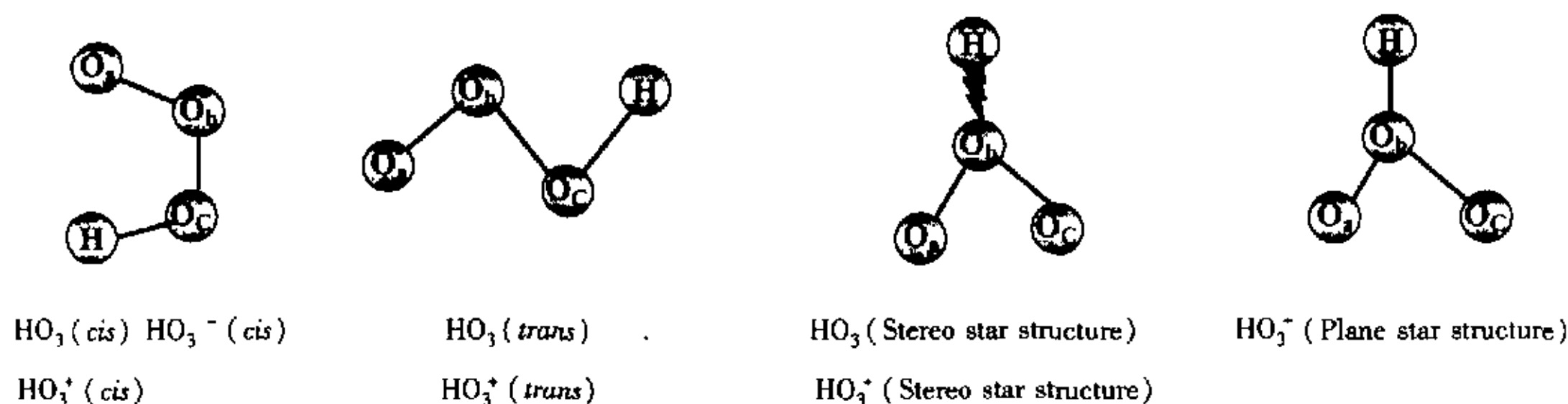


图1 HO_3 、 HO_3^+ 、 HO_3^- 的几何构型

Fig. 1 The geometries of HO_3 、 HO_3^+ 、 HO_3^-

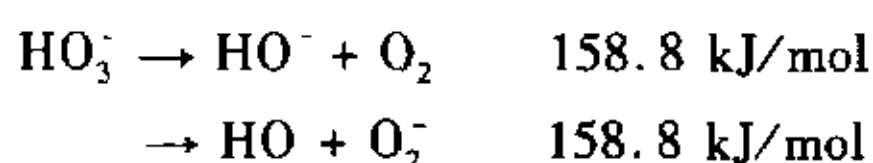
3.2 热力学稳定性和解离通道分析

HO_3^+ 主要解离通道有如下四个解离通道:

	Expt. E /(kJ/mol)	B3LYP E /(kJ/mol)
$\text{HO}_3^+ \rightarrow \text{HO} + \text{O}_2^+$	149.2	131.7
$\rightarrow \text{HO}^+ + \text{O}_2$	240.8	200.2
$\rightarrow \text{H} + \text{O}_3^+$	501.6	446.0
$\rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_3$	617.8	634.1

根据文献已经报道的 O_3 、 O_2 、 OH 、 H 的生成热和电离势数据,我们可以计算得出各通道的解离能.根据表 4 中 B3LYP 方法计算得到各种产物的能量,我们也可以得到的各解离通道的解离能(HO_3^+ 采用反式结构).将 B3LYP 结果与实验解离能比较,可以发现平均误差小于 33.4 kJ/mol.由于 HO_3^+ 最低解离通道解离能也高达约 150.5 kJ/mol,因此, HO_3^+ 是一个稳定的离子.另外需要指出的是,用 MP2 计算的解离能与实验结果相差很大.

用 B3LYP 的方法,我们还计算了 HO_3^- 可能的两个解离通道和解离能,这两个通道的解离能约为 158.8 kJ/mol,这说明 HO_3^- 是一个稳定的负离子.



HO_3^- 分子的 $R(O-O)$ 很长,故很容易离解,离解后的密里根电荷分布表明,负电荷主要集中在 OH 上,因此可判断 HO_3^- 离解成 OH^- 和 O_2 的可能性较大.

3.3 HO_3 、 HO_3^- 的电离能和光电子能谱的预测

根据表 1~3 计算得到的能量,我们可以得到 HO_3 的电离能(IE)和电子亲和势(Ea).用 B3LYP 方法计算的 HO_3 ($trans$ 构型)的 IE 为 1069.2 kJ/mol = 11.1 eV, HO_3 (cis)的 IE 为 11.2 eV,这与 Speranza 的实验结果 $IE(HO_3^+) = (1053.4 \pm 12.5) \text{ kJ/mol} = 10.9 \text{ eV}$ 符合得很好.用 MP2 方法计算出 cis 的电离能为 969.8 kJ/mol, $trans$ 电离能为 960.6 kJ/mol,比 Speranza 的实验值低 92.0 kJ/mol = 0.95 eV.由于用 B3LYP 的方法计算得到的电离势和解离能与实验结果符合较好,因此,在下面有关光电子能谱(PES)的讨论中,我们主要采用 B3LYP 计算结果.

我们首先分析 HO_3 的 PES.由表 1 计算结果,我们知道 HO_3 有三种平衡构型, $trans$ 的能量最低,相对与 $trans$ 结构, cis 和星式结构能量分别是 2.9、286.7 kJ/mol.由于星式结构的能量很高,高于 HO_3 的解离能,实际上几乎无法制备.在约 300 K 时, $trans:cis \approx 3:1$,在低温分子束条件下,主要以反式存在,因此,下面主要讨论 $trans$ 构型和 cis 构型的

HO_3 ,在失去一个电子成为 HO_3^+ 的过程中结构的变化.一般来说,在光电离或光脱附过程服从 Franck-Condon 原理时,分子的几何构型和骨架结构几乎不发生变化. $trans$ 构型的 HO_3 失去一个电子后,将产生 $trans$ 构型的 HO_3^+ ; cis 构型的 HO_3 失去一个电子后,将产生 cis 结构的 HO_3^+ .先看 $trans-HO_3$ 到 $trans-HO_3^+$ 平衡构型的变化,从表 1 和表 2 给出的结构参数来看,中性自由基 HO_3 失去一个电子后, O_a-O_b 和 O_b-O_c 的键长都缩短, O_b-O_c 键长由 1.540 Å 缩短到 1.402 Å,变化近 0.14 Å.可以预测在光电子能谱中将出现反映 O_b-O_c 伸缩振动的 ν_4 振动谱带系列,谱带间隔约为 840 cm^{-1} ;另外由于 HO_3 的 ν_6 模振动频率只有 200 cm^{-1} ,而正离子 HO_3^+ 的 ν_6 模为 576 cm^{-1} ,增大近 3 倍,因此如果 HO_3 的 ν_6 热带激发,其 PES 中也可能出现 ν_6 振动序列. $cis-HO_3$ 到 $cis-HO_3^+$ 结构变化基本上与 $trans$ 构型变化相似,即变化最大的是 O_b-O_c ,键长由 1.504 Å 到 1.382 Å,缩短约 0.12 Å,因此, PES 中将出现以间隔约为 880 cm^{-1} 的 ν_4 振动序列,以及含 ν_4 的一些频带.

由于 HO_3^- 的稳定构型是顺式结构,它脱去一个电子主要形成顺式结构的中性 HO_3 自由基.从 $cis-HO_3^-$ 到 $cis-HO_3$ 结构之间的变化为: O_a-O_b 键长从 1.3824 Å 缩短 0.12 Å 到 1.2619 Å; O_b-O_c 键长从 2.4414 Å 减少到 1.5029 Å,变化近 0.9 Å; O_b-O_c-H 键角从 59.9° 增大到 98.8°;另外从表 5 也可以看出, $cis-HO_3^-$ 与 $cis-HO_3$ 自由基振动频率也存在很大变化,如负离子 $cis-HO_3^-$ 的 ν_1 模 $O_a-O_b-O_c-H$ 扭曲振动的频率为 122 cm^{-1} , $cis-HO_3$ 的 ν_1 振动频率为 588 cm^{-1} ,增大近 5 倍;负离子的 ν_2 、 ν_3 、 ν_4 模也比中性自由基低 2~3 倍.实际上负离子的顺式平衡结构的构型是 OH^- 与 O_2 形成的范德华分子.由于负离子的光电离过程中也必须满足 Franck-Condon 原理,激发前后的几何结构变化不大.因此,从 $cis-HO_3^-$ 脱去一个电子产生的 $cis-HO_3$,将远离 $cis-HO_3$ 构型的平衡位置,能量将超过 HO_3

表 4 用 B3LYP 和 MP2 计算各种解离产物的能量 (Hartree)

Table 4 Energies of dissociation products calculated by B3LYP and MP2 methods (Hartree)

	H	OH	OH ⁺	OH ⁻	O ₂	O ₂ ⁺	O ₂ ⁻	O ₃	O ₃ ⁺
B3LYP	-0.500273	-75.723450	-75.233988	-75.705204	-150.312486	-149.848514	-150.294174	-225.362266	-224.933609
MP2		-75.597700	-75.051376	-75.496821	-149.943308	-149.520271	-149.910727	-224.773975	-224.422088

表5 用 B3LYP 方法计算得到 HO₃、HO₃⁺、HO₃⁻ 振动模式和振动频率(cm⁻¹)
Table 5 Vibrational frequencies (cm⁻¹) of HO₃、HO₃⁺、HO₃⁻ calculated by B3LYP

Vibrational	Modes	HO ₃ ⁺		HO ₃		HO ₃ ⁻
		cis	trans	cis	trans	cis
$\nu_6(O_a - O_b - O_c - H)$	Torsion	588	576	282	199	122
$\nu_5(O_a - O_b - O_c)$	Deformation	655	617	476	464	186
$\nu_4(O_b - O_c)$	Stretch	880	841	732	689	280
$\nu_3(O_b - O_c) - H$	Deformation	1375	1364	1246	1249	563
$\nu_2(O_a - O_b)$	Stretch	1548	1596	1427	1393	1306
$\nu_1(O_c - H)$	Stretch	3321	3410	3607	3653	3737

的解离限(约 (41.8 ± 20.9) kJ/mol $\approx (3500 \pm 1750)$ cm⁻¹), 可能很不稳定, 会快速解离为 HO + O₂. 因此, 从 HO₃⁻ 的光电子能谱信息, 将得到反应 H + O₃ → [HO₃] → OH + O₂ 过渡态的信息. B3LYP 计算的 HO₃ 绝热电子亲和能为 1.3 eV, 因此, 在 1.3 eV 以上才能观察到光电子峰, 光电子能谱中可能出现反映 O_b - O_c 振动的系列光谱带.

4 结 论

利用微扰理论(MP2)和密度泛函理论(B3LYP)对 HO₃、HO₃⁺、HO₃⁻ 进行了详细的量子化学研究. 研究表明: HO₃ 有三种的平衡构型, HO₃⁺ 有四种平衡构型, HO₃⁻ 有一种平衡构型. B3LYP 计算得到 HO₃ 的电离能约 11.1 eV, 与实验值 10.9 eV 相当吻合, 用 B3LYP 计算的 HO₃⁺ 解离能也与文献结果相当符合, 说明计算结果可靠. 在此基础上, 我们用 B3LYP 计算的结构和振动频率, 分析了 HO₃ - HO₃⁺ 和 HO₃⁻ - HO₃ 光电离过程光电子能谱的结构特征, 即可能出现 $\nu_4(O_b - O_c)$ 伸缩振动序列的光谱带.

参 考 文 献

- [1] Cerkovnik J, Erzen E, Koller J, Plennicar B. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **404**: 404
- [2] Yu H C, Varandas A J C. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **334**: 173
- [3] Jungkamp T P W, Seinfeld J H. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **257**: 15
- [4] Cacace F, Petris G D, Pepi F, Troiani A. *Science*, 1999, **285**: 81
- [5] Speranza M. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 7535
- [6] Nelander B, Engdahl A, Svensson T. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **332**: 403
- [7] Dupuis M, Fitzgerald G, Hammond B, et al. *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**: 2691
- [8] Chen M M L, Wetmore R W, et al. *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**: 2938
- [9] Mathisen K B, Siegbahn P E M. *Chem. Phys.*, 1984, **90**: 225
- [10] Setokuchi O, Masaru, Matuzawa S. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**: 3204
- [11] Xin Jiang Zhu, Mao Fa Ge, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**: 1940
- [12] Dianxun Wang, Peng Jiang, Ximei Qian, Gongyi Hong. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**: 3003
- [13] Meredith C, Quelch G E, Schaefer H F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**: 1186
- [14] Koller J, Plesnicar B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 2470
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian98*, Revision A. 7. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 1998.
- [16] Foresman J B, Frisch M J. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Edn 2nd, Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1998. 64
- [17] Friesner R A, Murphy R B, et al. *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**: 1913
- [18] Cacace F, Speranza M. *Science*, 1994, **208**: 265

A DFT and MP2 Theoretical Study on the Structure and Spectroscopy of HO_3 、 HO_3^+ 、 HO_3^-

Pei Kemei, Zhang Xianyi, Kong Xianglei, Li Haiyang*

(Laboratory of Environment Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract The energies, equilibrium structures and vibration frequencies of HO_3 , HO_3^+ and HO_3^- have been calculated using both the density function theory (DFT) at B3LYP/6-31G(d) level and the second-order Moller-Plesset perturbation theory at MP2/6-31G(d) level. The B3LYP calculated ionization energy of neutral HO_3 radicals is 11.1 eV, which agrees very well with experimental ionization energy 10.9 eV. The calculated of HO_3^+ by B3LYP method agree well with reported experimental results. We also discussed the features of photoelectron energy spectroscopy in photoionization of HO_3 neutral radical and in photodetachment of negative HO_3^- .

Key words B3LYP, MP2, Equilibrium structures

* To whom correspondence should be addressed, E-mail: hli@aiofm.ac.cn