

非线性 CS₂ 分子单重态和三重态的密度泛函理论*

曹兆华^a, 步宇翔^{a, b, **}, 韩克利^b

(a. 山东大学理论化学研究所, 济南 250100 ;

b. 中科院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

摘要: 应用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 和 B3PW91 两种方法, 在 6-311 + G* 和 aug-cc-pVTZ 基组水平上, 分别优化了 CS₂ 可能存在的非线性单重态和三重态构型, 在全局势能面上共发现 3 个单重态(电子态 ¹A₁)和 5 个三重态(电子态分别为 ³A₂、³B₂ 和 ³B₂)的非线性 CS₂ 异构体, 正则振动频率分析证明所得到构型均是位能面上的极小。计算所得 CS₂ 异构体的相对能量顺序为 4t ³B₂ < a ¹A₁ < 1t ³A₂ < 3t ³B₁ < 5t ³B₂ < 2t ³B₁ < b ¹A₁ < c ¹A₁。成键分析表明, 这些异构体的结构参数和振动频率是与不同构型中电子占据的前线轨道和轨道耦合方式的不同紧密相连的。

关键词: CS₂; 单重态; 三重态; 密度泛函理论

中图分类号: O641 文献标识码: A

DFT Study of Nonlinear CS₂ Isomers in Singlet and Triplet States*

Cao Zhaohua^a, Bu Yuxiang^{a, b, **}, Han Keli^b

(a. Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100 ;

b. State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract The geometrical optimizations on nonlinear CS₂ in the singlet and triplet states have been made using two Density Function Theory (DFT) methods (B3LYP and B3PW91) with 6-311 + G* and aug-cc-pVTZ basis sets. Three Singlet states ¹A₁ and five triplet states (³A₂, ³B₁ and ³B₂) have been found, and the frequency analysis confirms that there are no image frequencies for these states, indicating that they are genuine minima at the potential energy surface. At their respective equilibrium geometries, the lowest-lying electronic states are predicted to have an energy ordering by 4t ³B₂ < a ¹A₁ < 1t ³A₂ < 3t ³B₁ < 5t ³B₂ < 2t ³B₁ < b ¹A₁ < c ¹A₁ through analysis of orbit interaction, the structural parameters and vibration frequencies of the isomers are connected closely with the differences of both occupations of HOMO-LUMO and the modes of coupling in different conformations.

Keyword CS₂, Singlet state, Triplet state, Density functional theory (DFT)

1 引言

CS₂ 是大气对流层一重要的硫化物, 它与 CO₂、N₂O 和 OCS 等一样都是具有 16 个价电子的闭壳层

分子, 这些典型三原子分子的电子结构和动力学性质一直为理论和实验工作者所广泛关注^[1-12]。尽管它们只是简单的三原子分子, 但仍有一些性质不为人所知。OCS 是大气同温层中唯一的硫化物, 而 CS₂

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20273040), NKBRF and the Excellent Young Teachers Program of MOE, P. R. C.

** Corresponding author, E-mail: byx@sdu.edu.cn Received 28 April 2003; in final form 8 September 2003.

的氧化是其重要来源^[31],因此,对 CS_2 进行充分的研究具有重要意义.大量的实验和理论研究都已证明这些分子最稳定的平衡结构是线形的,一般认为具有 16 个价电子的非线性三原子分子是极其不稳定的,所以对非线性 CS_2 的研究现在还很少,但非线性的 CS_2 可能在光化学和光谱中起重要作用.近来, Bahou 等通过实验观测到了 cyc-CS_2 产物并测定了其红外吸收^[21],还应用不同的理论方法,优化了线形的 CSS、SCS 以及非线性 cyc-CS_2 三种异构体的几何构型,并作了振动频率分析,讨论了 cyc-CS_2 的形成机制,认为 cyc-CS_2 的形成在热力学上是允许的,它可以在低温下稳定存在.此外, Lo 等研究了在固体 Ar 中 cyc-CS_2 的 UV 吸收光谱^[61].

但 Bahou 等的实验和理论研究仅涉及单重态的非线性 CS_2 ,而 Zhang 等使用 CIS/MP2 方法,固定 CS_2 的 C-S 键长为 0.16 nm,在 SCS 键角为 $120^\circ \sim 180^\circ$ 的扫描 CS_2 势能面的基础上,对 CS_2 的电子激发态的各种性质进行了研究^[51],但并未涉及键角小于 120° 的情况.近来密度泛函理论(DFT)方法因为计算工作量相对其它从头算方法要少,而且计算也可以达到要求的精度,因此得到广泛的应用.本工作通过基于 DFT 理论的高级量子化学计算,在全空间优化了非线性 CS_2 的单重态和三重态的几何构型,并作振动频率分析,其中有 2 个单重态和 3 个三重态结构是以往的文献所未提及的.通过对非线性 CS_2 轨道相互作用的分析,讨论造成单重态和三重态的非线性 CS_2 结构差异的原因.力图对解释复杂的 CS_2 的 UV 光谱和更深地理解其性质有所帮助.

2 计算方法

本工作在 6-311 + G^* 和 aug-cc-pVTZ 基组水平,使用基于 DFT 理论的 B3LYP 和 B3PW91 二种方法,保持 CS_2 分子 C_{2v} 点群对称性的情况下对非线性 CS_2 可能存在的单重态和三重态的能量最低几何构型进行了全空间的几何优化,并在优化几何参数的基础上计算正则振动频率. Bahou 等的计算也证明,在 6-311 + G^* 和 aug-cc-pVTZ 基组水平上, DFT 方法能够获得足够精度的计算结果.本工作的全部计算工作是利用微机版本的 Gaussian94 程序包^[13],在 PentiumIII/866MHz 微机上完成的.

3 结果讨论

3.1 单重态非线性 CS_2

限定 CS_2 分子的对称性为 C_{2v} ,优化计算在全局

位能面上共发现三个极值点 a、b 和 c,结果列于表 1.振动分析表明,这些单重态的 CS_2 异构体的正则振动频率均是实频.在这些异构体中,a 的能量是最低的,而 b 和 c 的能量分别比 a 要高约 300 和 700 kJ/mol.因此,对于单重态的 CS_2 ,a 是非线性异构体中的能量最低构型.

CS_2 分子从线形(键角 180°)向角形弯曲时,分子点群对称性由 $D_{\infty h}$ 变化为 C_{2v} ,结构变化的同时也伴随 CS_2 前线区轨道电子填充的变化.为更深刻地说明线形 CS_2 体系 $\angle\text{SCS}$ 弯曲时前线区轨道能量变化情况,本工作利用 B3LYP/6-311 + G^* 方法,固定 C-S 键长为 0.16 nm,在 $60^\circ \sim 180^\circ$ 变化 S-C-S 键角,计算相应的 CS_2 分子的前线区轨道能,计算结果如图 1 所示.

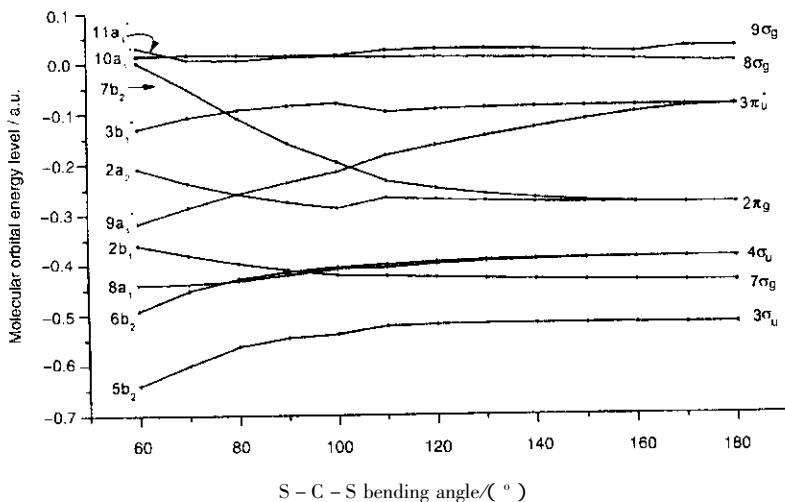
从图 1 中可以看出,在 $120^\circ \sim 180^\circ$ 的计算结果和 Walsh 图^[18](使用 RHF/6-311 + G^* 方法,同样固定键长为 0.16 nm,在 $120^\circ \sim 180^\circ$ 计算的轨道能变化)的变化趋势是一致的.但随着 $\angle\text{SCS}$ 的进一步减小,前线区分子轨道能发生较大变化,从图 1 可以看出, $\angle\text{SCS}$ 小于 120° 后,分子轨道能的曲线开始发生交叉,这种变化是 Walsh 图所未涉及的.线形 CS_2 分子的前线轨道分别是二重简并的 $2\pi_g$ 和 $3\pi_u^*$ 轨道,但随 $\angle\text{SCS}$ 键角的变化,这种简并的轨道分别劈裂成 $\{2a_2, 7b_2\}$ 和 $\{9a_1, 3b_1\}$.图 1 的轨道能量曲线表明,在 $\angle\text{SCS}$ 键变化中分子轨道能级变化最大的是 $9a_1$ 轨道和 $7b_2$ 轨道,在 $\angle\text{SCS}$ 键角由 180° 向 60° 变化的过程中, $9a_1$ 轨道的能量迅速下降,最终低于 $7b_2$ 和 $2a_2$ 轨道能量,而 $7b_2$ 轨道的能量则快速上升,直到超过 $9a_1$ 和 $3b_1$ 轨道,而另外两个前线区轨道 $3b_1$ 和 $2a_2$ 的能量相对来说变化较为缓慢,曲线较平坦.随 $\angle\text{SCS}$ 的变化 CS_2 前线区轨道能级的这种复杂变化表明,不同的非线性 CS_2 异构体电子占据前线轨道是不同的.本研究对非线性 CS_2 的计算与上面的分析是一致的,优化计算得到的两种单重态非线性 CS_2 a 和 b 的电子填充与图 1 一致,它们的价电子组态分别为 $:(6a_1)^2(5b_2)^2(7a_1)^2(8a_1)^2(2b_1)^2(6b_2)^2(9a_1)^2(2a_2)^2(7b_2)^2(3b_1)^0$ 和 $(6a_1)^2(5b_2)^2(7a_1)^2(6b_2)^2(8a_1)^2(2b_1)^2(2a_2)^2(7b_2)^2(9a_1)^0(3b_1)^0$.而异构体 c 由于 CS 间距离比较长,因此,其电子组态不能通过图 1 描述.

表 1 非线性 CS₂ 的几何结构参数和振动频率
Table 1 The geometrical parameters and vibrational frequencies for nonlinear CS₂

	States	Methods	R_{c-s}/nm	R_{s-s}/nm	$\angle\text{SCS}/(^{\circ})$	$\nu_1(A_1)/\text{cm}^{-1}$	$\nu_2(A_1)/\text{cm}^{-1}$	$\nu_3(B_2)/\text{cm}^{-1}$
a	¹ A ₁	B3LYP*	0.17424	0.21624	76.7	485.6(0)	884.8(28.5)	522.0(116.0)
		B3PW91*	0.17352	0.21398	76.1	507.8(0)	911.3(30.1)	553.1(118.9)
		MP2*	0.17168	0.21667	78.3	475.0(0)	954.1(25.3)	555.2(144.9)
		B3LYP	0.17385	0.21413	76.0	497.7(0)	888.7(21.2)	508.2(93.9)
		B3PW91	0.17326	0.21205	75.5	520.4(0)	912.9(22.1)	536.3(95.0)
		MP2	0.17198	0.21292	76.5	505.4(0)	938.9(19.4)	511.4(117.5)
		Expt. ^[2]						876.5
b	¹ A ₁	B3LYP*	0.17685	0.28141	105.5	319.7(0.7)	703.1(10.1)	652.4(29.3)
		B3PW91*	0.17602	0.27932	105.1	321.4(0.5)	723.7(11.1)	686.4(33.7)
		B3LYP	0.17566	0.27916	105.3	322.1(1.2)	707.7(3.2)	690.9(29.4)
		B3PW91	0.17492	0.27685	104.7	323.7(1.1)	729.6(3.6)	724.5(32.6)
c	¹ A ₁	B3LYP*	0.35961	0.19191	31.0	348.7(1.6)	685.2(8.8)	56.2(8.2)
		B3PW91*	0.34806	0.19054	31.8	707.8(16.4)	781.19(0)	62.6(10.2)
		B3LYP	0.44916	0.19142	22.6	26.8(0)	705.0(0)	6.5(0)
		B3PW91	0.34026	0.18909	32.26	646.5(52.2)	734.5(17.3)	67.3(10.3)
1t	³ A ₂	B3LYP*	0.16426	0.31771	150.6	275.6(4.2)	606.5(2.8)	903.2(2.42)
		B3PW91*	0.16362	0.31683	151.1	273.9(4.3)	617.6(2.6)	928.4(4.5)
		B3LYP	0.16349	0.31651	151.0	264.6(3.3)	608.3(2.4)	923.8(2.6)
		B3PW91	0.16295	0.31588	151.6	260.5(3.3)	618.4(2.2)	944.4(5.0)
		Expt. ^[18]					310.8	691.5
2t	³ B ₁	B3LYP*	0.17232	0.22512	81.6	386.6(0)	891.5(0)	723.1(25.4)
		B3PW91*	0.17164	0.22136	80.4	415.3(0)	926.1(0)	751.4(24.97)
		B3LYP	0.17174	0.22245	80.8	398.1(0)	898.7(0.4)	715.8(18.8)
		B3P86	0.17086	0.21897	79.8	425.6(0)	934.5(0)	745.5(18.4)
3t	³ B ₁	B3LYP*	0.17507	0.25119	91.7	346.5(0.4)	792.8(14.2)	165.5(36.9)
		B3PW91*	0.17431	0.24776	90.6	356.2(27.7)	819.1(15.3)	308.4(22.8)
		B3LYP	0.17428	0.24842	91.0	347.2(0.8)	802.0(7.6)	279.4(32.3)
		B3PW91	0.17368	0.24500	89.8	378.3(20.7)	827.7(8.4)	357.2(0.7)
4t	³ B ₂	B3LYP*	0.16364	0.29190	126.3	284.4(0.1)	795.7(1.5)	1021.4(9.1)
		B3PW91*	0.16306	0.29038	125.9	282.1(0.1)	815.6(1.4)	1050.2(7.1)
		B3LYP	0.16311	0.29033	125.8	279.6(0.3)	799.9(2.2)	1030.5(10.6)
		B3PW91	0.1626	0.28842	125.0	276.8(0.3)	821.1(2.0)	1057.7(9.2)
5t	³ B ₂	B3LYP*	0.19152	0.1997	62.9	569.73(14.4)	656.7(35.1)	401.4(3.2)
		B3PW91*	0.18931	0.19796	63.1	598.47(11.9)	691.0(35.2)	444.1(2.3)
		B3LYP	0.18909	0.19774	63.1	589.97(8.3)	680.8(19.3)	422.8(1.1)
		B3PW91	0.18713	0.19621	63.2	618.79(6.2)	714.2(18.4)	466.4(0.7)

Calculated with 6-311 + G* basis set others with aug-cc-pVTZ basis set.

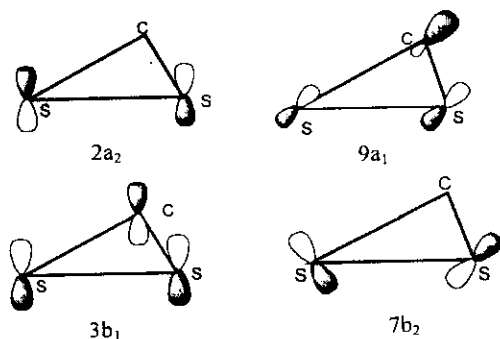
IR intensities(in km/mol) are listed in parentheses.

图1 CS₂ 前线区轨道能级图Fig. 1 Energy level diagram for frontier orbitals of CS₂

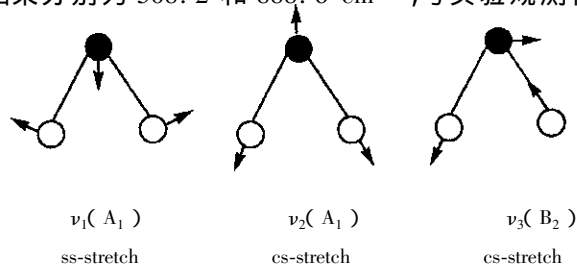
对 a 和 b 两异构体, 在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上, C-S 键长只差 0.0181 nm, \angle SCS 相差 29.3°。a 的一个重要特征是有个较小的 \angle SCS (约 76°), 其 C-S 键 (约 0.174 nm) 比线形的 CSS 的 C-S 键 (0.155 nm) 稍长^[2], 而 S-S 键 (约 0.212 nm) 分别比 S₂^[16] 和 HSSH^[17] 中 S-S 键要长 0.023 和 0.065 nm。从表 1 可以看出, 对构型 c 来说, C 与 SS 间距离相当远, 大约 0.35 nm, 而 SS 间的距离在 0.18909 ~ 0.19191 nm, 与单体 S₂ 结构参数一致^[16]。从这些特征来看, 异构体 c 系 C 与 S₂ 是以弱相互作用结合起来的 van der Waals 分子。

如图 2 所示, 对于 a, 由于电子填充的 HOMO 轨道是定域在 S₂ 上, 是 a₂ 对称性垂直平面的 π 型反键作用轨道, 这种作用与开壳层分子 AIS₂ 的单占据的 HOMO 轨道作用相同^[15]。而构型 b 电子填充的 HOMO 轨道则是定域在 S₂ 上, 这是平面内 b₂ 对称性的 σ 型反键作用。由于平面内的 σ 型反键作用较平面外 π 型反键作用要强, 所以, 这种电子填充前线轨道作用的结果是使 b 比 a 的 S-S 键长, 相应的 \angle SCS 也大。而对结构 c 的 NBO 分析表明, C 和 S 的前线轨道之间无明显耦合作用, 它的 HOMO 定域在 C 上, 它们之间作用主要是两分子片运动中产生的瞬间电偶极矩的相互作用产生的色散能。因此, 它们之间的相互作用非常弱。

同样, 表 1 列出了不同理论水平下非线性 CS₂ 的谐振动频率和红外吸收强度。CS₂ 线形分子有四种基本振动模式, 而弯曲结构的 CS₂ 只有三种振动模式 (如图 3 所示)。从表 1 中可以看出在 aug-cc-

图2 非线性 CS₂ 的轨道相互作用图Fig. 2 The orbit interaction diagram for nonlinear CS₂ isomers

pVTZ 基组水平上, 对 a 来说, B3LYP 和 MP2 (full) 的结果相近, ν_1 主要是 SS 的对称伸缩振动, 但其振动几乎不能引起分子的偶极矩的变化, 计算得到的红外强度是零, 所以在红外光谱中是非活性的, 实验观测不到, 只能通过计算得到。 ν_2 和 ν_3 分别是 CS 的对称和反对称伸缩振动, B3LYP 方法计算得到的结果分别为 508.2 和 888.6 cm⁻¹, 与实验观测值

图3 非线性 CS₂ 的三种基本振动模式 (括号中为其对称性)Fig. 3 Three vibrational modes of nonlinear CS₂

corresponding symmetry are listed in parentheses

(在固体 Ar 中红外吸收为 517.7 和 876.5 cm⁻¹, 在固体 N₂ 中红外吸收为 520.9 和 881.3 cm⁻¹) 相比误差在 3% 以内, 理论预测与实验值非常吻合, 也就是说对于单重态的 CS₂, DFT 对于振动频率的计算精度是相当高的, 且在没有校正的情况下 B3LYP 的计算结果要优于 MP2. 对 b 来说, 其最强的红外吸收也是 ν₂ 即 CS 的对称伸缩振动, 但 Bahou 等并未提及这种构型, 由于 b 比 a 能量还要高, 因此更加不稳定, 且红外吸收强度也比 a 弱, 故在实验上的观测会更加困难. 同样由于电子填充轨道相互作用的不同, 使得 b 的 ν₁ 比 a 要低. 结构 c 的 C-S 间的对称伸缩振动 ν₃ 只有约 60 cm⁻¹, 甚至弱于一般的 van der Waals 分子.

从 ∠SCS 分析, 非线性 CS₂ a 与超氧化物有些接近, 但是 Mulliken 轨道布居分析表明, 非线性 CS₂ a 中电荷从 S₂ 向 C 转移了 0.51 e. 另外, 本工作所用的两种 DFT 方法的计算表明, 非线性 CS₂ 中 S-S 的伸缩振动 ν₁ 比气相中自由的超硫负离子 S₂⁻ (振动频率 537 ~ 562 cm⁻¹[15]) 要低约 60 cm⁻¹, 而比中性的 S₂ (678.6 ~ 707 cm⁻¹) 低约 200 cm⁻¹. 这些计

表 2 不同理论水平下非线性 CS₂ 的相对能量 (kJ/mol)

Table 2 Relative energies (kJ/mol) of the nonlinear CS₂ at different levels of theory

	a (¹ A ₁)	b (¹ A ₁)	c (¹ A ₁)	1t (³ A ₂)	2t (³ B ₁)	3t (³ B ₁)	4t (³ B ₂)	5t (³ B ₂)
B3LYP*	0.0	317.09	690.98	5.37	187.53	110.62	-66.24	160.28
B3PW91*	0.0	339.41	730.57	5.23	180.66	119.34	-57.77	157.51
B3LYP	0.0	327.96	687.81	10.21	176.71	119.65	-51.75	146.83
B3PW91	0.0	351.18	727.69	22.69	180.13	127.95	-42.07	141.74

Calculated with 6-311 + G* basis set, others with aug-cc-pVTZ basis set.

在 105° ~ 180° 没有找到 3b₁* ← 2a₂(³B₂) 和 3b₁* ← 7b₂(³A₂) 这两种电子激发态构型, 这可能是因为在 105° ~ 180° 范围内 3b₁ 轨道的能量较 9a₁ 要高得多 (见图 1), 电子很难从内层轨道激发高能的空轨道上来. 同样的原因, 在 ∠SCS 为 60° ~ 105° 的计算中也未发现 7b₂* ← 9a₁(³B₂) 电子激发的构型, 估计这些三重态构型即使存在也是不稳定的. 在各种理论水平上计算所得三重激发态 CS₂ 的相对能量有以下顺序 (相对能量高低见表 2): 4t (³B₂) < 1t (³A₂) < 3t (³B₁) < 5t (³B₂) < 2t (³B₁). 从表 2 不难看出, 不同理论方法水平给出的相对能量值基本一致. 在所有这些构型中, 能量最低的是三重态的 4t (³B₂) 态, 它比 a¹A₁ 的能量要低 66.24 kJ/mol, 其次是 1t (³A₂), 它与 a 的

算结果与研究的环状 AlS₂[13] 的性质截然不同, 环状 AlS₂ 具有一定的超硫化物特征, 分析 a 的结构特征和振动频率, 它显然不属于过硫化物或超硫化物. 从正则振动频率、离解能以及单体间距来看, 结构 c 为弱结合的 van der Waals 分子.

3.2 三重态非线性 CS₂

CS₂ 的三重态远比单重态复杂, 同样在计算时限制分子的对称性为 C_{2v}, 通过全局优化计算共发现五个极小值点 (1t ~ 5t), 并在优化构型的基础上进行振动分析. 通过图 1 可以看出, ∠SCS 大于 105° 时, CS₂ 的占据和空的前线区轨道电子的激发能产生四种可能的三重态组态: 9a₁* ← 2a₂(³A₂), 9a₁* ← 7b₂(³B₂), 3b₁* ← 2a₂(³B₂) 和 3b₁* ← 7b₂(³A₂), 这也是 Zhang 等所研究的范围[5]. 而当 ∠SCS 小于 105° 时, 前线区轨道能曲线产生了交叉, 2a₂ 轨道的能量比 7b₂ 轨道的能量还低, 成为占据轨道. 这样, 除了 7b₂* ← 9a₁(³B₂) 和 3b₁* ← 2a₂(³B₂) 两种电子态, 电子激发还可能产生还未见报道的 3b₁* ← 9a₁(³B₁) 和 7b₂* ← 2a₂(³B₁) 两种三重态组态.

能量接近, 两者只差 22 kJ/mol, 而其它几种激发态构型的能量均比 a 高出 100 kJ/mol 以上.

五种三重态的非线性 CS₂ 在几何结构参数和振动频率上有明显差异. 其中 1t (³A₂) 态和 4t 有较大的 ∠SCS, 分别为 150° 和 126°, 而 C-S 键和 S-S 键长及振动频率也接近. 两个 ³B₁ 态的结构相近, 但振动频率差别较大. 5t 的 ∠SCS 只有 63°, 结构比较特殊. 从图 1 可以看出, 对非线性 CS₂ 激发态来说四个关键轨道是 9a₁、3b₁、2a₂ 和 7b₂ (轨道相互作用见图 1): 9a₁ 为平面内的 SS 间的 σ 型成键作用, CS 间的 π 型反键作用, 2a₂ 是 SS 垂直于平面的 π 型反键作用, 3b₁ 是垂直于平面的 CS 间的 π 型反键作用, SS 间平面内的 π 型成键作用, 而 7b₂ 则是 SS

间的反键作用。

从图 1 可以看出,在 150° 时 $2a_2$ 轨道与 HOMO 轨道 $7b_2$ 能量接近,因此, $2a_2$ 上的电子在一定条件下可被激发到 LUMO 轨道 $9a_1^*$ 上。1t 的 \angle SCS 就在此范围内,它价电子组态为 $\{\text{core}\}(6a_1)^2(5b_2)^2(7a_1)^2(6b_2)^2(2b_1)^2(8a_1)^2(7b_2)^2(9a_1)^1(2a_2)^1$, 两个单占据轨道是 $9a_1$ 、 $2a_2$, 因此,是 3A_2 态。表 1 的几何结构参数表明,在五重三重态异构体中 1t 的 SS 键长最长,这是由于它的 HOMO 轨道 $2a_2$ 是反键轨道(π 型),这种轨道相互作用同样也使 SS 间的振动频率 ν_1 在这几种三重态异构体中最低。B3PW91/aug-cc-pVTZ 计算得到的 1t 3A_2 的 S-S 弯曲、C-S 对称伸缩和 C-S 的反对称伸缩振动频率分别为 260.5、618.4 和 944.4 cm^{-1} ,与实验值 310.8、691.5 和 940.0 cm^{-1} 吻合得较好^[18]。

在 \angle SCS 小于 105° 范围内,图 1 显示 $9a_1$ 轨道的能量快速下降到比 $7b_2$ 还低,直比 $3b_1$ 还低,成为占据轨道,这种轨道能级的变化使得在一定条件下 $3b_1^* \leftarrow 9a_1(^3B_1)$ 和 $7b_2^* \leftarrow 2a_2(^3B_1)$ 的电子激发成为可能。计算所得的两种 3B_1 态非线性 CS_2 2t 和 3t 就在这个范围内,其价电子组态分别为 $(6a_1)^2(5b_2)^2(7a_1)^2(8a_1)^2(6b_2)^2(2b_1)^2(2a_2)^2(9a_1)^1(3b_1)^1$ 和 $(6a_1)^2(5b_2)^2(7a_1)^2(6b_2)^2(8a_1)^2(2b_1)^2(9a_1)^2(2a_2)^1(7b_2)^1$ 。异构体 2t 的两个单占据轨道 $3b_1$ 和 $9a_1$ 在 CS 和 SS 间均有轨道作用,而 3t 的单占据轨道主要是 SS 间的反键作用,这样轨道相互作用的结果是 3t 的 CS 键和 CC 键的键长均比 2t 长,而 C-S 间的对称伸缩和反对称伸缩振动均比 2t 强。两种 3B_2 态 4t 和 5t 差别较大,单占据的轨道分别为 $7b_2 9a_1$ 和 $2a_2 3b_1$ 。从表 1 可见,4t 的 C-S 键比 5t 要短大约 0.03 nm,这是由于 4t 的单占据的 $9a_1$ 轨道是平面内的 C 和 S 的成键作用,而 5t 的单占据 $3b_1$ 轨道则是垂直于三原子平面的 C 和 S 的 P 轨道的反键作用,相应的 4t 的 $\nu_2(A_1)$ 振动频率比 5t 要高。

4 结 论

本工作在全局位能面上寻找所有可能存在的非线性 CS_2 单重态和三重态异构体,通过对这些异构体的几何全优化和振动分析,共发现 3 种单重态和 5 种三重态构型。通过对各种异构体的轨道作用的分析,表明这些不同的非线性 CS_2 异构体中电子填充的分子轨道、特别是前线轨道 HOMO 和 LUMO 是

不同的。分子平面内或平面外轨道的成键作用有利于缩短原子间距离,并加剧两原子间的振动,而轨道的反键作用则相反。此外还对比了非线性 CS_2 各异构体相对能量的高低,发现三重态的 $4t(^3B_2)$ 态是所有异构体中能量最低的。本工作通过对非线性 CS_2 的单重态和三重态详细的理论研究,以期能对这些亚稳定的 CS_2 的单重态及三重态异构体的进一步实验研究有所帮助。

参 考 文 献

- [1] Gutsev G L, Bartlett R J. *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**: 6756
- [2] Bahou M, Lee Y C, Lee Y P. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 661
- [3] Mckee M L, Wine P H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**: 2344
- [4] Brasen G, Leidecker M, Emtroder W D. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**: 2779
- [5] Zhang Q G, Vaccargo P H. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 1799
- [6] Lo W J, Lee Y P. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **336**: 71
- [7] Kolbuszewski M, Bunker P R, Jensen P. *J. Mol. Spectrosc.*, 1995, **170**: 158
- [8] Bernath P F, Dulick M, Field R W, Hardwick J L. *J. Mol. Spectrosc.*, 1981, **86**: 275
- [9] Blanquet G, Baeten E, Cauuet I, Walrand J, Courtoy C P. *J. Mol. Spectrosc.*, 1985, **112**: 55
- [10] Cheng C L, Hardwick J L, Dyke T R. *J. Mol. Spectrosc.*, 1996, **179**: 205
- [11] Ran Ming (冉鸣), Jiang Gang (蒋刚), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 666
- [12] Chen Jun (陈军), Xu Haifeng (徐海峰), Guo Ying (郭颖), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 389
- [13] Frisch M J, Trucks G L, Schlegel H B, et al. Gaussian94 (version B.2), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1994.
- [14] Halasinski T M, Godbout J T, Allison J, Leroi G E. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 14865
- [15] Bu Y X, Chan D Z, Song X Y. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2001, **541**: 89
- [16] Winnewisser G, Winnewisser M, Gordy W. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**: 2465
- [17] Wheeler M D, Stuart M, Newman S M, Orr-Ewing A J. *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**: 6594
- [18] Walsh A D. *J. Chem. Soc.*, 1953, 2266
- [19] Douglas A E. *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**: 1007