

引用格式:向前兰, 杨杰. 过硫化氢分子及过硫化氢离子低电子态的理论研究[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(25): 135—138

Xiang Qianlan, Yang Jie. Theoretical studies on low-lying states of hydrogen persulfide molecule and the corresponding cation[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(25): 135—138

物理学

过硫化氢分子及过硫化氢离子 低电子态的理论研究

向前兰¹ 杨杰²

(咸阳师范学院与中国科学院近代物理研究所联合共建离子束与光物理实验室¹, 咸阳 712000; 中国科学院近代物理研究所², 兰州 730000)

摘要 为了丰富过硫化氢分子和过硫化氢一价阳离子的电子基态和激发态的信息, 采用量子化学中密度泛函理论的 B3LYP 方法, 使用 6-311 + +g(3df, 3pd) 基组, 对其进行了研究。计算得到了过硫化氢分子 HSSH 基态和过硫化氢离子 HSSH⁺ 基态及激发态的平衡构型、光谱常数、总能量和零点振动能。计算表明: 过硫化氢中性分子是长对称陀螺分子, 二面角为 90.66°, 具有 C₂ 对称性, 而过硫化氢离子 HSSH⁺ 有顺式(二面角为 0°)和反式(二面角为 180°)两种稳定的异构体, 反式结构基态能量比顺式结构基态能量低 0.129 eV; 此外计算还得到了过硫化氢离子 HSSH⁺ 两种异构体的基态和激发态的电子结构。

关键词 过硫化氢分子 过硫化氢离子 密度泛函理论 电子激发态
中图分类号 O561.1; **文献标志码** A

S—S 键在生物化学中起着重要的作用, 它存在于蛋白质、酶和抗生素中^[1]。过硫化氢分子(HSSH)是含 S—S 键的最简单的四原子分子, 对它的研究有助于增强人们对含 S—S 键蛋白质、抗生素等分子物化性质的理解。此外, HSSH 活性很高, 易由酸雨中 HS 反应产生, 因此也是大气化学、环境科学等领域科研人员的关注热点之一^[2]。最近的研究表明在马头星云中发现的 S₂H 是由过硫化氢离子 HSSH⁺ 经紫外线解离产生^[3]。人们从实验和理论上对 HSSH 进行了大量的研究^[4—19], 对其相应的一价阳离子 HSSH⁺ 的研究相对较少。据我们所知, 实验方面的研究只有两个光电子能谱实验^[20, 21], 这主要是因为其稳定性差。光电子能谱实验研究给出了四个电子激发态能级, 分别为(7 020 ± 400) cm⁻¹、(25 900 ± 400) cm⁻¹、(37 200 ± 400) cm⁻¹和(46 700 ± 1 200) cm⁻¹。光电子能谱对于振动谱的研究^[22]则仅限于给出基态和第一激发态的 S—S 伸缩振动频率, 分别为(480 ± 30) cm⁻¹和(500 ± 30) cm⁻¹; 没有给出其余五个振动

模频率及更详细的转动分辨。关于 HSSH⁺ 的理论研究仅限于 Fortenberry 和 Francisco 于 2018 年发表的一篇文章^[22], 该研究利用 HF(Hartree-Fock)方法计算了基态的几何参数、光谱常数和振动频率, 但是没有对激发态进行理论分析。

本文利用量子化学中密度泛函理论的 B3LYP 方法, 在 6-311 + +g(3df, 3pd) 水平上对过硫化氢分子基态及一价阳离子基态和激发态进行了计算研究, 为进一步对过硫化氢分子及离子的实验研究提供理论依据。

1 理论方法

密度泛函理论是一种研究多电子体系电子结构的量子力学方法, 在物理和化学等领域都有广泛的应用^[23, 24]。采用密度泛函理论的 B3LYP 方法, 选用 6-311 + +g(3df, 3pd) 基组对过硫化氢及其一价阳离子的构型进行了全参数优化, 计算了平衡构型, 得到了 HSSH 和 HSSH⁺ 的几何参数、光谱常数、振动频率和电子态结构。本工作的全部计算工作均使用量子化学的 Gaussian03W 软件包^[25]。

2 结果与讨论

2.1 HSSH 分子的计算结果与分析

利用密度泛函理论计算得到 HSSH 分子基态平

2018 年 4 月 4 日收到 国家自然科学基金(11274316, 21203216)、陕西省教育厅项目(15 JK1793)和咸阳师范学院人才引进项目(07XSYK289)资助
第一作者简介: 向前兰(1979—), 女, 汉族, 硕士, 讲师。E-mail: xiangqianlan692@sohu.com。

衡结构,二面角和键长等几何参数,以及光谱常数(包括转动常数)和振动频率,见表1。计算结果表明 HSSH 分子基态电子结构为 (core) 1a²1b²2a²2b²3a²3b²4a²。HSSH 分子是开链结构分子,两个 H—S 键在不同的平面,二面角为 90.66°,∠HSS 为 98.67°。S—S 键长为 2.073 2 Å,S—H 键长为 1.347 5 Å。HSSH 分子有六个振动模,振动频率分别为 438.994 1 cm⁻¹、499.892 1 cm⁻¹、891.974 7 cm⁻¹、894.125 6 cm⁻¹、2 624.064 7 cm⁻¹和 2 626.383 0 cm⁻¹。表1中也列出了已有的计算研究结果^[18,19]和实验研究结果^[7,12]。文献[18]采用密度泛函理论(DFT)在 6-311 + g(3d,2p)水平上研究了 HSSH 的基态。文献[19]采用量子化学中的二阶微扰(MP2)方法,在 6-311 + g(3df,2p)水平研究了 HSSH 的构型。可以看到我们的计算结果与现有研究结果比较一致,表明我们所选用的方法计算结果可靠。通过分子转动常数 A、B 和 C 计算 Ray 不对称参数 $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) = -1$,表明过硫化氢分子为长对称陀螺分子。此外我们还计算了 HSSH 分子基态总能量和零点动能,结果见表2,与已有计算结果一致。

表 1 HSSH 分子基态几何常数、光谱常数
Table 1 Geometric parameters and spectroscopic constants of the ground state HSSH

参数	本文的工作	DFT ^[18]	MP2 ^[19]	实验 ^[7,12]
二面角/(°)	90.66 17	90.1	90.9	90.6
∠HSS/(°)	98.673 9	98.09	97.8	97.88
S—H 键长/Å	1.347 5	1.329	1.338	1.342 1
S—S 键长/Å	2.073 2	2.055	2.063	2.056 4
转动常数/ cm ⁻¹	A 4.897 B 0.229 C 0.229			4.898 661 90(25) 0.232 508 514(33) 0.232 417 077(33)
振动频率/ cm ⁻¹	438.994 1 499.892 1 891.974 7 894.125 6 2 624.064 7 2 626.383 0	437.1 499.9 891.3 891.7 2 626.4 2 628.4		417.476799(3) 515.922 30(11) 882 883 2 555.778(18) 2 558.631 662(89)

2.2 HSSH⁺的计算结果与分析

计算 HSSH⁺基态和激发态得到的几何参数、转

表 2 HSSH 基态总能量、零点振动能
Table 2 Total energies and zero point vibrational energies of the ground state HSSH

计算方法	总能量/(kJ·mol ⁻¹)	零点振动能/(kJ·mol ⁻¹)
本文的工作	-2 094 191.1	47.70
DFT ^[19]	-2 094 237.9	47.70
MP2 ^[20]	-2 091 459.20	49.08

动常数、振动频率和电子态结构见表3。可以看到,与 HSSH 分子几何构型完全不同,HSSH⁺是平面分子,而且顺式结构(二面角为 0°,离子具有 C_{2v}对称性)和反式结构(二面角为 180°,离子具有 C_{2h}对称性)都是稳定结构,它们的电子基态能量相差 0.129 eV。计算还得到了顺式 HSSH⁺基态电子排布:(core) 5a₁²5b₂²6a₁²7a₁²6b₂²2a₁¹。两个激发态 $\tilde{A}^2B_1$ 和 $\tilde{B}^2B_2$ 分别对应价电子跃迁 2b₁→2a₂ 和 2a₂→7b₂,二者能量比较接近(能量差为 0.73 eV),相对于电子基态平衡构型 S—S 键长变化最大,转动常数减小。计算也得到了反式 HSSH⁺基态和一个电子激发态的结果。反式 HSSH⁺基态电子排布为 (core) 5a_g²5b_u²6b_u²6a_g²2a_u²7a_g²2b_g¹,激发态²A_g对应价电子 7a_g→2b_g的跃迁。与顺式结构结果相似,反式结构 HSSH⁺基态到激发态跃迁时 S—S 键长明显增加,而∠HSS 键角减小。从转动常数可以计算出 HSSH⁺顺式异构体基态的 Ray 不对称参数为 -0.995 623,反式异构体的 Ray 不对称参数为 -0.995 575,小于基态 HSSH 相应的数值,说明 HSSH⁺也是长对称陀螺分子。从表中还可以看到,我们计算的顺式或反式基态 HSSH⁺ S—S 键伸缩振动频率分别为 573 cm⁻¹和 586 cm⁻¹与光电子能谱结果(480 ± 30) cm⁻¹相比偏大,与文献[22]的计算研究结果接近。图1给出了这两种异构体的平衡几何构型。计算 HSSH⁺得到的总能量和零点动能见表4。

3 结论

本工作采用密度泛函理论(DFT),在 B3LYP/6-311 + +g(3df,3pd)水平对过硫化氢分子基态和过硫化氢离子基态及激发态进行了计算研究,计算得到了平衡结构的几何参数、光谱常数和电子态结构。其中激发态 HSSH⁺平衡结构的几何参数、光谱常数和电子态结构为我们首次获得。HSSH 基态和 HSSH⁺基态的研究结果与已有实验和理论结果一致。

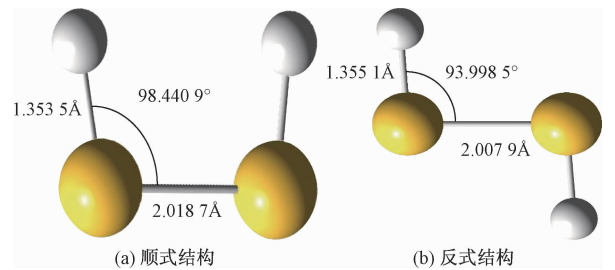


图 1 HSSH⁺优化平衡几何构型

Fig. 1 The optimized geometric structures of HSSH⁺

表 3 HSSH⁺ 几何常数、光谱常数、电子能量和电子排布

Table 3 Geometric parameters, spectroscopic constants, electronic energies and electron configuration of HSSH ⁺							
		本文				文献[22]	
二面角/(°)		0		180		0	180
电子态	$\tilde{X}^2A_2$	$\tilde{A}^2B_1$	$\tilde{B}^2B_2$	$\tilde{X}^2B_g$	2A_g	$\tilde{X}^2A_2$	$\tilde{X}^2B_g$
电子排布	(core)	(core)	(core)	(core)	(core)	(core)	(core)
	$5a_1^25b_2^2$	$5a_1^25b_2^2$	$5a_1^25b_2^2$	$5a_g^25b_u^2$	$5a_g^25b_u^2$	$5a_1^25b_2^2$	$5a_g^25b_u^2$
	$6a_1^27a_1^2$	$6a_1^27a_1^2$	$6a_1^27a_1^2$	$6b_u^26a_g^2$	$6b_u^26a_g^2$	$6a_1^27a_1^2$	$6b_u^26a_g^2$
	$6b_2^22b_1^2$	$6b_2^22b_1^2$	$6b_2^22b_1^2$	$2a_u^27a_g^2$	$2a_u^27a_g^2$	$6b_2^22b_1^2$	$2a_u^27a_g^2$
	$2a_2^1$	$2a_2^2$	$2a_2^07b_2^1$	$2b_g^1$	$2b_g^2$	$2a_2^1$	$2b_g^1$
S—H 键长/Å	1.353 5	1.354	1.353 7	1.355 1	1.354 7	1.350 029	1.354 025
S—S 键长/Å	2.018 7	2.347	2.438 1	2.007 9	2.334 1	2.002 122	1.994 478
∠HSS/(°)	98.440 9	95.282 3	92.620 5	93.998 5	91.950 2	98.512	93.881
转动常数/cm ⁻¹	A	4.813 2	4.745 7	4.717 7	4.759 6	4.724 4	4.771 3
	B	0.247 6	0.184 3	0.171 4	0.251 5	0.186 9	0.255 43
	C	0.235 5	0.177 4	0.165 4	0.238 9	0.179 8	0.242 23
振动频率/cm ⁻¹		384.72	379.69	317.48	507.98	383.35	396.5(0)
		573.06	691.38	423.83	586.08	710.39	600.6(1)
		842.87	733.64	502.43	789.01	711.22	858.8(24)
		937.12	851.21	573.84	1 052.66	919.82	944.0(521)
		2 615.87	2 625.75	2 628.81	2 610.69	2 624.84	2 643.1(7)
		2 636.41	2 637.64	2 642.26	2 615.63	2 625.8	2 661.0(40)
电子能量/eV	0.129	2.60	3.33	0	2.53	0.123	0

表 4 HSSH⁺ 总能量和零点振动能

Table 4 Total energies and zero point vibrational energies of HSSH ⁺			
二面角/ (°)	电子态	电子态总能量/ (kJ·mol ⁻¹)	零点振动能/ (kJ·mol ⁻¹)
0	$\tilde{X}^2A_2$	-2 093 317.3	47.79
	$\tilde{A}^2B_1$	2 093 082.7	43.23
	$\tilde{B}^2B_2$	-2 093 013.7	42.40
180	$\tilde{X}^2B_g$	2 093 329.8	47.82
	2A_g	-2 093 088.9	43.45

参 考 文 献

1 Ernesto C, Matías N M, Alvarez B. Biological chemistry of hydrogen sulfide and persulfides. Archives of Biochemistry and Biophysics, 2017; 617: 9—25

2 Cheng B M, Huang W C. Photoionization efficiency spectrum and ionization energy of HSSH produced from gaseous self-reaction of HS radicals. Journal of Physical Chemistry, 1996; 100 (24) : 10210—10214

3 Fuente A, Goicoechea J R, Pety J, *et al.* First detection of interstellar S₂H. Astrophysics Journal Letter, 2017; 851(2) : 49—55

4 Wilson M K, Badger R M. The infrared spectrum and molecular configuration of hydrogen persulfide. Journal of Chemical Physics, 1949; 17(12) : 1232—1236

5 Winnewisser G, Winnewisser M, Gordy W. Millimeter wave rotational spectrum of HSSH and DSSD I Q branches. Journal of Chemical Physics, 1968; 49(8) : 3465—3478

6 Winnewisser G, Helminger P. Millimeter wave rotational spectrum of HSSH and DSSD IV P Q and R branches of HSSH. Journal of Chemical Physics, 1972; 56(6) : 2967—2979

7 Plummer G M, Winnewisser G, Winnewisser M, *et al.* HSSH revisited; the high resolution Fourier transform spectrum of the ground state between 30 and 90 cm⁻¹. Journal of Molecular Spectroscopy, 1987; 126(2) : 2552—2569

8 Urban S, Herbst E, Mittler P, *et al.* The high resolution rotational and torsional spectra of HSSH. Journal of Molecular Spectroscopy, 1989; 137(2) : 327—353

9 Behrend J, Mittler P, Winnewisser G, *et al.* Complete rotational analysis of the ground state of HSSH. Journal of Molecular Spectroscopy, 1990; 141(2) : 265—280

10 Mittler P, Winnewisser G, Yamada K M T, *et al.* New measurements on the frequency doubling in the first excited S—S stretching state of HSSH. Journal of Molecular Spectroscopy, 1990; 140(2) : 259—268

11 Liedtke M, Schieder R, Amada K M T, *et al.* The rQ₃ branch of HSSH at 980 GHz: anomalous K-doubling of the K_a = 3 Levels. Journal of Molecular Spectroscopy, 1993; 161(1) : 317—321

12 Mittler P, Amada K M T, Winnewisser G, *et al.* High resolution FTIR spectrum of HSSH in the SH stretching region: the ν₃ band. Journal of Molecular Spectroscopy, 1994; 164(2) : 390—394

13 Fehér F, Münzner H, Schwefels B C. Ultraviolett absorptions spek-tren kettenförmiger schwefelverbindungen. Chemische Berichte, 1963; 96(4) : 1131—1149

14 Hua T K, Cencek W. Ab initio CI study of the optical rotatory strengths of HSSH. Chemical Physics Letters, 1991; 182 (5) : 519—523

15 Cayere P M, Gelize M, Dargelos A. Ab initio calculations of electronic spectra of H₂S and H₂S₂. Chemical Physics, 1997; 214(1) : 81—89

16 Rauk A. Chiroptical properties of disulfides; ab initio studies of di-hydrogen disulfide and dimethyl disulfide. Journal of the American

- Chemical Society, 1984; 106(22): 6517—6524
- 17 Isoniemi E, Khriachtchev L, Pettersson M, *et al.* Infrared spectroscopy and 266 nm photolysis of H_2S_2 in solid Ar. *Chemical Physics Letters*, 1999; 311(1—2): 47—54
 - 18 陈文凯, 杨迎春, 章永凡, 等. H_2S_2 的构型及其异构化反应的密度泛函理论研究. *化学物理学报*, 2004; 17(4): 421—425
Chen Wenkai, Yang Yingchun, Zhang Yongfan, *et al.* A theoretical study on the structures and isomerization of H_2S_2 . *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2004; 17(4): 421—425
 - 19 钮应喜, 殷春浩, 魏雪松, 等. H_2S_2 的构型及其异构化的量子化学研究. *原子与分子物理学报*, 2008; 25(1): 74—78
Niu Yingxi, Yin Chunhao, Wei Xuesong, *et al.* Quantum chemical study on the structures and isomerization of H_2S_2 . *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2008; 25(1): 74—78
 - 20 Solouki B, Bock H. Ionization energies of disulfur dihalides and isomerization surfaces XSSX (SSX_2). *Inorganic Chemistry*, 1977; 16(3): 665—669
 - 21 Frost D C, Lee S T, McDowell C A, *et al.* A versatile, fast pumping ultraviolet photoelectron spectrometer for the study of transient and unstable species. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1977; 12(1): 95—109
 - 22 Fortenberry R C, Francisco J S. A possible progenitor of the interstellar sulfide bond: rovibrational characterization of the hydrogen disulfide cation HSSH^+ . *The Astrophysical Journal*, 2018; 856(1): 30
 - 23 刘存海, 张 勇, 江炎兰, 等. 三聚氰胺的密度泛函理论研究. *科学技术与工程*, 2012; 12(34): 9140—9143
Liu Cunhai, Zhang Yong, Jiang Yanlan, *et al.* Study on characters of melamine by density functional theory. *Science Technolgy and Engineering*, 2012; 12(34): 9140—9143
 - 24 孙 凯, 樊志琴, 刘秀英. 氢分子吸附碳纳米管场发射性质的密度泛函理论研究. *科学技术与工程*, 2011; 11(25): 6006—6009
Sun Kai, Fan Zhiqin, Liu Xiuying. Density functional theory study of Influence of hydrogen absorption on the field emission properties of carbon nanotubes. *Science Technology and Engineering*, 2011; 11(25): 6006—6009
 - 25 Foresman J B, Frisch A. Exploring chemistry with electronic structure method. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1996: 64

Theoretical Studies on Low-lying states of Hydrogen Persulfide Molecule and the Corresponding Cation

XIANG Qian-lan¹, YANG Jie²

(Ion Beam and Optical Physics Joint Laboratory of Xianyang Normal University and Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Science¹, Xianyang 712000, China; Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

[Abstract] In order to enrich the information of the electronic ground states and excited states of hydrogen persulfide molecule HSSH and hydrogen persulfide monovalent cation HSSH^+ the B3LYP calculation of density functional theory with the 6-311 + g(3df,3pd) basis set level was used to investigate them. The equilibrium configurations, spectroscopic constants, total energies and zero point vibration energies of HSSH in the ground state and HSSH^+ in the ground state and excited states are obtained. The calculation show that HSSH is a long symmetric gyroscope molecule with C_2 symmetry and the dihedral angle is 90.66° , whereas HSSH^+ has two stable isomers, cis- HSSH^+ (the dihedral angle 0°) and trans- HSSH^+ (the dihedral angle 180°). The electron energy of the trans- HSSH^+ isomer is 0.129 eV lower than that of the cis- HSSH^+ isomer. In addition, the ground-state and excited state electronic structures of HSSH^+ have also been calculated.

[Key words] hydrogen persulfide molecule hydrogen persulfide cation density functional theory
electronic excited state