等电子系列 XO_3^- 及 BF_3 的定量价键阐述*

莫亦荣 张乾二

(厦门大学化学系, 物理化学研究所, 厦门 361005)

关键词: 价键理论, 键表酉群方法, 等电子系列, 共振结构

等电子系的理论和实验研究, 可以揭示体系内部电子运动与其外在宏观性质之间的关系. 由于等电子体 BO_3^{3-} 、 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 均可稳定存在, 可以推测该系列的下一个物种 OO_3 也会短暂存在, 尽管实验仅发现 O_4 以 O_2 双聚体, 即 van der Waals 分子 $(\text{O}_2)_2$ 形式存在. 最近 Roeggen 等^[1] 和 Hotakka 等^[2] 同时对 OO_3 (D_{3h} 点群) 进行了理论上的研究. 前者采用 EXGEM 方法和 $(9s5p1d)/[6s4p1d]$ 基组进行计算, 表明 OO_3 是一亚稳结构, 且 $R_{\text{O}-\text{O}}=1.330\text{\AA}$; 后者对 BO_3^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 及 OO_3 系列进行了对比研究, 发现采用 6-31G* 基组作 HF 计算得到的键长和振动频率的变化趋势与 STO-3G 基结果一致, 并用 CASSCF 方法和 $(13s8p2d)/[6s4p2d]$ 优化了 OO_3 键长, 得到 $1.32\text{\AA}$.

在经典价键理论中, NO_3^- 、 CO_3^{2-} 等均用以下三个共振结构来描述

本文采用键表酉群方法^[3,4] 对等电子系列 XO_3^- ($\text{X}=\text{B}^{2-}$ 、 C^- 、 N 和 O^+) 及 BF_3 进行了定量价键计算, 旨在从共振论角度讨论上述体系的结构和性质之间的关系.

1 理论方法

在键表酉群方法中, 体系的波函数 Ψ 可表示为正则键表 $\Phi(i)$ 的线性组合

$$\Psi = \sum_{i=1}^M C_i \Psi(i) \quad (1)$$

其中, 每个正则键表对应于一个共振结构, 而每个共振结构对体系波函数的结构贡献可定义为

$$T_i = \sum_{j=1}^M C_i C_j S_{ij} \quad (2)$$

上式中, S_{ij} 为键表 $\Phi(i)$ 与 $\Phi(j)$ 之间的重叠积分. 原子轨道 q 上的电荷集居数和 p 、 q 间的键级则分别定义为

$$P_q = \sum_{i=1}^M T_i m_q(i) \quad (3)$$

$$B_{pq} = \sum_{i=1}^M T_i m_{pq}(i) \quad (4)$$

其中, $m_q(i)$ 对应于键表 $\Phi(i)$ 中原子轨道 q 出现的次数, 若 $\Phi(i)$ 中轨道 p 、 q 处于同一行, 则 $m_{pq}(i) = 1$, 否则为 0.

对共轭体系, 我们采用 σ - π 分离近似, 即将 σ 电子固定在 HF 分子轨道上, 只对 π 电子和轨道进行价键计算^[5]. 计算采用标准 STO-6G 基组, 对 XO_3^- 及 BF_3 体系, 由于 π 空间有六个电子四个轨道, 故 $S=0$ 时有 10 个正则结构 (见图 1, 括号内数字代表等价结构数). X-O 键长取值为 BO_3^{3-} , 1.36 Å (硼酸固体数值)^[6]; CO_3^{2-} , 1.27 Å^[6]; NO_3^- , 1.218 Å^[7]; OO_3 , 1.330 Å^[1]. 对 BF_3 (此时图中 X 和 O 分别为 B⁺ 和 F 取代), 其键长取优化值 1.329 Å^[8]. 实际运算中原子轨道积分及 HFSCF 部分的计算采用 Gaussian-80 程序, 全部计算在 MS340 计算机上完成.

图 1 XO_3^- 的正则共振结构

Fig.1 Canonical resonance structures of XO_3^-

表 1 各共振结构在基态波函数的展开系数、结构贡献及能量 (a.u.)

Table 1 Coefficient (C_i), structural weight (T_i) and energy (E_i , a.u.) for individual structure in the ground-states

Structure		I	II	III	IV
BO_3^{3-}	C_i	-0.1348	0.3311	0.0246	0.4550
	T_i	0.0393	0.1800	0.0034	0.3316
	$-E_i$	246.21652	246.48328	245.55379	246.54154
CO_3^{2-}	C_i	-0.1908	0.3434	0.0365	0.3254
	T_i	0.0680	0.1912	0.0058	0.2050
	$-E_i$	260.25076	260.4161	259.60145	260.31747
NO_3^-	C_i	-0.2825	0.3275	0.0514	0.1878
	T_i	0.1214	0.1734	0.0084	0.0904
	$-E_i$	277.25698	277.24959	276.61626	276.92188
OO_3	C_i	-0.4063	0.2990	0.0438	0.0945
	T_i	0.1950	0.1260	0.0043	0.0242
	$-E_i$	297.72840	297.57176	297.06888	297.00673
BF_3	C_i	-0.0788	0.2932	0.0124	0.6306
	T_i	0.0156	0.1420	0.0012	0.5235
	$-E_i$	320.84809	31.26263	320.07528	321.49518

2 计算结果与讨论

表 1 列出了共振结构函数在基态波函数中的展开系数、结构贡献及能量。

从计算结果看,经典价键理论对 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 等的描述不太合理。在 NO_3^- 中,双自由基的作用相当大,其结构贡献占了 36.4%,而三个共振结构 (II) 总共只占 52.0%。这说明 NO_3^- 的结构要用六个共振结构才能较好地描述,双自由基的贡献也表明了 NO_3^- 较强氧化性的来源。 CO_3^{2-} 中双自由基作用比 NO_3^- 小得多,但其结构 (IV) 的贡献相当大,表明负电荷主要集中在氧上。由于双自由基活性很高,我们相信其结构贡献大小可能与体系的氧化性或反应活性有直接关系,我们对 O_3 、 SO_2 和 NO_2 的价键计算分析^[9]也表明了这一点。如 NO_2 与 NO_3^- 中双自由基结构贡献各为 0.2557 和 0.1214。实验亦发现两者的标准电极电位分别是 1.00 及 0.80V。当然,这种对应关系并不准确,因为后者反映溶液中的行为。这一等电子系列的计算结果表明, OO_3 显然活性极高,以致至今未在实验上发现过这一物种。其次, NO_3^- 的氧化性也比其它体系强得多,而 BF_3 是很稳定的分子。

π 空间 X-O 键的价键键级计算发现,键级最大的是 CO_3^{2-} ,其次为 BO_3^{3-} 和 NO_3^- , OO_3 中 π 键最弱。 BF_3 中,电子由 F 移向缺电子的 B,这一迁移可定量地计算。 π 价键集居分析表明,B 得到了 0.5271 个 π 电子 (HF 集居分析为 0.4846)。

参 考 文 献

- 1 Roeggen I, Nilssen E W. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 157:409
- 2 Hotakka M, Pyykko P. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 157:415
- 3 Zhang Q, Li X. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **1989**, 198:413
- 4 李湘柱, 张乾二. *中国科学 B 辑*, **1989**, 9:913
- 5 莫亦荣, 吴 玮, 李加波, 张乾二. *科学通报*, **1992**, 37:996
- 6 Wells A F. *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Oxford: Clarendon Press, 1984
- 7 J. J. 拉戈斯基, 现代无机化学, 孟祥胜等译, 北京: 高等教育出版社, 1983, p.437
- 8 Hirota F, Miyata K, Shibata S. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **1989**, 201:99
- 9 Wu W, Mo Y, Zhang Q. *Chin. J. Chem.*, **1993**, 11:490

Quantitative Valence Bond Studies of the Isoelectronic Series XO_3^- and BF_3

Mo Yirong Zhang Qianer

(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Bonded tableau unitary group approach (BTUGA) is applied to the isoelectronic series XO_3^- ($\text{X}=\text{B}^{2-}, \text{C}^-, \text{N}$ and O^+) and BF_3 in the *ab initio* level. The relationship between structures and properties is analyzed. Results show that classical valence bond theory presented unsatisfactory descriptions on these systems and the diradical structures hold an important position in the ground state wavefunctions of the above systems. The structural weight of the diradical resonance structure in a system obviously correlates with the oxidizing power of the system.

Keywords: Valence bond, BTUGA, Isoelectronic series, Resonance structure