

卤代甲烷的赝势从头算研究

I. CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的化学键和电离势

耿志远* 王永成 韦统师

(西北师范大学化学系, 兰州, 730070)

我们使用相对论赝势从头计算方法系统地研究了 CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系列分子的电子结构及其变化规律, 并根据 Koopmans 定理指定了光电子能谱.

关键词: 卤代甲烷, 相对论赝势, 电离势, 从头算.

有关卤代甲烷的光电子能谱研究早有报道^[1~3]. 但理论研究除氟代甲烷有从头算研究外^[1,2], 其余仅停留在半经验的水平上. 我们应用相对论赝势从头计算方法对 CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系列分子进行了比较系统的研究, 讨论了电子结构变化规律及电离势.

方 法

相对论赝势从头计算方法用赝势代替原子实, 对价电子作精确计算, 其计算结果达到了与全从头算完全相同的精度^[4].

本文计算采用 Hay 等^[5]优化的基组, Cl, Br, I 使用收缩基组[2s, 2p]. C, H, F 使用 Dunning 基组^[6]. 结构参数取自实验数据^[7]. 计算程序为 PS-HONDO, 全部计算在太极-2230 计算机上完成.

结 果 和 讨 论

CH_3X 的电子结构 CH_3X 分子属于 C_{3v} 点群, 卤素原子在主轴 Z 上. 用相对论赝势从头算得出基态 CH_3X 分子的价电子组态为

$$(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1e)^4 (3a_1)^2 (2e)^4$$

对 CH_3F , 使用 6-31 G 基组的全电子从头算均得出上述能级次序. 限于篇幅, 下面以 CH_3Cl 为例说明其分子轨道特征 (各原子轨道在分子轨道中所占分数). 如表 1 所示, 图 1 为分子轨道图.

$1a_1$ 描述的是 C、Cl 间 σ 成键轨道, 主要由 C 的 2s, Cl 的 3s 轨道参加, 并有 10% 的 Cl 的 $2p_z$ 轨道. 此分子轨道没有 H 参加.

$2a_1$ 描述的是 C、Cl 间的弱反键和 C、H 间的成键轨道, 由 C 的 2s, Cl 的 3s、 $3p_z$ 及

H 的 1s 轨道构成.

1e 是一个 π 成键轨道, 主要由 C 的 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 Cl 的 $3p_x$ 、 $3p_y$ 以及与之对称性匹配的 H 的 1s 群轨道组成, 是一个离域轨道.

$3a_1$ 轨道在 C、Cl 间是弱成键, 在 C、H 间是成键轨道, 主要由 C 的 $2s$ 、 $2p_z$ 和 Cl 的 $3s$ 、 $3p_z$ 及 H 的 1s 轨道组成.

表 1 CH_3Cl 的分子轨道特征

分子轨道	原 子 轨 道						
	C			Cl			H
	2s	$2p_x/2p_y$	$2p_z$	3s	$3p_x/3p_y$	$3p_z$	1s
$1a_1$	0.20			0.70		0.10	
$2a_1$	0.48			0.27		0.12	0.13
1e		0.43			0.21		0.36
$3a_1$	0.10		0.23	0.13		0.48	0.06
2e		0.17			0.67		0.16

2e 为 C、Cl 间的弱 π 反键轨道, C、H 间是成键轨道, 是一个离域轨道, 主要由 C 的 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 Cl 的 $3p_x$ 、 $3p_y$ 及与之对称性匹配的 H 1s 群轨道组成.

从 CH_3F 到 CH_3I , 随着卤素原子序数增加, 半径增大, 电负性减小, 成键图像呈规律

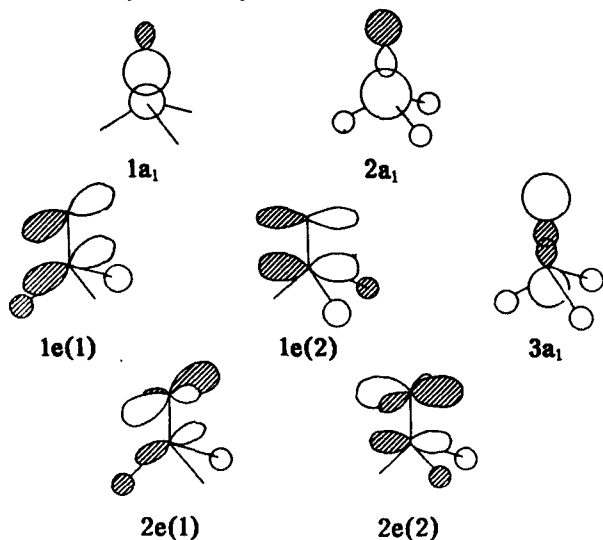


图 1 CH_3Cl 分子轨道图

本上描述的是 C、H 成键.

在 $3a_1$ 轨道中, 主要描述 C 和 X 间的 σ 成键, 主要由 C 的 p_z 和 X 的 p_z 组成, 卤素的 s 轨道在此分子轨道中起反键作用, 成分基本不变, 但 C 的 p_z 成分从 25% 增加到 37%, 成键作用有所增强.

2e 是一个离域的 π 轨道, C 和 X 间是反键的, C 和 H 间是成键的. 从 CH_3F 到 CH_3I , C 的 p_x/p_y 成分依次减小 (26%~6%), X 的 p_x/p_y 成分逐渐增加 (42%~83%). H 的 1s 成分也依次减小 (32%~12%). 因此, 对 CH_3I 基本上是定域在 I 上的 p_x 、 p_y 轨道.

性变化. $1a_1$ 轨道对 CH_3F 是弱成键 (F 的 2s 成分占 76%), 从 CH_3F 到 CH_3I , C_s 成分逐渐增大, X_s 成分逐渐减小, 成键性加强. 在 CH_3I 中 C_s 成分占 59%, I_s 成分占 41%, 为强成键的 σ 轨道.

$2a_1$ 的趋势与 $1a_1$ 相反, C 和 X 间是反键, 且随 F 到 I, 反键增强; C 和 H 间是成键, 在四个系列分子中, H_{1s} 的成分基本不变, 为 13% 左右.

在 1e 中, 系列分子从 F 到 I, C 的 p_x/p_y 成分基本不变, 而 X 的 p_x/p_y 成分逐渐变小 (45%~8%), C 和 X 间的 π 键由强逐渐变弱; 对 CH_3I 基

从以上分析可以看出, 在 CH_3X 分子中, C 和 X 间的键是三重键, 即一个 σ 键, 两个 π 键, 但这两个 π 键都是三电子键, 因此, C 和 X 间的键级为 2. 随着卤素原子序数的增加, C、X 间的 σ 作用增强, π 键作用减弱.

CH_3X 的电离势 表 2 中列出了 CH_3X 系列分子的实验及包括本文计算的各种计算结果.

CH_3F 的光电子能谱出现特殊现象, $3a_1$ 和 $1e$ 两个谱带基本重叠, 无法分辨^[1]. 由于谱峰基本精细结构不明显, 谱峰强度与轨道简并度成正比的规则不再适用. 另外, 还有 Jahn-Teller 效应的影响, 使得 3 与 4 两个谱带无法归属.

表 2 CH_3X 的计算和实验电离势 (eV)

分 子	实验值 ^[1,3]	CNDO / 2 ^[2]	SCF- X_α -SW ^[9]	本 文	
				计算值	校正值
CH_3F	12.74 2e	17.57	12.78	14.13 2e	13.00
	16.22 1e	21.28	16.11	17.83 $3a_1$	16.40
	17.10 $3a_1$	24.12	17.00	18.63 1e	17.14
	22.70 $2a_1$	32.16	22.16	24.52 $2a_1$	22.56
		47.10	35.81	42.38 $1a_1$	38.99
CH_3Cl	11.31 } 2e	14.31	11.36	12.64 2e	11.53
	11.32 }				
	14.42 $3a_1$	16.18	13.91	15.71 $3a_1$	14.45
	15.40 1e	19.48	14.96	16.97 1e	15.62
	21.50 $2a_1$	25.40	20.71	23.60 $2a_1$	21.71
CH_3Br			25.53	30.31 $1a_1$	27.89
	10.54 } 2e		10.73	10.81 2e	9.95
	10.86 }				
	13.49 $3a_1$		12.75	13.62 $3a_1$	12.53
	15.08 1e		14.62	17.24 1e	15.70
CH_3I	19.90 $2a_1$		20.22	23.53 $2a_1$	21.65
			23.83	28.40 $1a_1$	26.13
	9.54 } 2e		9.87	9.98 2e	9.18
	10.16 }				
	12.50 $3a_1$		11.78	13.20 $3a_1$	12.14
CH_3I	14.80 1e		14.75	16.45 1e	15.14
	19.60 $2a_1$		18.48	22.48 $2a_1$	20.68
			22.13	27.44 $1a_1$	25.24

我们用相对论赝势从头算, 得到了 Koopmans 定理近似下的 CH_3X 电离势值. 由于 Koopmans 近似电离势产生正误差, Robin 等^[8]比较了一系列分子的光电子能谱和 Koopmans 近似电离势指出, 计算值比实验值高约 8%. 经 Robin 经验因子校正后的计算值和实验值符合得很好(但从表 2 看出它对重元素不适用). 根据计算, 在 CH_3F 中 $3a_1 < 1e$. 从图 1 和前面的分析可见, CH_3F 中的 1e 轨道在 C 和 F 间是强的 π 成键轨道, 而 $3a_1$ 是 C 和 F 间弱的 σ 轨道, 从成键性质看 1e 轨道的电离势应高于 $3a_1$ 轨道.

中国科学院大连化学物理研究所徐荫成教授提供了计算程序, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] Brundle, C.; Robin, M. B., *J. Chem Phys.*, **1970**, 53, 2196.
- [2] Banna, M. S.; Mills, B. E.; Davis, D. W.; Shirley, D. A., *J. Chem. Phys.*, **1974**, 61, 4780.
- [3] Turner, D. W., "*Molecular Photoelectron Spectroscopy*", Wiley-Interscience, New York, **1970**.
- [4] Krass, M.; Stevens, W. J., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1984**, 35, 357.
- [5] Hay, P. J.; Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270.
- [6] Dunning, T. H.; Hay, P. J., "*Methods of Electronic Structure Theory*", New York, Plenum, **1971**, p. 1.
- [7] Sutton L. E., (Ed.), "*Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*", Special Publication No. 11 The Chemical Society, London, **1958**, p. 61.
- [8] Basch, H.; Robin, M. B.; Kuebler, N. A., *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 52.
- [9] 李俊清, 祝继康, 李 笃, 潘毓刚, 科学通报, **1983**, 28, 348.

Pseudopotential *ab initio* Study on Methyl Halides

Geng, Zhi-Yuan* Wang, Yong-Cheng Wei, Tong-Shi

(Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou, 730070)

Abstract

The relativistic effective core potential *ab initio* was used on CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). It is found that the σ -bonding increases and π -bonding decreases by degrees between the C and X from CH_3F to CH_3I . The photoelectron spectra of CH_3X were assigned.