

## 用分子片轨道逐步剔除法研究电子离域

丁涪江<sup>\*</sup>

(四川师范大学化学系 成都 610066)

**摘要** 估计分子中不同类型的电子离域作用(如  $p-\sigma$  和  $p-\pi^*$ )的相对强弱对理解分子中化学键的本质有关键的作用. 剔除某一分子片轨道(如  $\sigma$  或  $\pi^*$ )后分子体系能量的改变可用来计算电子离域到该轨道的离域能. 由于轨道之间的相互作用, 使离域能的计算与轨道剔除的次序有关. 为克服这种不确定性, 可以逐步轮流增加某一对特定轨道( $\sigma$  和  $\pi^*$ )的库仑积分, 以使这对轨道在分子波函数中的比重逐步减少, 即将这对轨道轮流逐步剔除. 这样可将轨道间的相互影响减小以至消除, 从而得到各轨道的精确的离域能. 以  $H_3PO$  中  $P-O$  键为例说明了轨道逐步剔除方法的应用.

**关键词** 化学键, 从头算, 离域能, 分子片轨道

## A Theoretical Study of Electronic Delocalization with Progressive Orbital Deletion Procedure

DING, FuJiang

(Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

**Abstract** It is very useful for understanding the chemical bonds in molecules to evaluate the electronic delocalization energy between different orbitals (for example,  $p-\sigma$  and  $p-\pi^*$ ). The electronic delocalization energy could be obtained by performing HF-SCF calculations with and without some designated orbitals. Because of the interaction of orbitals the calculated delocalization energy is different if the order in which the orbitals are deleted is different. A progressive orbital deletion procedure is proposed to overcome this difficulty. The dominant characteristic of the procedure is that the Coulomb integral of a chosen orbital is shifted progressively by a one-electron operator. While the Coulomb integral increases step by step, the relevant orbital is deleted from the molecular wavefunction step by step. In this way, the interaction between orbitals is decreased and the accurate delocalization energy can be obtained. The molecule of  $H_3PO$  is discussed as an example.

**Key words** chemical bond, *ab initio* calculation, delocalization energy, fragment orbital

分子轨道从头算方法已成为量子化学的主流, 现在可以很容易地对中等大小的分子进行精确的计算. 但量子化学的主要目的不应该是数字, 而是对化学概念的理解. 所以对化学概念进行定量的检验和阐述一直是深受关注的课题. 其中分子片的各类轨道相互作用对分子性能的影响就是一个热门的领

域<sup>[1]</sup>. 分子中电子的离域作用使分子趋于稳定<sup>[2,3]</sup>, 精确计算离域能并将之分配给各个轨道, 对理解分子中的化学键有重要的作用.  $p-\sigma$  或  $p-\pi^*$  离域等概念已广泛使用于化学文献中<sup>[4]</sup>, 但是对离域能的准确定义和精确计算仍然是有待解决的问题.

<sup>\*</sup> E-mail: fjdjng@mail.sc.cninfo.net

Received July 20, 2001; revised October 10, 2001; accepted December 16, 2001.

对分子中分子片之间的相互作用能量的分解, Murrell 等<sup>[5]</sup>和 Fukui 等<sup>[6]</sup>将分子 AB 的基态波函数写成分子片 A 和 B 各种电子组态的线性组合

$$\psi_{AB}^0 = \sum_j C_j \psi_j$$

每一个组态  $\psi_j$  表示为分子片 A 和 B 的 Slater 行列式波函数的反对称化乘积, 系数  $C_j$  可用组态分析的方法准确求出<sup>[7,8]</sup>. 然后就可以把相互作用能量近似地表示为一些可赋予化学解释的项之和<sup>[9]</sup>. 由于 A 和 B 的分子片轨道不互相正交, 能量矩阵中出现大量的非对角矩阵元. 这些非对角矩阵元的意义不明确, 在能量分解时只能忽略. 所以这种能量的分解图式是不清晰的<sup>[6]</sup>.

Morokuma 等<sup>[10]</sup>从另一个角度对分子或分子片之间的相互作用能进行分解. 他们的方法的实质是在冻结某些轨道的同时对其它轨道进行变分计算, 所以必然过高估计各单项能量, 算出的各项能量之和不等于总的相互作用能. 它们之间的差被称为偶合项 MIX. 有时偶合项很大, 这就影响了能量分解的有效性.

我们曾建议一种分子间或分子片间相互作用的能量正交分解方法<sup>[11]</sup>, 可以显著减少 MIX 项. 但只能用于对称性不同的轨道之间的能量分解.

从另一个角度来考虑, 电子向某轨道的离域可用剔除该轨道后体系能量的升高来衡量. 依据这一思路, Bagus 等<sup>[12,13]</sup>提出限制空间轨道变分方法. 其基本思想是在变分时不使某个原子的空轨道进入占据的分子轨道, 但该方法一般只能用于对全部 d 或 f 轨道分量的剔除, 不能单独研究某一特定的轨道. 莫亦荣等<sup>[14]</sup>提出轨道去除方法, 但因为是建立在价键理论上, 所以对较大体系的计算产生困难.

以上轨道剔除方法的共同特点是只能一次就完全剔除某一轨道或某一组轨道, 此时会引起整个分子电子云的重新分布. 如果在此基础上再剔除另一轨道或另一组轨道, 则能量的升高会与开始就剔除这一个或这一组轨道有差别, 即计算轨道的离域能与剔除的次序有关, 也会产生类似于上面提到的 MIX 项, 于是使能量分析的图象变得不清晰.

在研究分子中某一特定的化学键时, 我们曾提出将整个分子以该化学键为界分成两个分子片, 对每个分子片考虑到分子环境分别进行计算, 得到分子片轨道 FOM (Fragment orbital in molecule)<sup>[15]</sup>. 本文作了改进, 即添加了分子环境对所研究的分子片的

交换相互作用, 使之更符合分子环境的实际情况. 分子片轨道是原子基函数的线性组合, 它们之间是线性变换的关系. 所以, 用分子片轨道为基不会影响整个分子的所有性质的计算结果.

本文在 FOM 的基础上提出一种逐步剔除某一特定轨道或轨道组的方法, 可以消除 MIX 项, 从而得到精确的电子离域能.

## 1 方法原理

以最简单的磷氧化物  $H_3PO$  为例, P—O 实测键长[三甲基磷氧化物  $(CH_3)_3PO$ ]为 148 pm<sup>[16]</sup>, 短于 P—O 单键键长 (164.1 pm). 这是由于氧原子的 p-电子反馈到  $PH_3$  的  $\pi^*$  轨道或磷的 d-轨道上而引起的. 要比较这两种作用的强弱, 需分别剔除  $\pi^*$  和 d-轨道来计算能量的差. 但由于 d-和  $\pi^*$  轨道存在相互作用, 计算的能量与剔除轨道的次序有关. 为解决这个问题, 我们不用简单剔除某一轨道的方法, 而用提高该轨道的能级的方法. 轨道的能级逐渐提高, 该轨道在分子波函数中的比重逐渐减少.

Koka<sup>[17]</sup>等曾在 Hamiltonian 算符中加入能级位移算符  $|k\rangle\langle k|$  来提高  $k$  轨道所在的空间的电子云的能量. 如果  $i$  轨道在  $k$  轨道所在的区域内有分布, 则  $i$  轨道的能级也提高了. 这点在我们这里不适用. 我们的目的只是提高某些特定轨道的能量, 而不影响其它轨道的能量. 于是我们在使用这个单电子算符时定义  $\langle i|k\rangle = \delta_{ik}$ , 这样算符  $|k\rangle\langle k|$  仅将  $k$  轨道的 Coulomb 积分提高  $B$ . 当  $B$  值由零逐渐增大时,  $k$  轨道在分子波函数中的比重就减少, 当  $B \rightarrow \infty$  时, 轨道就完全被剔除了.

当我们要比较 p- $\pi^*$  和 p-d 的离域能时, 可以逐步地依次提高  $\pi^*$  和 d-的轨道能量, 即逐步地从分子波函数中剔除  $\pi^*$  和 d-轨道, 这样可以减少并最后消除计算的离域能的不确定性, 使计算结果与剔除的先后次序无关, 得到精确的离域能数据.

## 2 计算结果和讨论

本文中通常意义上的分子优化计算用 Gaussian 98 程序<sup>[18]</sup>, 有关 FOM 的计算用自编的程序<sup>[15]</sup>. RHF/6-311G(d) 水平的计算,  $H_3PO$  共 53 个基函数, 优化的总能量  $E_T = -417.34662$  a. u.. 分子片  $PH_3$  有 35 个分子片轨道, 其中 9 个占据轨道, 26 个非占

据轨道. 严格意义上  $\text{PH}_3$  有三个成键  $\text{PH}$  轨道, 也有三个反键  $\text{PH}^*$  轨道. 如果使用极小基组 (例如  $\text{STO-3G}$ ), 在计算后只有三个空轨道  $3e, 6a_1$ , 在线性变换后这三个空轨道形成三个定域的  $^*$  轨道.  $6-311\text{G(d)}$  基组与极小基组相比, 只是增加了弥散函数和极化函数, 这些函数用来改善极小基组形成的轨道以更加适合真实情况. 表 1 列出了某些分子片轨道的能级和组成. 从 FOM 的组成可以容易地判断出三个  $^*$  轨道是  $3e, 6a_1$ , 而  $10a_1, 6e, 7e$  是变形后的  $d$  轨道. 由于对称性的限制, O 原子的  $p^-$  电子反馈到  $^*$  轨道只能是反馈到  $3e$  轨道, 反馈到  $d$  轨道只能是反馈到  $6e$  轨道.

表 1 某些 FOM 的能级和组成  
Table 1 Energies and coefficients of certain FMOs

FOM	3e	3e	6a <sub>1</sub>	10a <sub>1</sub>	6e	6e	7e	7e
能级 (a. u.)	0. 1514	0. 1514	0. 1606	0. 8444	0. 8845	0. 8845	1. 1849	1. 1849
1s(P)			- 0. 0173	0. 0138				
2s(P)			- 0. 0489	0. 0351				
3s(P)			0. 1054	- 0. 0410				
4s(P)			0. 2038	0. 3309				
5s(P)			- 0. 2746	1. 6072				
6s(P)			- 2. 0038	- 3. 2458				
2p <sub>x</sub> (P)	0. 0384				0. 0046		0. 0501	
2p <sub>y</sub> (P)		0. 0384				0. 0046		0. 0501
2p <sub>z</sub> (P)			0. 0081	- 0. 0134				
3p <sub>x</sub> (P)	0. 0636				0. 0125		0. 1141	
3p <sub>y</sub> (P)		0. 0636				0. 0125		0. 1141
3p <sub>z</sub> (P)			0. 0082	- 0. 0271				
4p <sub>x</sub> (P)	- 0. 0393				- 0. 0404		- 0. 3182	
4p <sub>y</sub> (P)		- 0. 0393				- 0. 0404		- 0. 3182
4p <sub>z</sub> (P)			0. 0207	0. 0791				
5p <sub>x</sub> (P)	- 0. 3575				0. 0109		- 0. 2024	
5p <sub>y</sub> (P)		- 0. 3575				0. 0109		- 0. 2024
5p <sub>z</sub> (P)			- 0. 1540	- 0. 1144				
6p <sub>x</sub> (P)	- 1. 550				- 0. 0640		0. 0968	
6p <sub>y</sub> (P)		- 1. 550				- 0. 0640		0. 0968
6p <sub>z</sub> (P)			- 0. 8760	- 0. 7420				
D <sub>z</sub> <sup>2</sup> (P)			- 0. 0452	0. 8170				
D <sub>x</sub> <sup>2</sup> - <sub>y</sub> <sup>2</sup> (P)		- 0. 0817				- 0. 6547		0. 8115
D <sub>xy</sub> (P)	- 0. 0817				- 0. 6547		0. 8115	
D <sub>xz</sub> (P)	0. 1211				- 0. 7553		- 0. 7134	
D <sub>yz</sub> (P)		0. 1211				- 0. 7553		- 0. 7134
1s[ H(1) ]		0. 0904	0. 0415	0. 0005		0. 0058		- 0. 0204
2s[ H(1) ]		0. 1595	- 0. 0145	0. 3413		0. 0701		1. 0624
3s[ H(1) ]		1. 4948	1. 1168	0. 7080		0. 0010		- 0. 7655
1s[ H(2) ]	- 0. 0783	- 0. 0452	0. 0415	0. 0005	- 0. 0050	- 0. 0029	0. 0177	0. 0102
2s[ H(2) ]	- 0. 1382	- 0. 0798	- 0. 0145	0. 3413	- 0. 0607	- 0. 0350	- 0. 9201	- 0. 5312
3s[ H(2) ]	- 1. 2946	- 0. 7474	1. 1168	0. 7080	- 0. 0009	- 0. 0005	0. 6630	0. 3828
1s[ H(3) ]	0. 0783	- 0. 0452	0. 0415	0. 0005	- 0. 0050	- 0. 0029	- 0. 0177	0. 0102
2s[ H(3) ]	0. 1386	- 0. 0798	- 0. 0145	0. 3413	- 0. 0607	- 0. 0350	0. 9201	- 0. 5312
3s[ H(3) ]	1. 2946	- 0. 7474	1. 1168	0. 7080	- 0. 0009	- 0. 0005	- 0. 6630	0. 3828

也可以广义地理解, 分子片  $\text{PH}_3$  中  $d$  轨道是 ( $10a_1, 6e, 7e$ ), 其余空轨道都是  $^*$  轨道. 这样计算的离域能就是 O 原子的所有占据轨道电子 (包括  $p^-$ ,  $p^-$ ,  $s$  电子) 反馈到  $\text{PH}_3$  分子片所有空轨道的离域能. 在以往的文献的计算中, 因不能区分具体的轨道, 一般都是这样理解的<sup>[3]</sup>. 我们能区分各自的离域

能,从而可以准确地分析  $\text{H}_3\text{PO}$  中  $\text{P}-\text{O}$  之间的化学键.

先只考虑 O 的  $p^-$  电子反馈到  $\text{PH}_3$  的  $3e(^*)$  和  $6e(d^-)$  轨道上的离域能. 剔除  $3e$  和  $6e$  轨道后, HF-SCF 能量为  $E_0 = -417.27141 \text{ a.u.}$ , 总的离域能  $E_D = E_0 - E_T = 0.07521 \text{ a.u.}$ .

下面分别计算  $p^-$   $3e$  和  $p^-$   $6e$  的离域能.

剔除  $^*$  ( $3e$ ) FOM 后, SCF 能量为  $E_1 = -417.29401 \text{ a.u.}$ , 于是  $p^-$   $d^-$  ( $6e$ ) 的离域能为  $E_d = E_1 - E_0 = 0.02260 \text{ a.u.}$ . 剔除  $d^-$  ( $6e$ ) FOM 后, SCF 能量为  $E_2 = -417.32742 \text{ a.u.}$ , 于是  $p^-$   $^*$  ( $3e$ ) 的离域能为  $E = E_2 - E_0 = 0.05601 \text{ a.u.}$ . 两者的离域能之和为  $E + E_d = 0.07861 \text{ a.u.}$  此值与总离域能之差为  $\text{MIX} = (E + E_d) - E_D = 0.00340 \text{ a.u.}$ , MIX 占总离域能的 4.5%.

为减少 MIX 项,减少各项离域能的不确定性,我们用逐步剔除法,先将  $3e$  轨道能级升高一点,即将  $3e$  轨道剔除一点,计算能量.在此基础上将  $6e$  轨道能级升高一点,即将  $6e$  轨道剔除一点,计算能量.再反复进行,直至将  $3e, 6e$  全部剔除.我们的计算共分十步完成.因每次轨道变化很少,所以它们之间的相互影响也很少.

先剔除  $3e$  轨道时,将每一步的离域能相加,得  $E_d = 0.02157 \text{ a.u.}$ , 先剔除  $6e$  轨道时,每一步的离域能相加得  $E = 0.05408 \text{ a.u.}$ . 两者的离域能之和为  $E + E_d = 0.07565 \text{ a.u.}$ . 此值与总离域能之差为  $\text{MIX} = (E + E_d) - E_D = 0.00044 \text{ a.u.}$ , 占总离域能的 0.6%. 如果分的步骤再增加,可使 MIX 项继续减少,原则上可以求得任意精确的  $p^-$   $^*$  和  $p^-$   $d^-$  离域能. 从这个结果,可知  $p^-$   $^*$  的离域能占了总离域能的  $(71.6 \pm 0.3)\%$ , 而  $p^-$   $d^-$  的离域能占了总离域能的  $(28.4 \pm 0.3)\%$ .

现在来考虑广义的  $^*$  和  $d$  的离域能,即分子片 O 的所有占据轨道电子离域到分子片  $\text{PH}_3$  所有空轨道上的离域作用.  $10a_1, 6e, 7e$  是  $d$  轨道,其余都是  $^*$  轨道. 剔除  $^*$  和  $d$  轨道后的 SCF 能量为  $E_0 = -417.07726 \text{ a.u.}$ , 离域能  $E_D = E_0 - E_T = 0.26936 \text{ a.u.}$ . 逐步剔除方法求得  $E_d = 0.03824 \text{ a.u.}$ ,  $E = 0.23335 \text{ a.u.}$ ,  $\text{MIX} = (E_d + E) - E_D = 0.00223 \text{ a.u.}$ , 占总离域能的 0.8%. 在这种广义情况下,  $^*$  的离域能占了总离域能的  $(86.2 \pm 0.4)\%$ , 而  $d$  轨道的离域能占了总离域能的  $(14.2 \pm 0.4)\%$ .

不管在哪种意义上,  $^*$  轨道的离域能都占了离域能的绝大部分,  $d$  轨道在  $\text{P}-\text{O}$  键中的作用是次要

的.

RHF/6-311G 优化的  $\text{P}-\text{O}$  键距是  $159.89 \text{ pm}$ , RHF/6-311G(d) 优化的  $\text{P}-\text{O}$  键距为  $145.78 \text{ pm}$ . 文献[19,20]将键距的缩短归因于磷原子的  $d$  轨道的作用,认为是氧的  $p^-$  电子反馈到磷的  $d$  轨道引起的. 本文利用分子片轨道的概念,将磷的  $d$  函数所起的两种作用区别开来,一是在  $^*$  轨道中的极化函数作用,表现为  $^*$  FOM 中的  $d$  函数成分,二是变形后的  $d$  FOM 轨道. 从上面的计算知道离域到  $d$  轨道的能量是比较少的,主要部分是  $p^-$  电子离域到  $^*$  FOM 上的离域能.

为进一步证实这个结论,作了如下计算. 在 FOM 为基函数的情况下,剔除  $d^-$  FOM 轨道 ( $6e$ ), 优化  $\text{P}-\text{O}$  键距  $148.73 \text{ pm}$ . 剔除所有的  $d$  FOM 轨道 ( $10a_1, 6e, 7e$ ), 优化  $\text{P}-\text{O}$  键距为  $149.54 \text{ nm}$ . 表明剔除  $d$  FOM 轨道对  $\text{P}-\text{O}$  键距影响很小,说明  $\text{P}-\text{O}$  键距比相应的  $\text{P}-\text{O}$  单键缩短不是由于  $d$  轨道的离域作用,而主要是  $^*$  的极化而使离域到  $^*$  轨道的作用增强.

### 3 结论

分子片轨道的逐步剔除方法可以区分分子中不同类型的离域能,例如  $p^-$   $^*$  和  $p^-$   $d^-$  的离域能,并能将不同类型的离域能之间的偶合项减少到任意小,这为研究化学键的细节提供了可能.

### References

- 1 Yu, Z.-H.; Peng, X.-Q.; Guo, Y.-S.; Xuan, Z.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59, 179 (in Chinese). (虞忠衡, 彭晓琦, 郭彦伸, 宣正乾, 化学学报, **2001**, 59, 179.)
- 2 Pauling, H. In *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, **1960**.
- 3 Wheland, G. W. In *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1955**.
- 4 Mo, Y.-R.; Zhang, Y.-Q.; Gao, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5737.
- 5 Murrell, J. N.; Randic, M.; Willams, D. R. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1965**, 284, 566.
- 6 Fukui, K.; Fujimoto, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 41, 1989.
- 7 Baba, H.; Suzuki, S.; Takemura, T. *J. Chem. Phys.* **1969**, 50, 2078.
- 8 Fujimoto, H.; Kato, S.; Yamabe, S.; Fukui, K. *J.*

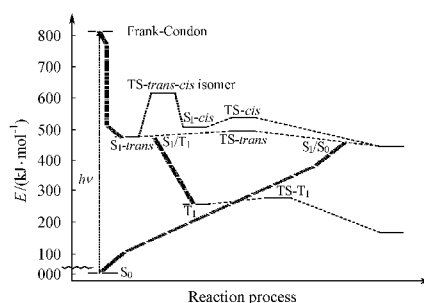
- Chem. Phys.* **1974**, 60, 572.
- 9 Fujimoto, H.; Fukui, K. *Molecular Interactions*, Vol. 1, Eds.: Rotajczak, H.; Orville-Thomas, W. J., John, Wiley & Sons Ltd, New York, **1980**, p. 89.
- 10 Morokuma, K.; Kitaura, K. *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, Eds.: Politzer, P.; Truhlar, D. G., Plenum Publishing Corporation, New York, **1981**, p. 215.
- 11 Ding, F.-J.; Zhang, L.-F.; Li, G.-N. *Acta Chim. Sinica* **1993**, 51, 457 (in Chinese).  
(丁涪江, 张良辅, 李广年, 化学学报, **1993**, 51, 457.)
- 12 Bagus, P. S.; Hermann, K.; Bauschlier, C. W. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4378.
- 13 Blyhoder, G.; Lawless, M. *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 17.
- 14 Mo, Y.-R.; Lin, Z.-H.; Hu, W.; Zhang, Q.-E.; Scheyer, P. V. R. *Sci. China, Ser. B* **1999**, 29, 148 (in Chinese).  
(莫亦荣, 林梦海, 吴玮, 张乾二, Schleyer, P. V. R., 中国科学(B 辑), **1999**, 29, 148.)
- 15 Ding, F.-J.; Wu, T.-Z.; Jiang, L.-K.; Zhang, L.-F. *Acta Chim. Sinica* **1999**, 57, 264 (in Chinese).  
(丁涪江, 吴天智, 江丽葵, 张良辅, 化学学报, **1999**, 57, 264.)
- 16 Wang, H. *Acta Chem. Scand.* **1965**, 19, 879.
- 17 Koca, N.; Morokuma, K. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 172, 243.
- 18 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, W. G.; Montgomery, Jr. J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T. J.; AHLaham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A. 7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- 19 Zhou, G.-D.; Duan, L.-Y. In *The Basis of Structural Chemistry*, 2nd Edn., Peking University Press, Beijing, **1995**, Chapter 5 (in Chinese).  
(周公度, 段连运, 结构化学基础, 第二版, 北京大学出版社, **1995**, 第五章)
- 20 Yan, X.-S. In *Series of Inorganic Chemistry*, Vol. 4, Science Press, Beijing, **1995**, Chapter 13 (in Chinese).  
(严宣申, 无机化学丛书, 第四卷, 科学出版社, **1995** 年, 第 13 章.)

(A0107202 SHEN, H.; LING, J.)

### A Dynamical Study of HNCO Photolysis

ZHAO, Li; LIU, Kun; DAI, Niannan; LI, Zong-He

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 600



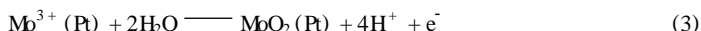
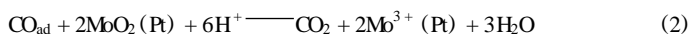
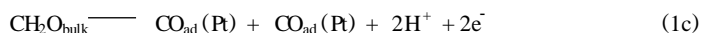
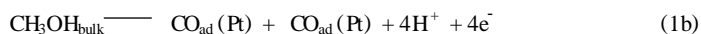
A dynamical study of HNCO is reported in this paper. The results show that the calculational values of HNCO in T<sub>1</sub> and S<sub>1</sub> are in accord with those of experiments.

### Electrocatalytic Oxidation of CO, Formaldehyde and Methanol on Pt-Mo Electrodes: A DEMS Study

WANG, Hong-Sen

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 606

The electrocatalytic oxidation of carbon monoxide, formaldehyde and methanol on the Mo modified Pt electrode was investigated using differential electrochemical mass spectrometry.



### A Theoretical Study of Electronic Delocalization with Progressive Orbital Deletion Procedure

DING, Fu-Jiang

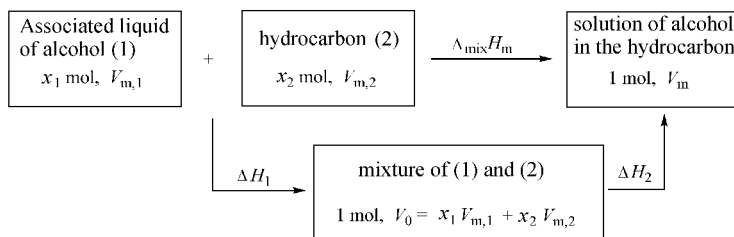
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 612

A progressive orbital deletion procedure is proposed, which shifts Coulomb integrals of some chosen orbitals progressively by a one-electron operator and deletes these orbitals progressively from molecular wavefunction. In this way the interaction between orbitals is decreased and accurate delocalization energy can be obtained.

### Study on the Thermodynamics of Solution Containing Alcohols. Excess Enthalpy Model

ZHANG, Li-Hui; SHEN, Xiao-Yan; LIU, Guo-Jie

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 617

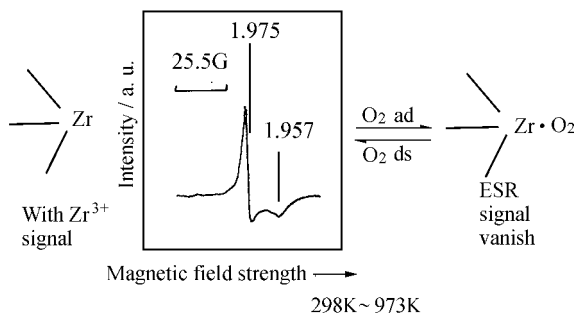


$$H^E = H_1 + H_2 = x_1 x_2 [A / (1 - x_2) + h \exp(B x_1^2)]$$

### Adsorption Equilibrium of O<sub>2</sub> on Zr<sup>3+</sup> Center Located on the Surface of Zirconia

WANG, Xin-Ping; ZHAO, Qin; CAI, Tian-Xi

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(4), 622



Based on the quantitative ESR analysis and particle size data of ZrO<sub>2</sub>, the present authors propose that the oxygen coordinatively unsaturated Zr<sup>3+</sup> centers should be located at the crystal corners of ZrO<sub>2</sub> initial particles, and are responsible for the signal of ESR with respect to Zr<sup>3+</sup> centers.