

# 惰性元素化合物相对论效应的研究

## I. 相对论效应的计算

杜奇石\*

刘朝萌

(陕西师范大学化学系, 西安)

(西北大学化学系, 西安)

分子形成中的相对论效应定义为  $\Delta E_R = (E_R^M - E_R^N) - \sum_A (E_A^M - E_A^N)$ . 用相对论电荷迭代 EHT 程序 ITEREX 计算了惰性元素氟化物  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{KrF}_2$  和  $\text{RnF}_2$  的相对论效应, 分别为  $-72.91$ ,  $-160.34$ ,  $-281.82$ ,  $-25.44$  和  $-220.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 惰性元素化合物的相对论效应都是负值, 使分子趋于稳定. 还计算了  $\text{IF}$  和  $\text{CsF}$  的相对论效应, 分别是  $10.68$  和  $17.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 均为正值, 使分子能量升高. 证实了相对论效应在惰性元素化合物中的重要作用.

自从 1962 年 Bartlett<sup>[1]</sup> 合成了第一个惰性元素化合物  $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$  以来, 惰性元素化学有了重大发展, 但有关惰性元素化合物的化学键理论的研究一直没有取得令人满意的进展<sup>[2]</sup>. 杂化轨道理论<sup>[3,4]</sup> 虽能解释分子的几何构型, 但不能说明分子稳定化能的由来. Malm<sup>[5]</sup> 等人认为电子相关效应也不能解释惰性元素化合物的键合本质, 而且与实验有矛盾之处. Rundl<sup>[6]</sup> 和 Jortner<sup>[7]</sup> 等人用各种非相对论的分子轨道理论对氟化氙作了大量计算, 阐明了分子的几何构型, 提出了三中心四电子键的概念, 但对稳定化能也没有给出合理的解释.

惰性元素化合物的稳定性随元素的原子量增加而增大, 已经合成出种类繁多的 Xe 的化合物, Rn 的化合物更加稳定. 原子量较小的 Ar, Ne, He 的化合物尚未合成.

随原子序数的增加, 电子的相对论作用随之变大. 在含重原子的分子中, 伴随着化学键的生成和电荷的重新分布, s 态电子轨道收缩, 电子运动速度加快; d 和 f 轨道扩散, 旋-轨分裂随之增加. 这两种现象称为相对论收缩和相对论扩散, 它使处于孤立状态和化合状态的重原子的电子的相对论能量不同. 非相对论的分子轨道理论不考虑分子的相对论能量, 这对于原子序数较小的原子组成的分子不会造成很大误差, 但对含重原子的分子则影响很大. 如  $\text{I}_2$  的相对论能量已达到与分子离解能同数量级的程度<sup>[8,9]</sup>. 惰性元素具有全充满的电子层, 在发生相对论扩散和相对论收缩时, 其相对论作用可能更为强烈. 研究惰性元素化合物的相对论作用, 对于惰性元素化合物的化学键理论可能会有所帮助.

## 计 算 方 法

Pyykkö<sup>[10-12]</sup> 等人为研究稀土和超铀元素配合物而发展的相对论电荷迭代 EHT 程序 ITEREX, 可以选择使用相对论和非相对论两种方法计算 120 号以内的元素组成的分子. ITEREX 程序通过采用相对论原子参量和自旋-轨道基函数来体现分子形成中的相对论作用. 原子参量由原子的相对论  $X\alpha$  方法计算得到<sup>[11,12]</sup>. 程序采用具有双轨道指数的复基函数, 用  $3-j$  符号表示为

$$|lsjm\rangle = \sum_{m_l, m_s} C(lm_l \frac{1}{2} m_s, jm) |lm_l sm_s\rangle \quad (1)$$

其中

$$C(lm_l \frac{1}{2} m_s, jm) = (-1)^{1/2-l-m} (2j+1)^{1/2} \begin{pmatrix} l & \frac{1}{2} & j \\ m_l & m_s & -m \end{pmatrix} \quad (2)$$

复基函数有确定的轨道和自旋磁量子数  $m_l$  和  $m_s$ , 可以反映旋-轨偶合作用. 对于给定  $n$  和  $l$  的基函数, 在  $j=l+1/2$ ,  $j=l-1/2$ ... 时, 有不同的平均轨道半径  $\bar{r}$ , 用以描述不同原子轨道的相对论收缩和扩散的能力. 程序用四元法<sup>[14]</sup>解复广义本征方程

$$(H - \epsilon S)C = 0 \quad (3)$$

得到轨道能级和复波函数.

我们把分子的相对论效应  $\Delta E_R$  定义为分子的相对论原子化能与非相对论原子化能之差

$$\Delta E_R = (E_R^M - E_N^M) - \sum_A (E_R^A - E_N^A) = (E_R^M - \sum_A E_R^A) - (E_N^M - \sum_A E_N^A). \quad (4)$$

$\Delta E_R$  反映了在由原子组合成分子的过程中, 因相对论作用而引起的分子的原子化能的改变, 即相对论作用对原子键合的贡献. 很明显,  $\Delta E_R$  是一种理论概念, 数值与计算方法有关, 正值表示相对论作用使分子能量升高, 负值表示使分子能量降低.

## 结果和讨论

表 1 给出了  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$  ( $\text{Xe}-\text{F}$  键长分别为 1.98, 1.95, 1.89 Å)<sup>[2,15]</sup> 和  $\text{Xe}$ ,  $\text{F}$  原子的相对论与非相对论计算的能量. 由表 1 知这 3 个分子的相对论能量在 -448.4—-714.4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  之间. 按式(4)计算这 3 个分子的相对论效应, 列于表 2. 表 2 中的相对论效应是用较为粗糙的 EHT 法算出的, 精确度不可能很高, 但它充分说明了因分子形成中的相对论作用而产生的能量下降确已达到分子离解能的范围, 证实了相对论效应在惰性元素化合物中的重要作用. 表 2 还列出了这几个分子的生成热<sup>[2]</sup>, 它们与分子的相对论效应有良好的一致性. 实验表明这几个分子的稳定性顺序是:  $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_4 > \text{XeF}_2$ .

表 1  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$  和  $\text{Xe}$ ,  $\text{F}$  的 EHT 计算

	$\text{XeF}_2$	$\text{XeF}_4$	$\text{XeF}_6$	$\text{Xe}$	$\text{F}$
$E_R/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-49156.4	-85746.5	-122199.4	-12509.6	-17855.0
$E_N/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-48708.0	-85182.2	-121485.0	-12162.8	-17840.7
$E_R - E_N/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-448.4	-564.3	-714.4	-346.8	-14.3

表 2  $\text{XeF}_n$  的相对论效应与生成热

	$\text{XeF}_2$	$\text{XeF}_4$	$\text{XeF}_6$
$\Delta E_R/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-72.91	-160.34	-281.82
生成热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	108.4	215.5	294.5

\* 生成热选自参考文献[2].

一般认为  $\text{Xe}-\text{F}$  键的形成起因于  $\text{Xe}$  的 5p 能级高于  $\text{F}$  的 2p 能级, 因此部分电荷从  $\text{Xe}$  的 5p 轨道移向  $\text{F}$  的 2p 轨道, 形成一个离子性很强的化学键. 这一解释夸大了  $\text{Xe}-\text{F}$  键的离子性, 与氙的氟化物的性质也不符. 电荷迭代的相对论 EHT 计算对  $\text{Xe}-\text{F}$  键的形成提供了

很好的解释. 表 3 列出了  $\text{XeF}_2$  分子在电荷自洽迭代中 Xe 和 F 的各价轨道集居数. 由表 3 知, 第一次迭代时电荷由 Xe 移向 F, 表明生成了一个离子性很强的键. 在电荷自洽的各次迭代中, 部分电荷由 F 回授给 Xe 的 5p 轨道, 表明 Xe—F 键离子性减弱和共价性增强, 属极性共价键. Xe 的 5s 轨道的电荷没有改变, 表明了成键中 s 电子的相对论收缩. 计算得到  $\text{XeF}_2$  分子中 F 的原子电荷为  $-0.707$ , 与核磁共振的实验值  $-0.70^{[2]}$  一致(表 4).

表 3  $\text{XeF}_2$  在迭代中的原子轨道集居数\*\*

迭 代 序 号	F				Xe			
	2p*	2p×2	2s	原子电荷	5p*	5p×2	5s	原子电荷
1	1.965	3.938	1.968	-0.871	1.546	2.712	2.000	1.742
9	1.916	3.853	1.938	-0.707	1.623	2.963	2.000	1.414

\*\* 计算中使用复基函数, 总角动量量子数  $j=l\pm 1/2$ , p\* 和 p 分别是  $j$  为 1/2 和 3/2 的原子轨道.

表 4  $\text{XeF}_n$  的原子电荷计算值与实验值\*

	$\text{XeF}_2$		$\text{XeF}_4$		$\text{XeF}_6$	
	$q_{\text{Xe}}$	$q_{\text{F}}$	$q_{\text{Xe}}$	$q_{\text{F}}$	$q_{\text{Xe}}$	$q_{\text{F}}$
计算值	1.414	-0.707	2.785	-0.689	3.822	-0.637
实验值	1.40	-0.70	2.2	-0.55	2.4	-0.40

\* 实验值取自参考文献[2].

我们把惰性元素 Kr, Xe, Rn 的氟化物的相对论效应作一纵向对比, 列于表 5. 从表 5 看出, 这 3 个惰性元素化合物的相对论效应都是使分子能量下降, 顺序是  $\text{RnF}_2 > \text{XeF}_2 > \text{KrF}_2$ . 实验证明  $\text{RnF}_2$  很稳定, 而  $\text{KrF}_2$  极不稳定, 与这 3 种物质的相对论效应一致. 这也说明了相对论效应随原子量的减小而减小.

表 5  $\text{KrF}_2$ ,  $\text{XeF}_2$  和  $\text{RnF}_2$  的相对论效应计算

	$\text{KrF}_2$	$\text{XeF}_2$	$\text{RnF}_2$	Kr	Rn
$E_{\text{R}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-50961.2	-49156.4	-49646.1	-14482.0	-12496.9
$E_{\text{N}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-50736.7	-48708.0	-48231.5	-14311.6	-11331.7
$(E_{\text{R}} - E_{\text{N}})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-224.5	-448.4	-1414.6	-170.4	-1165.2
$\Delta E_{\text{R}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-25.44	-72.91	-220.7	—	—

如果把 Xe 与周期表中的邻位元素 I 和 Cs 的氟化物 IF 和 CsF 的相对论效应作一横向对比, 将能得到更全面的论证. 表 6 列出了 IF,  $\text{XeF}_2$  和 CsF 的相对论效应. 值得注意的是 IF 和 CsF 的相对论效应都是正值, 使分子能量升高; 而  $\text{XeF}_2$  的相对论效应是负值, 使分子能量降低. 应该指出,  $\Delta E_{\text{R}} > 0$  的分子不是不能稳定存在, 它表示考虑到相对论效应后, 应从分子

表 6 IF,  $\text{XeF}_2$  和 CsF 的相对论效应计算

	IF	$\text{XeF}_2$	CsF	I	Cs
$E_{\text{R}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-28509.5	-49156.4	-19772.4	-9927.8	-336.7
$E_{\text{N}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-28182.4	-48708.0	-19763.7	-9604.3	-324.7
$(E_{\text{R}} - E_{\text{N}})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-327.1	-448.4	-8.7	-323.5	-12.0
$\Delta E_{\text{R}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	10.68	-72.91	17.42	—	—

的原子化能中扣除这部分能量。分析  $\text{XeF}_2$  的分子轨道还可以看出, 最高占据轨道由 Xe 的  $5p^*$  和两个 F 的  $2p^*$  组成, 说明在  $\text{XeF}_2$  分子中生成了三中心四电子键。

本文的计算结果表明, 相对论效应在惰性元素化合物中确实起了重要作用。我们将在另一篇文章中分析惰性元素化合物的相对论效应的产生原因。

感谢丹麦哥本哈根大学 Avery, J. 教授和西北大学文振翼教授提供 ITEREX 程序。

### 参 考 文 献

- [1] Bartlett, N., *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 218.
- [2] 冯光熙, 黄祥玉, “稀有气体化学”, 科学出版社, 北京, **1981**, 第 101 页.
- [3] Allen, L. C.; Horrocks, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 4344.
- [4] Ismel, Y. V., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1963**, *6*, 1336.
- [5] Malm, J. G.; Henry, S., *Chem. Rev.*, **1965**, *65*, 199.
- [6] Rundle, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *85*, 112.
- [7] Jortner, J.; Rice, S. A.; Willson, E. G., *J. Chem. Phys.*, **1963**, *38*, 2302.
- [8] Pyykkö, P., *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 563.
- [9] 戴树珊, 马忠新, “全国第三届量子化学会议论文集(上册)”, 成都, **1987**, 第 46 页.
- [10] Lohr, L. L.; Pyykkö, P., *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, *62*, 333.
- [11] Lörsson, S.; Pyykkö, P., *Chem. Phys.*, **1986**, *101*, 355.
- [12] Pyykkö, P.; Laaksonen, L., *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 4892.
- [13] Liberman, D. A.; Cromer, D. T.; Waber, J. T., *Comput. Phys. Commun.*, **1971**, *2*, 107.
- [14] Roesch, N., *Chem. Phys.*, **1983**, *80*, 1.
- [15] Huzinaga, S.; Klobukowski, M.; Sakai, Y., *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 4880.

# A Study on Relativistic Effect of Rare Gas Compounds

## I. Calculation of Relativistic Effect

Du, Qi-Shi\*

(Department of Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi'an)

Liu, Chao-Meng

(Department of Chemistry, North-West University, Xi'an)

### Abstract

The relativistic effect is defined as  $\Delta E_R = E_R^M - E_N^M - \sum_A (E_R^A - E_N^A)$ , in which  $E_R^M$  is molecular energy obtained from relativistic calculation,  $E_N^M$  is molecular energy obtained from nonrelativistic calculation,  $E_R^A$  and  $E_N^A$  are atomic energies obtained from relativistic and nonrelativistic calculations respectively, the summing is over the atoms of which the molecule consists. Series of rare gas fluorides  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{KrF}_2$ , and  $\text{RnF}_2$  have been calculated by means of relativistic charge-consistent extended Huckel program ITEREX. These relativistic effects are  $-72.91$ ,  $-160.34$ ,  $-281.82$ ,  $-25.44$ , and  $-220.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  respectively, they are all negative and make the molecules stable. The relativistic effects of molecules  $\text{IF}$  and  $\text{CsF}$  are  $10.68$  and  $5.416 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , which make the molecular energies increase. The results of our calculations prove that the relativistic effect plays an important role in bonding of rare gas compounds.