

双卡宾、双氮宾体系基态自旋的从头算研究

仇永清 赵成大*

(东北师范大学化学系 长春 130024)

摘要 采用量子化学从头算 UHF 方法,对平面型双卡宾及双氮宾体系的基态自旋情况进行研究. 结合前面的分析结果,进一步探讨了多自由基体系基态自旋的耦合规律,为有机磁性体的分子设计提供了可靠的理论依据.

关键词 双卡宾、双氮宾体系,基态自旋,分子设计

自从 McConnell 提出在固体自由基体系中可出现铁磁性以后^[1],磁性体的研究范围便从原来对单纯的无机物扩展到无机物和有机物两大类.有机铁磁体这种新兴材料的研究,近年来受到人们的高度重视,成为理论及实验上十分活跃的研究领域^[2].

由于有机物和无机物在结构上的差别,有机物中铁磁性的出现有别于无机物.现在所实用的无机铁磁性材料都是由 d 和 f 电子壳层未充满的金属原子构成的,亦即铁磁性是建立在内部 d 或 f 电子自旋磁矩基础上的^[3].而构成有机化合物的原子一般仅有 s 和 p 电子,原子之间通常以共价键结合,分子中的电子都已配对成键,只有带自由基类的有机物才可能表现铁磁性,因此,Mataga 提出了在有机多自由基体系中实现铁磁性的设想^[4].之后,人们对带自由基的共轭体系的基态自旋耦合规律在理论上运用量子化学从头算 UHF 方法进行了分析,得到了令人满意的结果^[5,6].本文基于这一事实,对期望具有更高自旋态的双卡宾和双氮宾体系采用量子化学从头算 UHF 方法进行了计算,得出了非常有意义的结论.若其基态耦合为高自旋型,即四个电子自旋平行排列,这样的体系在宏观上可能会显示出强的铁磁性,很值得从理论与实验两方面去探索.因此,所选的模型体系,对于有机铁磁性材料的分子设计和实验研究都具有重要的意义.

1 计算模型与方法

对于双卡宾体系,前人^[5,7]已进行了一些较为简单的计算.本文所选体系 1~7 均认为是平面构型(如图 1 所示),键长和键角由 UHF 方法在相应的基组水平上进行全优化,高低自旋态取相同的几何构型,全部计算在吉林大学理论化学研究所 Cray S-MP/II 机上完成.运用 GAUSSIAN92 程序,由 UHF 方法在 4-31G 基组水平上对双卡宾苯的讨论结果进行了验证,在此基础上,对双氮宾及其取代物的基态自旋情况作了讨论.同时,还选取较大体系 6 及其二氟取代物 7 在 STO-3G 基组水平上进行了计算与分析.

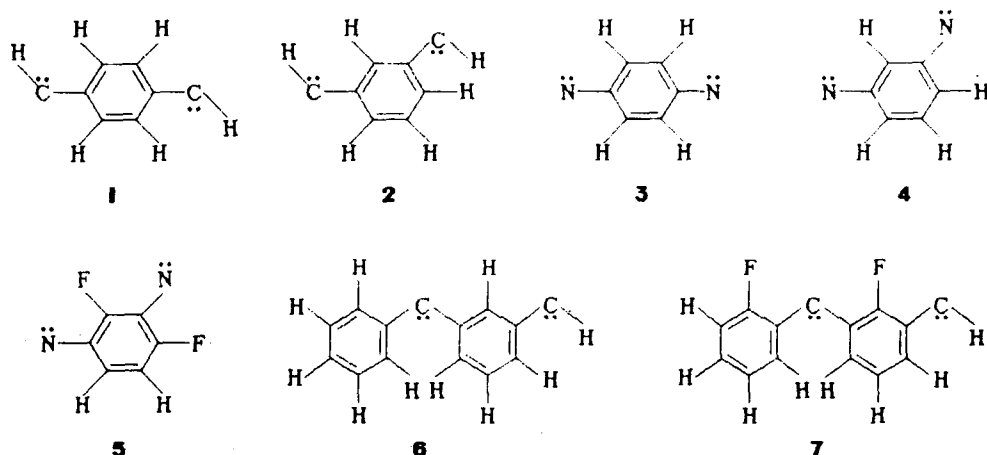


图1 选取的模型体系示意图

所选体系自由基间的磁性相互作用由量子 Heisenberg Hamiltonian 描述为:

$$H_{(\text{HB})} = -2 \sum J_{ab} S_a \cdot S_b$$

这里 S_a 是体系中 a 的自由基的自旋, J_{ab} 是有效交换积分, 它决定着体系的自旋耦合情况, J_{ab} 值的精确计算很复杂, 这里采用下式^[5]作近似计算:

$$J_{ab} = \frac{E(\text{LS}) - E(\text{HS})}{\langle \hat{S}^2 \rangle (\text{HS}) - \langle \hat{S}^2 \rangle (\text{LS})} \quad (1)$$

$E(\text{HS})$, $E(\text{LS})$, $\langle \hat{S}^2 \rangle (\text{HS})$, $\langle \hat{S}^2 \rangle (\text{LS})$ 分别表示高低自旋态的总能量和自旋角动量平方期望值, 定性地讨论自由基间的自旋耦合是非常可靠的, 同用 VB 法处理得出相同的结果^[8], 是目前有机铁磁性分子设计的重要依据。

2 结果分析与讨论

2.1 双卡宾和双氮宾体系的 UHF 计算及铁磁耦合规律

对所选取的体系, 我们用 UHF 方法分别计算了不同自旋态时的总能量和自旋角动量平方值, 由公式(1)近似计算了体系的有效交换积分, 结果列于下表 1。

从上面的结果可以得出, 对于体系 1 和 2, 我们的计算结果与文献值相近, 并与实验得到的结果相一致^[9]; 当体系的 $J_{ab} > 0$ 时, 体系高自旋基态稳定, 自由基间为铁磁性相互作用; 当体系的 $J_{ab} < 0$ 时, 体系低自旋态稳定, 自由基间为反铁磁性相互作用。分析另外几个体系的计算结果, 可以得出同样结论, 说明

表1 所选模型体系的高、低自旋态总能量(a.u.)和有效交换积分 J_{ab} (cm^{-1})

体系	$E(\text{HS})$	$E(\text{LS})$	J_{ab}
1	—	—	-4300.14 ^a
	-305.7253	-305.7884	-3307.12
2	—	—	2275.97 ^a
	-305.8472	-305.7962	2401.00
3	-337.6706	-337.8404	-6154.40
4	-337.8926	-337.8427	2334.63
5	-634.0585	-633.9401	4704.62
6	-529.2714	-529.0842	5590.61 ^b
7	-724.2438	-724.0477	5877.03 ^b

a. 文献值; b. STO-3G 基组。

对于双氮宾及更复杂的体系,用 J_{ab} 作为基态自旋的判据都是适用的. 结合所选体系的结构特征和 J_{ab} 值的关系,可以得出双卡宾和双氮宾体系基态自旋耦合规则:在共轭体系中,两个卡宾或氮宾之间以偶数个碳原子相耦合,则交换积分 J_{ab} 值为负,体系具有低自旋基态;若两个卡宾或氮宾之间以奇数个碳原子相耦合,则交换积分 J_{ab} 值为正,体系具有高自旋基态;这一规则符合自旋密度正负交替特征,可以由自由基上 π 电子引起的自旋极化历程加以解释,因此这个规则称作自旋极化(SP)规则. 利用计算得到的各体系的自旋密度分布情况,若把正值看作自旋向上排列,以非星号表示,负值看作自旋向下排列,以星号表示,代入 Ovchinnikov 公式^[10]中,可以得出与上述同样的结果,由此说明这些判断方法在本质上是是一致的.

2.2 取代基对体系基态自旋耦合的影响

在图 1 中,体系 5 和 7 分别是体系 4 和 6 的卤素取代物,通过表 1 的计算结果可以看出:氟取代了苯环上某些位置的氢以后,所得结果与未取代的情况基本相同,所得有效交换积分的性质没有发生变化,说明氟取代后对体系基态自旋耦合规律没有多大影响. 我们知道,在氟原子中有一个未成对的 p 电子,它取代氢后同样与苯环上的碳原子形成 σ 键,其余的电子都已配对,不与苯环及自由基形成共轭体系. 由此说明,体系基态自旋耦合主要是发生在 π 电子之间,与 σ 电子关系很小,不参与共轭的取代基对体系的自旋耦合规律影响不大,同时也看出,有机化合物磁性相互作用与无机物不同. 从总能量看出,氟取代的体系要比未取代的低,因此,我们通过选取适当的取代基来改变体系的稳定性而不影响体系的磁性相互作用,这对于有机铁磁性材料的实验室合成是非常重要的,可以相信通过寻求适当的取代基使有机铁磁性材料成为现实的时期是不会久远的.

通过上面的分析表明,从头算 UHF 方法用于处理有机自由基的基态自旋耦合是非常成功的,得出的自旋极化规则,对于有机磁性体的分子设计具有重要指导意义. 我们选取具有高自旋基态的模型体系,有重要的实验价值,因此,对有机磁性体的理论和实验研究,前景是令人鼓舞的.

参考文献

- 1 H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *39*, 1910.
- 2 J. S. Miller, A. J. Epelein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.*, **1990**, *88*, 201.
- 3 A. L. Buchachenko, *Rus. Chem. Rev.*, **1990**, *59* (4), 307.
- 4 M. Mataga, *Theoret. Chim. Acta*, **1989**, *10*, 372.
- 5 K. Yamaguchi, Y. Toyode, T. Fueno, *Synth. Met.*, **1987**, *19*, 81.
- 6 K. Yamaguchi, M. Okumra, W. Mori, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *210*, 201.
- 7 李加波, 张乾二, *中国科学(B 辑)*, **1992**, *2*, 122.
- 8 D. J. Klein, C. J. Nelin, S. Alexander, F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 3101.
- 9 K. Itoh, *Pure Appl. Chem.*, **1982**, *54*, 927.
- 10 A. A. Ovchinnikov, *Theoret. Chim. Acta (Berl)*, **1978**, *47*, 297.

***Ab Initio* Research on the Ground State Spins of Bicarbenes and Binitrenes**

QIU Yong-Qing ZHAO Cheng-Da*

(*Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun, 130024*)

Abstract In this paper, using quantum chemical *ab initio* UHF methods the ground state spins of plane bicarbenes and binitrenes have been studied. Combined with the proceeding results, further research on magnetic coupling rules of polyradicals has been carried out, which provides dependable foundation for organomagnetic molecular design.