

重要生物微量元素和常见负电性元素在不同价态 和电子组态下的轨道指数和电负性

刘光华 任镜清 黎乐民 徐光宪

(北京大学化学系, 北京 100871)

梁珍璇

(中国科学院计算中心)

本文用 $X\alpha$ 方法计算出不同价态与电子组态下锰、铁、钴、铜、锌及钼等过渡族重要生物微量元素和氮、氧、氟、磷、硫、氯、硒和溴等常见负电性元素的数值原子轨道和轨道电负性值, 再用数值拟合方法得出这些原子轨道的单 ξ 和双 ξ Slater 型基函数的指数, 研究了这些元素的原子所带电荷和电子组态对其原子轨道指数与轨道电负性的影响, 给出了相应的回归公式。这些公式有较高的精确度, 不但为研究这些元素化合物的电子结构提供基础参数, 也为电荷自洽型的计算提供较可靠的计算公式。

关键词: 生物微量元素 轨道指数 轨道电负性

引言

生物分子与无机离子特别是一些过渡金属离子的配合物在生命过程中起重要作用, 因此它们的电子结构及其与分子性能的关系成为人们关心的研究课题之一。决定原子轨道在空间伸展范围的轨道指数和轨道的电负性在很大程度上决定有关分子的电子结构, 即分子轨道的组成、能级以及电荷分布和键级等。在分子环境中原子所带的电荷和它的电子组态不同于在自由原子中的, 它的轨道指数和轨道电负性亦随之变化。在电子结构计算中原子轨道的轨道指数和电负性应该采用与分子环境中原子的价态与电子组态相一致的数值。前人已经注意到这个问题⁽¹⁻⁷⁾, 但给出的结果是根据较少的实验数据或者不够精确的计算推导出来的, 比较精细的和系统的工作还没有报导过。本文研究几个重要的过渡族生物微量元素和常见负电性元素的价轨道指数和电负性值对原子的价态和电子组态的依赖关系, 得到相关的回归方程。这些方程相关性非常好, 为半定量地讨论在这些元素的化合物中电荷转移和电子组态变化对成键作用的影响提供基础, 也为组态自洽型计算提供更合理的参数和较可靠的计算公式。

本文于1988年7月23日收到。

本工作得到中国科学院物质结构研究所开放实验室和国家自然科学基金的资助。

计算方法

1. 不同价态与电子组态原子的轨道径向波函数与轨道电负性的计算。

用非相对论自旋限制性 $X\alpha$ 方法, α 取 Schwarz 值^[8], 用 Dirac 程序^[9] 计算了下列离子的轨道电负性 (即 $X\alpha$ 轨道能级负值) 与径向波函数 (括弧内的数字表示计算的价态范围): Mn (-0.5~+7.0)、Fe (-0.5~+3.0)、Co (-0.5~+4.0)、Cu (-0.5~+2.5)、Zn (-0.5~+2.5)、Mo (-0.5~+6.0)、N (-1~+1.5)、O (-1.5~+1)、F (-1~+1)、P (-1.5~+2)、S (-1.5~+1)、Cl (-1~+1)、Se (-1.5~+1)、Br (-1~+1)。对不同价态的离子, 其电子组态按正交设计分配轨道电荷, 以保证均衡地反映离子价层各轨道电子占据数的变化对轨道能级与波函数的影响。对负离子或能量较高的激发态离子, 加一足够大的漏斗形势阱 (半径 10~50au, 深度 -2au) 以便得到满足要求的收敛结果。

2. 用数值拟合方法确定原子轨道指数 ξ 。

由 Dirac 程序得到的原子轨道径向波函数是离散点 r_i 的数值函数 $P_{nl}(r_i)$, 这里 n, l 分别是轨道的主量子数和角量子数, 可以用 Slater 型基函数的线性组合 $P'_{nl}(r)$ 来拟合。拟合时采用可变多面体搜索法, 调整参数, 使以下目标函数达极小值。

表 1 锰、铁、钴、铜和锌元素的价轨道指数回归公式的系数 (单位: au)

Table 1 Coefficients of the Regression Formulas for Valence Orbital Exponents of Mn, Fe, Co, Cu, and Zn (au)

regression coefficient	single ξ basis function			3d double ξ basis function ^{b)}			
	$\xi(3d)$	$\xi(4s)$	$\xi(4p)^{a)}$	$\xi_1(3d)$	$\xi_2(3d)$	c_1	c_2
b(0)	-6.7923	-4.1699	-5.3916	-9.5287	-7.5376	1.3474	0.1929
b(2)	0.4459	0.2811	0.3296	0.6533	0.4520	-0.0414	0.0217
b(3d)	-0.2413	-0.2251	-0.2901	-0.3589	-0.3375	0.0470	-0.0267
b(4s)	-0.0384	-0.1396	-0.2108	-0.1462	-0.1096	0.0281	-0.0223
b(4p)	-0.0282	-0.0861	-0.1131	-0.0908	-0.0570	0.0188	-0.0168
correlation coefficient	0.999	0.995	0.980	0.997	0.997	0.992	0.993
standard deviation	0.018	0.030	0.073	0.055	0.040	0.009	0.005
number of data fitted	106	106	99	80	80	80	80
mean relative error	0.4%	1.2%	3.9%	0.7%	1.2%	1.1%	0.6%

a) The 4P orbitals of negative ions are pretty diffusive and their Slater exponents tend to zero and deviate from Eq.(2) considerably, therefore they are not involved in the regression analysis.

b) The expression of double ξ basis function is: $P'_{3d}(r) = c_1\varphi_{3d}(\xi_1, r) + c_2\varphi_{3d}(\xi_2, r)$, where $\varphi_{3d}(\xi_1, r)$ denotes 3d Slater function with exponents ξ_1 . The regression formulas of ξ_1 and c_1 are also expressed by the right hand side of Eq.(2).

表 2 钼元素的价轨道指数的回归公式^{a)}系数 (单位: au)Table 2 Coefficients of the Regression Formulas^{a)} for Valence Orbital Exponents of Mo (au)

regression coefficient	single ξ basis function			3d double ξ basis function		
	$\xi(4d)$	$\xi(5s)$	$\xi(5p)^b$	$\xi_1(4d)$	$\xi_2(4d)$	a^c
b(0)	3.3198	2.5750	2.3950	5.3373	3.1027	2.5041
b(4d)	-0.1721	-0.1858	-0.2286	-0.3520	-0.2897	-0.3095
b(5s)	-0.0584	-0.1269	-0.1761	-0.1928	-0.1495	-0.2184
b(5p)	-0.0236	-0.0652	-0.0598	-0.2016	-0.0904	-0.3238
correlation coefficient	0.999	0.997	0.989	0.996	0.999	0.977
standard deviation	0.015	0.024	0.060	0.044	0.022	0.090
number of data fitted	30	30	29	14	16	14
mean relative error	0.4%	1.0%	3.3%	0.7%	0.9%	5.3%

a) b(Z) Z has been merged into b(0) term because Z is a fixed number.

b) The data related to negative ions are not involved in regression analysis.

c) $a = c_2 / c_1$, c_1 and c_2 can be calculated from a and the normalization condition.

表 3 氮、氧、氟、磷、硫、氯和硒、溴元素的价轨道指数的回归公式系数

Table 3 Coefficients of the Regression Formulas Valence Orbital Exponents of N, O, F, P, S, Cl, Se and Br (au)

regression coefficient	N, O, F		P, S, Cl			Se, Br	
	$\xi(2s)$	$\xi(2p)$	$\xi(3s)$	$\xi(3p)$	$\xi(3d)^a$	$\xi(4s)$	$\xi(4p)$
b(0)	-0.3413	-0.8194	-2.0650	-3.3732	-8.4510	-5.4460	-7.8100
b(Z)	0.4009	0.5440	0.2890	0.3746	0.7895	0.2476	0.3154
b(ns)	-0.1079	-0.2578	-0.0813	-0.1631	-0.6486	-0.0865	-0.1799
b(np)	-0.0996	-0.2523	-0.0635	-0.1453	-0.6486	-0.0636	-0.1410
b(nd)	0.0000	0.0000	-0.0110	-0.0577	-0.5613	-0.0043	-0.0251
correlation coefficient	0.999	0.999	0.999	0.994	0.977	0.999	0.995
standard deviation	0.013	0.013	0.009	0.027	0.13	0.005	0.016
number of data fitted	35	34	30	30	10	18	18
mean relative error	0.5%	0.5%	0.3%	1.2%	17.7%	0.1%	0.6%

a) It is obtained by fitting the 3d orbital exponents of positive ions or atoms of Phosphorus and Sulfur. The 3d orbital exponents of their negative ions tend to zero.

表 4 锰、铁、钴、铜和锌元素价轨电负性回归公式的系数 (单位: eV)

Table 4 Coefficients of the Regression Formulas for Valence Orbital
Electronegativities of Mn, Fe, Co, Cu and Zn (eV)

regression coefficient	$\chi(3d)$	$\chi(4s)$	$\chi(4p)$
B(0)	-4.403	2.472	-1.196
B(3d)	0.802	0.000	0.261
B(4s)	1.727	0.710	0.642
B(4p)	2.946	1.615	1.512
B(q)	6.128	4.416	4.002
B(3d,3d)	-0.035	0.000	-0.021
B(3d,4s)	0.215	0.073	0.000
B(3d,4p)	0.246	0.080	0.000
B(3d,q)	0.531	0.326	0.182
B(4s,4s)	0.592	0.000	0.000
B(4s,4p)	1.284	0.000	-0.125
B(4s,q)	2.172	0.917	0.726
B(4p,4p)	0.680	0.000	-0.196
B(4p,q)	2.102	0.859	0.867
B(q,q)	1.941	1.049	0.976
correlation coefficient	1.000	1.000	1.000
standard deviation	0.37	0.27	0.25
number of data fitted	108	108	101
mean relative error	10.4%	2.3%	13.0%

表 5 钼元素价轨电负性的回归公式系数 (单位: eV)

Table 5 Coefficients of the Regression Formulas for Valence Orbital
Electronegativities of Mo(eV)

regression coefficient	$\chi(4d)$	$\chi(5s)$	$\chi(5p)$
B(0)	76.530	57.038	49.110
B(4d)	-16.888	-11.983	-11.377
B(5s)	-12.017	-9.149	-8.840
B(5p)	-10.295	-8.243	-7.455
B(4d,4d)	0.719	0.475	0.527
B(4d,5s)	0.999	0.674	0.781
B(4d,5p)	0.847	0.589	0.577
B(5s,5s)	0.296	0.101	0.204
B(5s,5p)	0.665	0.241	0.000
correlation coefficient	1.000	1.000	1.000
standard deviation	0.20	0.18	0.31
number of data fitted	30	30	30
mean relative error	1.7%	1.7%	13.2%

表 6 氮、氧、氟、磷、硫、氯、硒和溴元素价轨电负性回归公式系数^{a)}Table 6 Coefficients of the Regression Formulas for Valence Orbital Electronegativities of N, O, F, P, S, Cl, Se and Br^{a)} (eV)

regression coefficient	N, O, F			P, S, Cl			Se, Br		
	$\chi(2s)$	$\chi(2p)$	$\chi(3s)$	$\chi(3s)$	$\chi(3p)$	$\chi(3d)$	$\chi(4s)$	$\chi(4p)$	$\chi(4d)$
B(0)	7.233	-1.429	-1.689	1.269	-1.534	3.063	0.476	3.571	0.306
B(ns)	0.663	1.315	0.000	0.000	0.000	-3.810	0.000	0.000	0.000
B(np)	0.000	1.835	0.488	3.241	1.687	0.000	3.842	0.000	0.000
B(nd)	3.345	3.791	0.000	0.000	8.069	-1.457	7.135	0.000	0.000
B(q)	3.191	4.213	3.166	6.951	4.715	5.082	11.782	6.893	3.902
B(ns,ns)	0.000	0.000	0.000	0.502	0.263	1.037	1.131	0.000	0.000
B(ns,np)	0.900	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.545	0.000	-0.179
B(ns,nd)	2.346	1.464	0.607	2.674	0.000	0.000	0.952	1.288	0.148
B(ns,q)	2.399	1.794	0.478	1.248	1.022	-0.420	0.000	0.449	-0.503
B(np,np)	0.445	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.041	0.000	0.147	0.000
B(np,nd)	1.887	1.159	0.000	0.866	0.000	0.552	0.000	0.842	0.310
B(np,q)	2.634	1.744	0.196	0.731	0.894	-0.210	0.000	0.454	0.000
B(nd,nd)	0.000	0.000	1.294	0.000	-2.950	0.000	-1.391	0.000	-0.718
B(nd,q)	5.333	4.898	1.125	1.455	0.255	0.396	-0.724	0.000	0.563
B(q,q)	4.011	3.771	1.266	1.703	1.813	0.706	0.407	0.584	0.601
correlation coefficient	1.000	1.000	0.999	0.999	0.999	1.000	1.000	0.999	1.000
standard deviation	0.32	0.29	0.24	0.42	0.35	0.14	0.25	0.31	0.13
number of data fitted	36	34	19	32	32	22	18	18	16
mean relative error	1.1%	5.6%	11.0%	1.2%	6.1%	7.4%	0.8%	6.1%	7.9%

a) Respectively, ns, np and nd are: 2s, 2p and 3s for N, O, F; 3s, 3p, 3d for P, S, Cl; 4s, 4p, 4d for Se and Br.

$$\Delta = \sum_{i=1}^N [P_{nl}(r_i)P'_{nl}(r_i)]^2 \cdot (r_i - r_{i-1}) \quad (r_0 = 0) \quad (1)$$

式中 N 是离散点数, 本文取为 300。拟合分亚层进行, 从内层到外层, 用 Schmidt 正交化方法保证拟合原子轨道的正交归一性。用单 ξ 的 Slater 型函数拟合, 全部内层轨道和价 s 轨道以及在大多数 (80% 以上) 情况下价 p 轨道的 Δ 值都在 0.05 以下, 价态越正, 轨道越收缩, Δ 值越小。负离子的轨道, 价 d 轨道, 特别是弥散的外价轨道, Δ 值较大, 有时可达 0.1。为对过渡元素的价 d 轨道提供更精确的结果, 我们也用双 ξ Slater 型基函数进行了拟合, 此时拟合精度大为提高, 在大多数 (>87%) 情况下 Δ 值都小于 0.005。

3. 原子的轨道指数和轨道电负性作为其价层轨道电子组态的函数的逐步回归。

统计分析表明原子轨道指数可表示为轨道电子占数据的线性函数。

$$\xi(n'l) = b(0) + b(Z) + \sum_{n'l} b(nl)q(nl) \quad (2)$$

式中 $\sum_{n'l}$ 表示对价轨道求和, Z 为原子序数, $q(nl)$ 为 (nl) 价轨道上的电子数, $b(0)$ 、 $b(Z)$ 、 $\{b(nl)\}$ 为回归系数。显然 $b(nl)$ 反映 (nl) 轨道上的电子对核电荷屏蔽作用的大小。轨道电负性则须表示为轨道电子占据数的二次型函数:

$$\begin{aligned} \chi(nl) = & B(0) + B(q)q + \sum_{n'l} B(n'l)q(n'l) + B(q^2)q^2 + \sum_{n'l} B(q, n'l) \cdot q \cdot q(n'l) \\ & + \sum_{(n'l), (n''l')} B(n'l, n''l') \cdot q(n'l) \cdot q(n''l') \end{aligned} \quad (3)$$

式中 q 为离子电荷。

结 果 与 讨 论

1. 价轨道指数 表 1—表 3 分别提供第一过渡系金属元素、钼和常见负电性元素的价层轨道指数作为价层电子组态函数的回归公式系数。价层轨道指数基本上不随价层电子组态而变化。表中回归公式系数的大小直接反映出有关因素的重要性。一般说来, 价层轨道指数都随离子价态及电子组态变化, 前者的影响尤其大。 s 轨道变化比 p 轨道小, 后者又比 d 轨道小。非金属元素原子的价轨道变化不如过渡金属原子的大。变化最大的是外价轨道, 如磷、硫和氯的 $3d$ 轨道。

2. 原子轨道电负性 表 4—6 给出这十四种元素在不同价态和不同电子组态下的原子价层轨道电负性回归公式的系数。随着原子带正电荷增加, 轨道电负性激烈增大; 反之亦然。从表列数据除可计算这些元素的原子在不同价态及电子组态下价层轨道的电负性外, 根据过渡态概念还可求得相应的轨道电离能, 亲合能和激发能等。此外可以利用这些公式, 根据电负性均化原理, 讨论原子化合时电子组态的变化和电荷转移等问题。

致谢: 本文使用的程序是四川大学肖慎修同志提供的, 谨致谢意。

参 考 文 献

- (1) Basch, H., Viste, A., Gray, H. B., *Theoret. Chim. Acta*, **3**, 458(1965); *J. Chem. Phys.*, **44**, 10(1966).
(2) Anno, T., *Theoret. Chim. Acta*, **18**, 223(1970); Anno, T., Sakai, Y., *Theoret. Chim. Acta*, **18**, 208(1970); *J. Chem. Phys.*, **56**, 922(1972).
(3) Pelikan, P., *Mol. Phys.*, **29**, 1279(1975); *ibid*, **32**, 587(1976); *Chemické Zvesti*, **32**, 307, 577(1978).
(4) 任镜清、黎乐民、徐光宪, 高等学校化学学报, **4**, 745 (1983).
(5) Burns, G., *J. Chem. Phys.*, **41**, 1521(1964).
(6) Boehm, M. C., Schmidt, P. C., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **90**, 913(1986).
(7) Chen, Zhida, Lin, Zhenyang, Liu, Chunwan, *J. Mol. Sci.*(Wuhan, China), **5**, 51(1987).
(8) Schwarz, K., *Phys. Rev.*, **B5**, 2466(1972); *Theoret. Chim. Acta.*, **34**, 225(1974).
(9) 肖慎修、孙泽民、刘洪霖、鄢国森, 量子化学中的离散变分 $X\alpha$ 方法及计算程序, 四川大学出版社, 成都, (1986).

**ATOMIC ORBITAL EXPONENTS AND ORBITAL
ELECTRONEGATIVITIES OF THE BIOLOGICALLY
IMPORTANT TRACE ELEMENTS AND COMMON
ELECTRONEGATIVE ELEMENTS IN DIFFERENT VALENCES
AND DIFFERENT ELECTRONIC CONFIGURATIONS**

Liu Guanghua Ren Jingqing Li Lemin Xu Guangxian

(Department of Chemistry, Beijing University, Beijing 100871)

Liang Zhenxuan

(Computer Center, The Academy of Sciences of China)

The nonrelativistic $X\alpha$ calculations are carried out to obtain the numerical atomic orbitals and orbital electronegativities of the biologically important trace transition elements (Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo) and the common electronegative elements (N, O, F, P, S, Cl, Se, Br) in different valences and different electronic configurations.

The single ζ STO exponents of all their atomic orbitals and the double ζ STO exponents of the valence d atomic orbitals of the transition elements are then obtained by numerical fitting. The effect of charge and electronic configuration of the ions on the orbital exponent and electronegativity is studied and the corresponding regression formulas are given. These formulas in higher precision provide not only the basic parameters for studies on the electronic structure of the compounds of these elements but also the more reliable iteration formulas for calculations through the self-consistency of charge approach.

Key words: biologically trace element orbital exponent orbital electronegativity