

磷的四原子簇合物的从头算研究

李建华 戴柏青*

(哈尔滨师范大学化学系, 哈尔滨 150080)

在 STO-3G、3-21G、3-21G*、4-31G 和 4-31G* 基组水平上, 对磷的四原子簇合物 P_4^{2+} 、 P_4 、 P_4^{2-} 、 P_4^{+} 做了 SCF-MO 从头算研究。几何优化表明, 对于已知结构的簇合物分子计算结果与实验测定的几何形一致, 同时确定了实验上结构未知的簇合物分子的稳定几何。根据计算结果对四原子磷簇合物系列分子的相对稳定性和几何形做了讨论。

关键词: SCF-MO 从头算 磷四原子簇合物 几何形 稳定性

周期表中的第一行元素极少形成四原子簇合物, 而其以下各行元素形成这种簇合物的情况却相当普遍, 这些元素中磷是典型的代表。磷的四原子簇合物除了 P_4 外, 还有离子 P_4^{2+} 、 P_4^{2-} 、 P_4^{+} 以及 P_4^{+} , 即四原子磷簇合物形成一个系列, 其价电子数可以是 18(P_4^{2+})、20(P_4)、22(P_4^{2-})、24(P_4^{+}), 甚至 26(P_4^{+})。这些簇合物有的已制得, 有的以配体的形式出现在过渡金属配合物中, 有的则是中间体。在磷的这些四原子簇合物中, P_4 的电子结构已有过许多理论研究报告的报道^[1,2,3]。但对整个系列做系统的 SCF-MO 从头算研究迄今尚未见报道。本文将在多种基组水平上对这个系列的分子做全几何优化计算, 以讨论分子的稳定几何及其能量和相对稳定性, 并与实验结果作比较。

方 法 和 结 果

计算使用了包括 STO-3G、3-21G、3-21G*、4-31G 和 4-31G* 在内的多种基组, 以便对不同基组水平上的结果作出比较。* 号表示基组中包含有 *d*-型极化函数。不少研究已经发现, 对于含第二行元素的分子要对其结构(例如键长)做较精确可靠的定量描述, 必须考虑极化函数^[1,2]。

对每个分子的各种可能结构做了 4-31G* 水平上的振动频率计算。如果一个结构的振动频率全是实的, 则在其势能面上有真正的极小。相反, 虚振动代表一个势能面上无极小的结构。

几何优化是在限制对称性下进行的。例如对平面正方形(D_{4h}), 只优化一个变量, 即磷-磷键长, 在优化过程中所有原子都限制在同一平面内, 键角都是 90°, 且磷-磷边长都相等。对于线形结构($D_{\infty h}$), 几何优化有两个不同 P-P 键长的独立变量(中央的 P-P 和两端的 P-P), 但四个原子限制在同一直线上。在蝶形结构(C_{2v}), 优化的几何变量有三个, 一个是“蝶翼”的长

度(两个三角形“蝶翼”的四条边长保持相等),一个是“蝶身”的长度(即两个“蝶翼”共用的边)和一个角度(两“蝶翼”间的夹角)。在有的情况下,几何优化会使一种对称性结构转变为另一种对称性较高的结构。例如 P_4 在限制对称性 C_{2v} 下优化会导致正四面体的 T_d 结构。

全部计算使用 GAUSSIAN 82 从头算程序。计算是在 IBM-3081 和 MICRO VAXII 计算机上完成的。

表 1~4 列出了用各种不同基组对 P_4^{2+} 、 P_4 、 P_4^{2-} 和 P_4^{4-} 在几种可能的对称性下进行几何优化计算所得的相对能量。尽管改变基组时不同对称性结构间的能量差会有相当大的改变,但不同结构其稳定性的定性次序却不因基组的改变而改变。但是对能量较高的结构其稳定性的相对次序会因基组的不同而有变化。

表 1 不同基组水平上, P_4^{2+} 在各种对称性限制下算得的相对能量(kJ/mol)

Table 1 P_4^{2+} Relative Energy(kJ/mol) under Various Geometric Constrains and at Different Basis Sets

basis set	planar square D_{4h}	butterfly C_{2v}	regular tetrahedron T_d	planar trans C_{2h}	linear $D_{\infty h}$	flattened tetrahedron D_{2d}
STO-3G	141.0	101.7	274.9	109.6	169.9	0
3-21G	115.5	34.3	204.6	18.4	47.3	0
3-21G *	182.4	72.4	277.0	114.2	192.9	0
4-31G	133.9	74.5	199.6	97.1	162.8	0
4-31G *	199.6	63.2	275.7	121.0	233.5	0

表 2 不同基组水平上, P_4 在各种对称性限制下算得的相对能量(kJ/mol)

Table 2 P_4 Relative Energy(kJ/mol) under Various Geometric Constrains and at Different Basis Sets

basis set	planar square D_{4h}	butterfly C_{2v} geometry optimization leads to T_d	regular tetrahedron T_d	planar cis C_{2v}	linear $D_{\infty h}$
STO-3G	380.7		0	606.7	813.8
3-21G	210.0		0	331.6	393.7
3-21G *	309.6		0	512.1	559.4
4-31G	259.8		0	433.0	543.5
4-31G *	351.9		0	551.5	611.7

表 3 不同基组水平上, P_4^{2-} 在各种对称性限制下算得的相对能量(kJ/mol)

Table 3 P_4^{2-} Relative Energy(kJ/mol) under Various Geometric Constrains and at Different Basis Sets

basis set	planar square D_{4h}	butterfly C_{2v}	regular tetrahedron T_d	planar cis C_{2v}	planar trans C_{2h}	linear $D_{\infty h}$
STO-3G	0	99.6	590.8	257.3	236.4	769.4
3-21G	0	86.6	404.2	81.6	60.2	323.0
3-21G *	0	107.5	535.6	128.4	94.6	325.5
4-31G	0	73.6	412.1	131.4	113.0	422.6
4-31G *	0	97.1	501.7	149.8	120.9	364.8

表 4 不同基组水平上, P_4^{4-} 在各种对称性限制下算得的相对能量(kJ/mol)

Table 4 P_4^{4-} Relative Energy(kJ/mol) under Various Geometric Constrains and at Different Basis Sets

basis set	planar square D_{4h}	butterfly C_{2v} geometry optimization leads to D_{4h}	regular tetrahedron T_d	planar cis C_{2v}	planar trans C_{2h}
STO-3G	0		910.9	49.8	0
3-21G	218.0		751.0	20.9	0
3-21G *	288.7		895.4	20.9	0
4-31G	181.2		779.9	20.9	0
4-31G *	231.0		874.5	18.4	0

表 5~8 所列是磷的四原子簇合物分子在 4-31G * 基组水平上算得的优化几何参数。表中还列出了稳定构型(即势能面上是真正极小的结构)的振动力常数,其大小反映了它们的相对稳定性程度。

表 5 在 4-31G 水平上, P_4^{2+} 在各种对称下的优化结构和稳定结构的力常数(Hartree / Bohr)

Table 5 P_4^{2+} Optimized Geometried Structures for Various Symmetries and Force Constants for Stable Structures at 4-31G Level

planar square	butterfly	regular tetrahedron	planar trans	linear	flattened tetrahedron
					
$r = 2.202$	$r_1 = 2.015$ $r_2 = 2.552$ $\alpha = 50.9$	$r = 2.308$	$r_1 = 1.955$ $r_2 = 2.491$ $\alpha = 71.6$	$r_1 = 1.855$ $r_2 = 2.126$	$r = 2.153$ $\alpha = 1107.8$ force constant 0.2620(2,3) 0.1707(1,4)

表 6 在 4-31G * 水平上, P_4 在各种对称下的优化结构和稳定结构的力常数(Hartree / Bohr)

Table 6 P_4 Optimized Geometried Structures for Various Symmetries and Force Constants for Stable Structures at 4-31G * Level

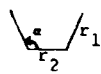
planar square	regular tetrahedron	planar cis	linear
			
$r = 2.147$	$r_1 = 2.190$ force constant 0.2581(1,2,3,4)	$r_1 = 2.062$ $r_2 = 2.056$ $\alpha = 101.2$	$r_1 = 1.926$ $r_2 = 1.905$

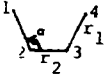
表 7 在 4-31G * 水平上, P_4^{2-} 在各种对称下的优化结构和稳定结构的力常数(Hartree / Bohr)

Table 7 P_4^{2-} Optimized Geometried Structures for Various Symmetries and Force Constants for Stable Structures at 4-31G * Level

planar square	butterfly	regular tetrahedron	planar cis	planar trans	linear
					
$r = 2.144$	$r_1 = 2.142$ $r_2 = 2.262$ $\alpha = 114.3$	$r = 2.410$	$r_1 = 1.991$ $r_2 = 2.389$ $\alpha = 119.2$	$r_1 = 2.000$ $r_2 = 2.333$ $\alpha = 109.7$	$r_1 = 2.018$ $r_2 = 1.854$
force constant					
0.2643 (1,2,3,4)	0.2747(2,3) 0.1775(1,4)				

表 8 在 4-31G * 水平上, P_4^{4-} 在各种对称下的优化结构和稳定结构的力常数(Hartree / Bohr)Table 8 P_4^{4-} Optimized Geometried Structures for Various Symmetries and Force Constants

for Stable Structures at 4-31G * Level

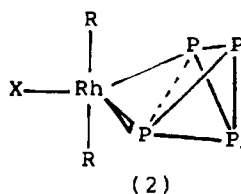
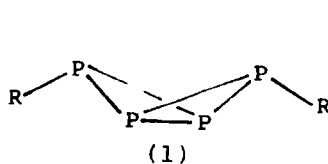
planar square	regular tetrahedron	planar cis	planar trans
			
$r = 2.448$	$r = 2.879$	$r_1 = 2.235$ $r_2 = 2.159$ $\alpha = 140.2$	$r_1 = 2.263$ $r_2 = 2.147$ $\alpha = 121.9$
force constant 0.1549 (1,2,3,4)		force constant 0.2135(2,3) 0.0801(1,4)	force constant 0.1985(2,3) 0.0971(1,4)

讨 论

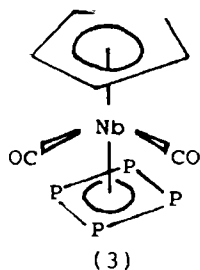
P_4^{2+} : P_4^{2+} 已经制得, 但并未有实验结构数据的报道^[4,5]. 在 C_2 对称性限制下, P_4^{2+} 经几何优化得到能量最低的结构是扁平四面体(D_{2d}), 并且在所有可能的结构中它是唯一全部振动频率都是实数的结构, 是势能面上真正的极小, 而其他结构都得虚振动频率。

P_4 : 实验上, P_4 和所有其他 20-电子的四原子簇合物的结构都是正四面体。在我们所计算的 P_4 的各种可能结构中, 正四面体(T_d)也正是唯一在势能面上有真正极小的结构。在蝶型的 C_{2v} 对称性限制下的几何优化会导致正四面体结构 T_d (见表 2)。表 6 中列出了平面顺式结构(C_{2v}) P_4 的优化参数。如对反式(C_{2h}) P_4 进行几何优化, 则结果是中央 P-P 键长变得愈来愈大, 这表明反式结构有解离成两个 P_2 的倾向。

P_4^{2-} : 游离的 P_4^{2-} 的结构至今未知, 但在其取代物 R_2P_2 和金属配合物中 P_4^{2-} 是蝶形的^[6,7,8]。如(1)和(2)所示。



在配合物(3)中, 磷四原子簇配体被认为是 P_4^{2-} , 它是平面正方形的^[9]。



我们的计算结果是在 P_4^{2-} 的势能面上有三个真极小, 其中最稳定的是正方形, 其次是蝶形, 再次是平面反式构型。在 4-31G * 水平上算得正方形 P_4^{2-} 中 P-P 键长是 2.144 Å, 比配合物(3)中的实验值 2.16 Å 稍短, 但在 1% 范围内。这一结果支持(3)中的四原子簇是 P_4^{2-} 而不是 P_4 (正四面体 P_4 中 P-P 键长为 2.223 Å)。但在多数化合物中 P_4^{2-} 具有蝶形结构, 而 4-31G * 计算结果却是蝶形结构要比正方形能量高出 97.07 kJ/mol。是什么原因使蝶形结构得以稳定呢? 既然正方形和蝶形都是势能面上的真实极小, 其间必有一能垒。这可从 MO 能级相关图

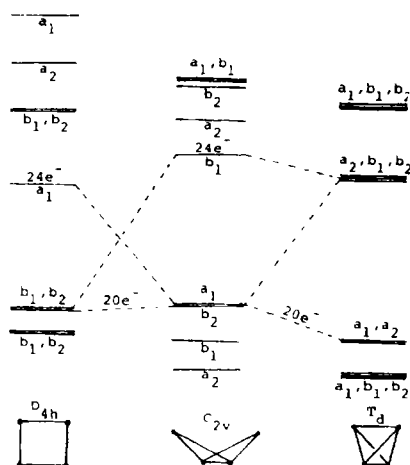
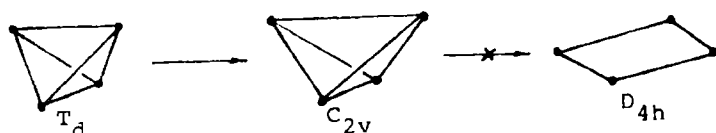


图 1 几种对称性下 P_4^{2-} 的 MO 能级相关图

Fig.1 MO's correlation diagram of P_4^{2-} for some symmetries

(图 1)看出, 22 个价电子的 P_4^{2-} 在正方形与蝶形间有 HOMO 与 LUMO 的相交。由于 HOMO-LUMO 能隙大, 可以预期由蝶形向正方形的转化会有一较大的活化能。这一过程是轨道对称性守恒原理所不允许的。图 1 的能级相关表明, 四面体 P_4 (20-电子) 转化成 P_4^{2-} (22-电子) 导致四面体一条棱的断开而成为蝶形。但相关图也表明, 蝶形进一步重排成正方形是对称性不允许的:



P_4^{4-} : 对 24-电子的 P_4^{4-} 所做的几何优化结果是平面顺式(C_{2v}), 平面反式(C_{2h})和平面正方形(D_{4h})结构都是势能面上的真正极小, 而四面体结构则不是。蝶形对称性下(C_{2v})的几何优化会导致平面正方形, 而线性结构($D_{\infty h}$)的几何优化结果是中央 P-P 键长不断增大而倾向于解离成两个 P_2^{2-} 。

由表 4 可知, 平面顺式结构与平面反式结构能量相差不多, 而正方形结构则要比它们高出约 230 kJ/mol。但正方形结构可以因与金属配合得以稳定化。例如在 MP_3 ($M = Co, Ni$ 等) 晶体中^[10], P_4^{4-} 就是稍微变形了的方形结构。

致谢: 本文的部分计算工作是在美国南卡大学完成的, 谨致谢意。

