科学通报
第41卷 第14期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年7月

P_{12}构型稳定性的理论研究*

冯健男 黄旭日 李泽生 孙家钟
(吉林大学理论化学研究所和理论化学计算国家重点实验室,长春 130023)

关键词 分子轨道 自然键轨道 原子簇 重叠布居

1 前言

近年来,开始了磷的原子簇稳定构型的研究[1-4]. Häser 等利用 TUBOMOLE 程序选择 SVP 基组,对 $P_{12}(D_{3d})$构型进行了优化,提出 $P_{12}(D_{3d})$原子簇存在的可能. 除去 $P_{12}(D_{3d})$构型外,本文进一步探索 P_{12}原子簇可能存在的其他稳定构型.

本文利用从头算 Gaussian-92 程序,选择 HF/6-31G* 基组,对原子簇 $P_{12}(D_{6h})$和 $P_{12}(C_{3v})$进行了优化,得到了可能稳定存在的结果. 为了对比,在该程序相同基组下对原子簇 $P_{12}(D_{3d})$进行优化. 对3种原子簇稳定构型进行了谐振频率计算. 结合 HF/6-31G* 基组下3种 P_{12}原子簇稳定构型的分子轨道和自然键轨道[5]分析,探讨了 P_{12}原子簇3种构型稳定性差异的原因. 对于 sp^3 杂化成键的磷原子簇而言,P-P-P 所成键角越接近 109°28′,接近该角度的数目越多,P_{12}原子簇越趋于稳定. 含有空的 $3d$ 轨道磷原子,在形成磷原子簇时,$3d$ 轨道的极化程序越大,P_{12}原子簇构型越趋于稳定.

2 结果与讨论

利用 Gaussian-92 计算程序,选择 HF/6-31G* 基组,对 P_{12}原子簇3种构型 D_{6h}、C_{3v}、D_{3d} 进行优化,优化的几何构型及其相应的键长均标注于图1中.

Hartree-Fock 总能量反映分子体系的热力学稳定程度. 在 HF/6-31G* 基组下,优化的 P_{12} 原子簇3种构型的 Hartree－Fock 能量为 $E_{P_{12}(D_{6h})} = -4\ 088.592\ 3$ hartree, $E_{P_{12}(C_{3v})} = -4\ 088.625\ 0$ hartree, $E_{P_{12}(D_{3d})} = -4\ 088.730\ 1$ hartree. 分别考虑零点振动能后,3种稳定构型总能量为:$E_{P_{12}(D_{6h})} = -4\ 088.567\ 5$ hartree, $E_{P_{12}(C_{3v})} = -4\ 088.600\ 8$ hartree, $E_{P_{12}(D_{3d})} = -4\ 088.704\ 0$ hartree. 从相对稳定性来看,最稳定的构型为 D_{3d}对称性,其次是 C_{3v}对称性,再次是 D_{6h}对称性.

在 HF/6-31G* 基组优化得到的稳定构型的基础上,进一步计算了原子簇 P_{12} 3种构型的谐振频率,因篇幅关系,本文将不列出. 计算的原子簇 P_{12} 3种构型谐振频率全部为正,表明 P_{12}原子簇3种构型全部是位能面上的稳定点. 电子态为 $^1A_{1g}$ 的 $P_{12}(D_{6h})$原子簇最低谐振频

1995-10-10 收稿,1996-03-05 收修改稿
* 国家自然科学基金和国家教委博士点基金资助项目

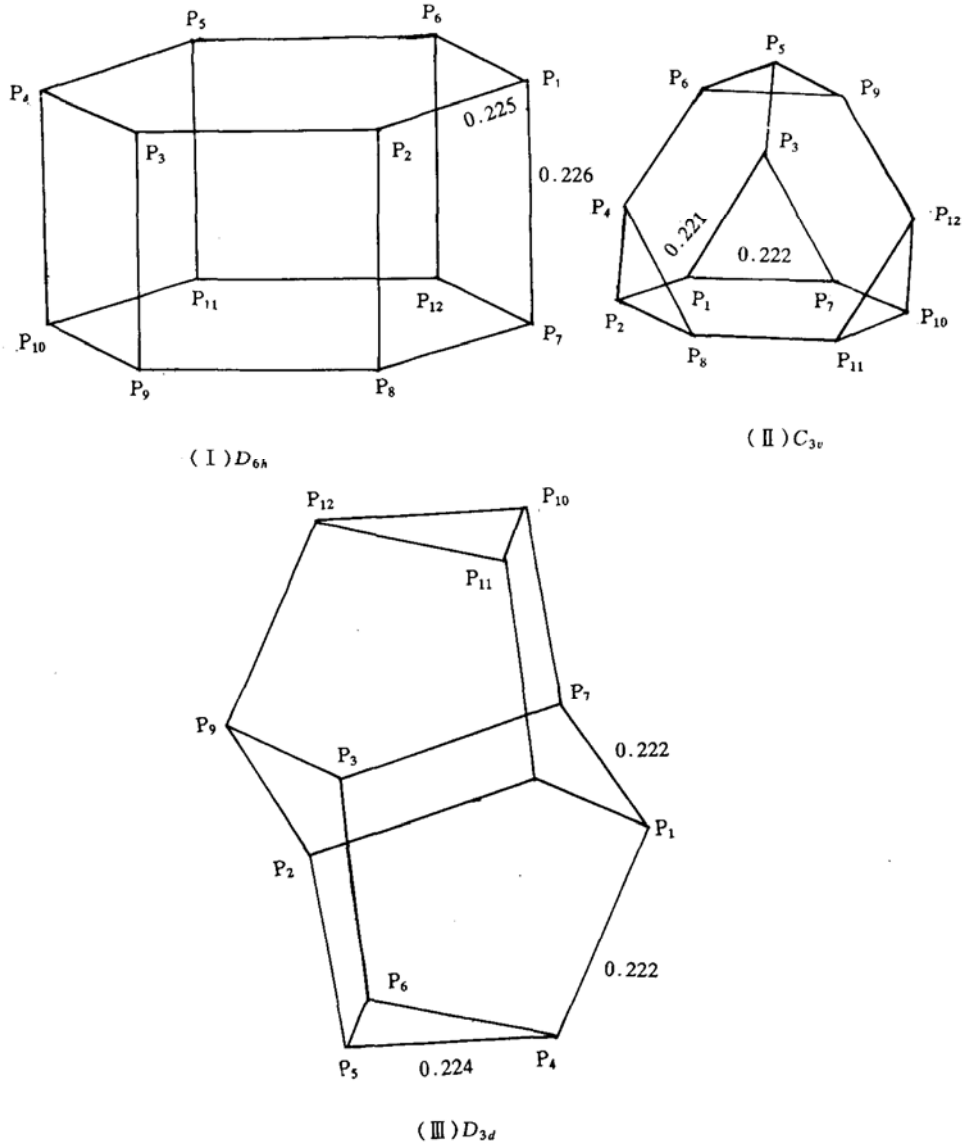


图 1　P_{12}原子簇 3 种优化构型

其中数字为键长，单位为 nm

率值为 78.91 cm^{-1}，振动模式为二重简并 E_{2v}，对应的振动温度为 113.54 K；电子态为$^1A_1$ 的 $P_{12}(C_{3v})$原子簇最低谐振频率值为 106.82 cm^{-1}，振动模式为二重简并 E，对应的振动温度为 153.69 K；电子态为$^1A_{1g}$的 $P_{12}(D_{3d})$原子簇最低谐振频率值为 154.59 cm^{-1}，振动模式为 E_u，对应的振动温度为 222.42 K. 对 P_{12}原子簇的 3 种构型最低振动温度进行对比，按照 3 种构型的相对热稳定性分析，最稳定构型为 D_{3d}对称性，其次为 C_{3v}对称性，再次为 D_{6h}对称性.

以 sp^3 杂化的磷原子结合成 P_{12}原子簇，3 种构型都含有 18 个磷-磷单键，也都含有 12 对孤电子对，总共占据了 30 个价层轨道. 在 HF/6-31G* 基组下，得到了 P_{12}原子簇 3 种构型分子轨道的电子组态，将 Mulliken 重叠布居列于表 1 中. 在该基组下，得到的自然键轨道分析列于表 2 中.

表1 HF/6-31G* 下 P_{12} 原子簇分子轨道分析

对称性	价层电子组态	Mulliken 重叠布居	
D_{6h}	$3s^{1.129}3p^{2.262}3s'^{0.644}$ $3p'^{0.841}3d^{0.149}$	p^1-p^2	0.160
C_{3v}	$3s^{1.152}3p^{2.252}3s'^{0.642}$ $3p'^{0.829}3d^{0.151}$	p^1-p^2	0.149
		p^1-p^7	0.073
D_{3d}	$3s^{1.109}3p^{2.299}3s'^{0.632}$ $3p'^{0.842}3d^{0.155}$	p^1-p^4	0.155
		p^1-p^7	0.161

表2 HF/6-31G* 下 P_{12} 原子簇自然键轨道分析

对称性	电子分布			杂化组成
	核	价层	活性区	
D_{6h}	9.999	4.942	0.059	$sp^{5.59}$; $sp^{6.23}$
C_{3v}	9.999	4.940	0.061	$sp^{5.03}$; $sp^{7.58}$; $sp^{7.70}$
D_{3d}	9.999	4.959	0.060	$sp^{5.08}$; $sp^{5.01}$; $sp^{8.31}$
	9.999	4.923	0.060	

表1中列出的 P_{12} 原子簇价层电子组态表明，极化的 $3d$ 轨道成分越大，该构型热稳定性越高. 该表列出的 P_{12} 原子簇 Mulliken 重叠布居表明，对称性高的 $P_{12}(D_{6h})$ 原子簇磷－磷之间结合紧凑，12对孤电子对分布密集于上下两正六边形附近，电子间斥力大，$P_{12}(D_{6h})$ 构型不稳定. 对称性较低的 $P_{12}(C_{3v})$ 原子簇，含有4个三角形，磷－磷结合较弱. $P_{12}(D_{3d})$ 原子簇中含有两个三角形，含有的六边形以椅式构象存在，避免了孤对电子的密堆积，从而起到稳定构型的作用.

从表2列出的 P_{12} 原子簇自然键轨道组成得知，不同构型 P_{12} 原子簇由于孤电子对的存在使得磷原子采取 s-p 不等性杂化. 不等性 s-p 杂化范围是5.1～8.4，按照杂化轨道理论，磷－磷夹角范围是 $\arccos(-1/5.1)$～$\arccos(-1/8.4)$，即在96.84°～101.31°范围内. 在 $P_{12}(D_{6h}$ 原子簇中，其36个键角中有12个120°角，24个90°角；$P_{12}(C_{3v})$ 原子簇中有24个120°角，12个60°角；$P_{12}(D_{3d})$ 原子簇中含有9个107.01°角，6个105.80°角，12个102.19°角，6个60°角. $P_{12}(D_{3d})$ 原子簇键角与杂化夹角最接近，键角数目与杂化夹角接近的数目最多，该构型最为稳定. 该表列出的 P_{12} 原子簇3种构型自然键轨道组成表明，核(Core)、价层(Valence)、活性区(Rydberg)三者中，核全部由磷原子内层 $1s^22s^22p^6$ 贡献，表明对于磷原子簇而言，内层电子对于原子簇结构及性质影响较小.

参 考 文 献

1 Jones R O, Hohl D. Structure of phosphorus clusters using simulated annealing-P_2 to P_8. J Chem Phys, 1990, 92(11): 6 710～6 721

2 Jones R O, Seifert G. Structure of phosphorus clusters using simulated annealing Ⅱ. P_9, P_{10}, P_{11}, anions P_4^{2-}, P_{10}^{2-}, P_{11}^{3-}, and cations P_n^+ to $n=11$. J Chem Phys, 1992, 96(10): 7 564～7 572

3 Marianne B, Klaus G. Monocyclic and polycyclic phosphanes. Chem Rev, 1993, 93(4): 1 623～1 667

4 Marco H, Vwe S, Reinhart A. Clusters of phosphoorus: a theoretical investigation. J Am Chem Soc, 1992, 114: 9 551～9 559

5 Carpenter J E, Weinhold F. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the "different hybrids for different spins" natural bond orbital procedure. J Mole Struc (Theochem), 1988, 169: 41～62