# IIIA 族元素甲基化合物的赝势从头算研究

王永成　耿志远　韦统师

（西北师范大学化学系，兰州 730070）

**关键词**　IIIA 族元素甲基化合物、赝势从头算、Koopmans 电离能

三甲基 IIIA 族元素化合物（$MMe_3$）的光电子能谱的实验研究已有不少报道[1-3]。然而，除 $BMe_3$ 外[1]，关于 Al，Ga，In 和 Tl 三甲基化合物电离能的理论计算还未曾见到[3]。前人关于 Al，Ga，In 三甲基化合物光电子能谱实验的光谱指定和电子结构的研究，都是假定其价电子基态组态与 $BMe_3$ 的组态相同为前提来进行的[2,3]。那么这种假设是否成立？其假设的依据——$BMe_3$ 的电子组态[1]是否正确？就其问题，本文用相对论赝势从头算方法计算了 $MMe_3$（M — B，Al，Ga，In，Tl）的 Koopmans 近似电离能，并对基态组态和电子结构进行了研究。

## 一、计 算 方 法

IIIA 族元素的三甲基化合物均属 $C_{3h}$ 点群结构，几何构型取文献[4]的实验数据。

对 B，C 和 H 选取 Dunning 的缩简 Gaussian 基组 $(9s, 5p/4s, 2p)$，$(4s/2s)$[5]。Al，Ga，In 和 Tl 用 Hay 的有效核芯势[6]，选用在 Hay 的价 STO-3G 基组[6]的基础上分裂为 3—21G 基组作为价轨道基组，采用相对论 PS-HONDO 程序，对 $BMe_3$ 和 $M'Me_3$（M′ = Al，Ga，In，Tl）分别进行了全从头算和赝势从头算。

## 二、计算结果及讨论

**1. 价电子组态**　本文计算出的 $BMe_3$ 与 $M'Me_3$ 的基态组态

$BMe_3$:$(1a')^2(1e')^4(2a')^2(1a'')^2(2e')^4(1e'')^4(3a')^2(3e')^4$，

$M'Me_3$:$(1a')^2(1e')^4(1a'')^2(2e')^4(1e'')^4(2a')^2(3a')^2(3e')^4$

不同，且与文献[1]的基态组态 $(2e')^4(3a')^2(1e'')^4(3e')^4$ 也不一致。为了明确基态组态结构，用 Gaussian 82 程序，对 $BMe_3$ 和 $AlMe_3$ 进行了 4—31G 水平上的计算验证，其结果与 PS-HONDO 程序计算结果相同，肯定了 $BMe_3$ 和 $M'Me_3$ 的基态组态不同的结论。本文认为文献[1]中的 $BMe_3$ 基态组态和光谱项的指定有误，而且 $BMe_3$ 的组态不能作为 $M'Me_3$ 的参照组态。

**2. 电离能的计算**　用 Koopmans 定理近似计算了从 B 到 Tl 的三甲基化合物的近似电离能。为了便于与实验谱图比较，将计算的分离谱表示于图 1。由于 Koopmans 近似带有正误差，除 $TlMe_3$ 无实验数据可供参考外，其它计算的电离能均比实验电离能[1-3]高 1.0—1.5eV。但图 1 与光电子能谱[1-3]谱带宽度、强弱及峰肩相对位置的变化趋势很吻合。用 Gaussian 82程

1991-10-28 收稿，1992-04-02 收修改稿

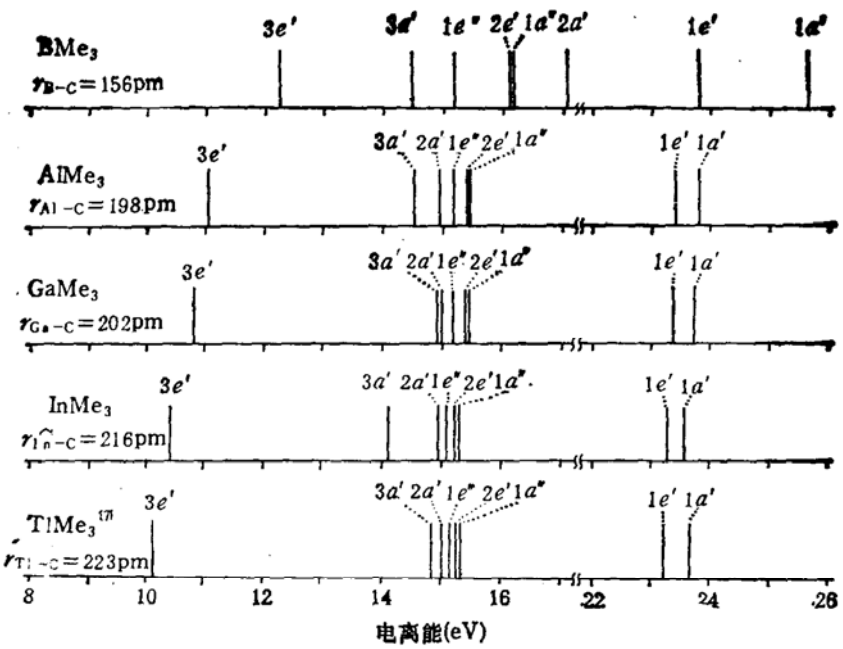



图 1　$MMe_3$ 的 Koopmans 电离能分离谱谱图

序计算的 $BMe_3$ 和 $AlMe_3$ 各电离能间相对能差与图 1 基本相等，其电离能更接近于实验值.

**3. 电子结构**　根据分子轨道组成分析，$3e'$ (HOMO) 是由M的 $np$ 轨道与甲基 C 的 $2s,2p$轨道组成的 $\sigma_{M-C}$ 轨道. 从B到 Tl，原子半径增大，$np$ 轨道能量增高，引起 $3e'$ 轨道能量升高，$\sigma_{M-C}$ 键强度减弱. 由M的 $ns$ 轨道占主要成分的 $3a'$($BMe_3$ 是 $2a'$)是又一个 $\sigma_{M-C}$ 键轨道，其轨道能量的高低由M的 $ns$ 轨道能量决定. $2a'$($BMe_3$ 是 $3a'$) 是甲基群的 $\sigma_{C-H}$ 键轨道. 由于 B$2s$ 轨道能量最低，相应的 $\sigma_{B-C}$ 轨道能级落在了 $\sigma_{C-H}$ 的下面(见图 2). M 的 $ns$ 形成分子轨道 $3a'$ (或 2 $a'$)时，其能量都降低了 1.55a. u. 左右，而 $\sigma_{C-H}$ 轨道能量基本不变. $1e''$ 为纯净的甲基群 $\sigma_{C-H}$ 轨道，其能量几乎都相等. 在占据轨道中，M$npz$ 以很小的成分仅包含在甲基群成键轨道$1a''$内，而且 M$2pz$ 的布居数较小(B:0.113, Al:0.051, Ga:0.046, In:0.036, Tl:0.032). 可认为M的价轨道采取 $sp^2$ 杂化，空的 $np_z$ 轨道与甲基群的 C$2pz$ 和 H$1s$ 组成了带有一定 $\pi$ 性质的 $1a''$ 轨道，其反键轨道 $\pi^*$ 是 $2a''$ (LUMO). 由于 $1a''$ 的离域性，甲基群上的负电荷向 M$npz$ 空轨道进行了少量的反馈，此结论与文献[2]一致.

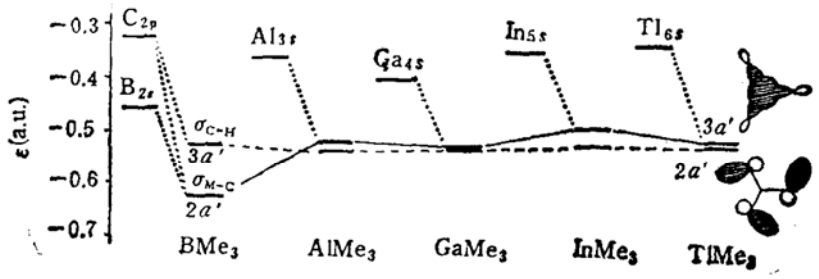



图 2　$MMe_3$ 的 $2a',3a'$ 轨道能级图

图中的 C$2p$, M$ns$ 轨道能量取自文献[8]

**4. 某些物理量之间的关系** 用最小二乘法对 $MMe_3$ 的某些物理量进行了线性回归分析，其结果列于表 1，它们的相关系数都在 0.9 以上，说明了这些物理量之间都有较好的线性关系，它支持了以上电子结构分析中的某些观点。

表 1 某些物理量之间的线性关系

| 相关物理量 | 线性关系式 | 相关系数 |
|---|---|---|
| $\delta_{3e'}\sim r_{M-C}$ | $\delta_{3e'}=0.6274-1.135\times10^{-3}r_{M-C}$ | 0.9980 |
| $\delta_{3e'}\sim R_M$（金属） | $\delta_{3e'}=0.5329-9.223\times10^{-4}R_M$（金属） | 0.9856 |
| $\delta_{3e'}\sim R'_M$（共价） | $\delta_{3e'}=0.5480-1.143\times10^{-3}R'_M$（共价） | 0.9877 |
| $\delta_{3e'}\sim\delta_{Mnp}$[8] | $\delta_{3e'}=0.2318+0.8971\delta_{Mnp}$ | 0.9532 |
| $\delta_{3e'}\sim\delta_{Mns}$[8] | $\delta_{3e'}=3.466+1.058\delta_{Mns}$ | 0.9014 |

## 参 考 文 献


[1] Fuss, W., Bock, H., *J. Chem. Phys.*, **61**(1974), 1613.

[2] Barker, G. K. et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, 1765.

[3] Ibuki, T. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **160**(1989), 152.

[4] Suttom, L. E. (ed)., *Table of Interatomic Distance and Configurations in Molecules and Ions*, Special Publication No.11, The Chemical Society, London, 1958.

[5] Dunning, T. H., *J. Chem. Phys.*, **53**(1970), 2823.

[6] Wadt, W.R., Hay, P.J., *J. Chem. Phys.*, **82**(1985), 284.

[7] Schwerdtfeger, P. et al., *J.Amer. Chem. Soc.*, **111**(1989), 15.

[8] Herman, F., Skillman, S., *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hall, inc., Englewood Cliff, N.J., 1963.