

BH_4^- , CH_4 , NH_4^+ , AlH_4^- , SiH_4 , PH_4^+ , GeH_4 的 SCF- X_α 计算方法研究

张明瑜 于微舟 江元生 唐敖庆

(吉林大学理论化学研究所, 长春)

摘 要

本文通过球半径比的优化选择, 给出了七个含氢正四面等价电子分子的 SCF- X_α 方法非重叠近似方案的计算结果。就中性分子 CH_4 , SiH_4 及 GeH_4 而言, 总能量和结合能计算值有了显著改进, 使 SiH_4 和 GeH_4 的成键稳定性得到了合理说明。对离子计算, 同时给出了 Watson 球存在和不存在的计算结果, 通过对比, 说明自由离子是一种更不稳定的状态, 而 Watson 球确是稳定离子的环境的合理模拟。对离子的结合能也作了讨论, 并联系了有关晶体化合物的热稳定性作出了解释。与此同时, 还发现优化球半径比与中央原子的电负性存在线性关系, 且符合于 Virial 定理的要求。

X_α 方法的原理和应用已经作过多次总结^[1-5], 它广泛地用于过渡态能级计算, 以解释 ESCA 实验数据。近年来, 也开始注意其他单电子性质的计算^[6-8]。众所周知, 若要讨论分子的化学稳定性, 则总能量计算甚为重要。但是非重叠近似方案下, 即使对高度对称分子如 SiH_4 及 GeH_4 ^[9] 也给出了过高的总能量值, 不能解释它们的稳定性。

X_α 方法带有半经验性质, 包含三种可变因素: 交换位能参数 α , 球半径比和重叠球的大小。 α 的选择已有较统一的标准, 且对计算结果影响不灵敏^[10]。Norman 在重叠球方案计算中, 采用 Virial 比来限制重叠球的大小^[11,12]。在非重叠球方案中, 球半径比的变化对某些简单多原子分子计算结果的影响, 似有需要作出研究, 包括: 是否存在优化球半径比, 有何物理意义, 以及能否改善某些对称分子的成键图象等。本文通过七个正四面含氢等价电子分子的计算, 得到了肯定的结论。

对于离子计算, X_α 方法通过引进 Watson 球提供与实际较接近的方案, 由于温和条件下, 离子均以晶体或溶液存在, 它的周围总是形成相反电荷的“氛”, 以保持中性稳定状态。绝大部分实验测定, 也都是在温和条件下进行的。讨论离子的化学性质, 应采纳这种模型。本文同时给出有 Watson 球和无 Watson 球的计算结果, 通过对比, 表明自由离子的不稳定性主要来源于前线轨道的活泼性。对稳定离子, 按照 Watson 球模型给出了总能量和结合能的计算公式, 通过四个离子 BH_4^- , AlH_4^- , NH_4^+ , PH_4^+ 的结合能计算值, 表明硼盐和铝盐具有相近的化学稳定

性,而磷盐比对应的铵盐不稳定得多。

一、优化球半径化

在已知键长条件下,改变球半径比,计算总能量,对所有七个计算过的分子及离子,均找到了最佳球半径比,其时总能量最低。由于这七个分子的结构相同,配位原子均为 H,中央原子 $M = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ge}$, 故可以 R_M 代表 M 的球半径, R_H 代表 H 的球半径, R_{M-H} 代表键长。计算时的 α 值均采用传统的 Schwatz 值^[13], 见各附表, 各区分波 $l_{\max}$ 的取值分别为 $l_M = 2, l_H = 1, l_{\text{out}} = 2$ 。以 CH_4 为例,当 R_{C-H} 取作 2.111a.u. 时^[14], 能量最低点出现在 $R_C/R_H = 2.20 \pm 0.10$ 的范围,见下表(能量单位为 Rydberg)。

表 1 $R_{C-H} = 2.111 \text{ a. u}$ 时 CH_4 总能量与 R_C/R_H 的关系

R_C/R_H	3.33	2.37	2.17	2.00	1.67
E (总能量)	-80.128	-80.238	-80.244	-80.234	-80.142

进一步的计算是应用优化球半径比,找出 R_{C-H} 的优化值,结果是 $R_{C-H} = 2.150 \text{ a.u.}$ 此键长值比实验值 2.067a. u. 大 4%。然后,需要再一次找出 R_C/R_H 的优化值;计算表明仍然保持在这一范围内,见下表

表 2 $R_{C-H} = 2.150 \text{ a. u.}$ 时, CH_4 总能量与 R_C/R_H 的关系

R_C/R_H	3.33	2.25	2.00	1.67
E	-80.114	-80.224	-80.240	-80.157

这说明随着 R_{C-H} 的选取不同, R_C/R_H 的优化值变动是很小的。

对 SiH_4 和 GeH_4 的计算,得到了类似结论。表 3 给出两种键长,其中之一是最优键长下的优化球半径比 (R_M/R_H)。

表 3 SiH_4 及 GeH_4 的优化球半径比

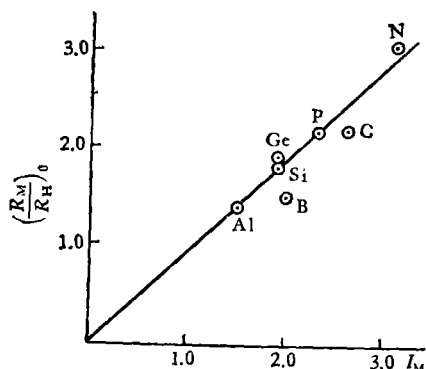
	R_{M-H}	$(R_M/R_H)_0$	R_{M-H}	$(R_M/R_H)_0$	$\Delta E / \Delta \left(\frac{R_M}{R_H} \right)_0$
SiH_4	2.80	1.85 ± 0.05	3.16	1.80 ± 0.05	0.05 ± 0.01
GeH_4	2.94	1.95 ± 0.05	3.38	1.85 ± 0.05	0.05 ± 0.01

虽然,两种键长的差距分别是 0.36 和 0.44,然而优化半径比只大约变动 0.05—0.10。表 3 的最后一列也给出能量最低点附近的曲线斜率,其数值表明,在优化球半径比附近,总能量的变动是很小的。因此,在实验键长下,确定的优化球半径比,在键长略作变动时,也是适用的。按照这一准则,找到了全部七个分子的优化球半径比,列表如下

表 4 优化球半径比和原子电负性

	CH_4	SiH_4	GeH_4	BH_3^-	AlH_4^-	NH_4^+	PH_4^+
$(R_M/R_H)_0$	2.20	1.80	1.90	1.50	1.35	3.10	2.30
I_M	2.60	1.90	1.90	2.00	1.50	3.05	2.15

表 4 中也列出了中央原子 M 的电负性数据。对比之下,可以看出 $(R_M/R_H)_0$ 与 I_M 之间存在着很好的协调关系,是一条通过原点的近似直线,斜率接近于 1,见左图。



以上结果是可以理解的。由于这七个分子的结构相同,价电子数相同,它们的唯一变化因素是中央原子的核电荷和内层电子数,而原子电负性正与这种因素有关。另外,在完全相同的结构环境中, $(R_M/R_H)_0$ 应描写中央原子 M 容纳电子的能力。两者之间存在协调关系,不是偶然的。这说明对这类氢化物,中央原子的电负性可以提供优化半径比的一种估算,且能给出比采用 Slater 共价半径比更好的计算结果。

以下还将看到,采用优化球半径比,不仅给出更合理的总能量值,而且也满足 Virial 定理,给出接近 1 的 Virial 比值。

二、 CH_4 , SiH_4 及 GeH_4

Danese^[24] Sink 及 Juras^[9] 曾先后给出这三个分子的非重叠方案的计算结果。虽然,过渡态能级和 ESCA 数据符合较好,但 SiH_4 及 GeH_4 的总能量和结合能过小,不能解释它们的实际稳定性。这些作者也曾注意到球半径比的影响,却未给出应有的结果。

本文采用优化半径比,重新对这三个分子作了计算。为了便于比较,所采用的交换位能参数与前作者相同,具体数值见下表

表 5 CH_4 , SiH_4 及 GeH_4 的 α 数据表

	α_H	α_M	α_{in}	α_{out}
CH_4	0.97804	0.75847	0.93413	0.97804
SiH_4	0.97804	0.72751	0.92793	0.97804
GeH_4	0.97804	0.70684	0.92380	0.97804

计算结果列在表 6, 7, 8 中,包括电离能,总能量,结合能及平均键能,平衡键长,优化球半径比及 Virial 比值。与此同时,也列出前人同类结果, Hartree-Fock 从头计算结果以及实验值以资比较。能量单位均为 Rydberg, 它等于 $1/2 \text{ a. u.}$; 但平均键能采用习惯上的千卡/克分子单位。键长也是原子单位。

表 6 CH_4 的计算结果

	本 文	$X_\alpha^{[14]}$	H-F ^[15]	实 验
$1t_2$	1.062	1.140	1.082	1.03 [16]
电离能 $2a_1$	1.645	1.729	1.884	1.70 [16]
$1a_1$	21.89	21.97	22.42	21.40 [16]
总能量	-80.246	-80.238	-80.334	-81.044[15]
结合能	0.96	0.93	0.96	
平均键能	75.6			99 [17]
$-2T/V$	1.00037			
$(R_{C-H})_0$	2.150	2.109	2.053	2.067
$(R_C/R_H)_0$	2.142	2.372		

表 7 SiH_4 的计算结果

	本 文	$X_\alpha^{[9]}$	H-F	实 验
$2t_2$	1.012	0.880	0.874 [18] 0.971 [19] 0.878 [20]	0.943[21] 0.709[22] 0.897[23]
电离能 $3a_1$	1.360	1.302	1.461 [19] 1.424 [20]	1.336[21]
$1t_2$	8.388	7.963	8.453 [19]	7.904[24]
$2a_1$	11.444	11.00		10.956[24]
总能量	-582.357	-581.792		
结合能	0.714	0.083	0.807 [19]	0.978[25]
平均键能	56.022	6.512	63.289	76.0
$-2T/V$	1.000031			
$(R_{Si-H})_0$	3.160	2.88		2.80 [22]
$(R_{Si}/R_H)_0$	1.786	3.473		

表 8 GeH_4 的计算结果

	本 文	$X_\alpha^{[9]}$	实 验
$4t_2$	0.962	0.912	0.916[21] 0.881[22]
电离能 $4a_1$	1.372	1.390	1.353[21]
$3t_2$	3.113	2.787	
$1e$	3.112	2.787	9.169
$2t_2$	9.328	8.971	9.537[24]
总能量	-4155.290	-4154.7989	
结合能	0.653	0.0809	0.882[26]
平均键能	51.2	6.3	69.0
$-2T/V$	1.000002		
$(R_{Ge-H})_0$	3.380	3.195	2.834[22]
$(R_{Ge}/R_H)_0$	1.953	3.454	

容易看出,与前人采用实验键长计算电离能的结果相比,有增大的趋势,但与实验数据仍保持较好的符合,且次序和间隔正确. 与前人采取最优键长的总能量计算值相比,结果有较大改善,结合能(或平均键能)保持与实验值相同的次序 $C > Si > Ge$,且定量符合程度普遍地超过 70%,而与 Hartree-Fock 从头计算结果相接近. 值得再提到的是 SiH_4 及 GeH_4 的成键本质得到了基本改正,说明非重叠近似方案对这类高度对称分子,能够给出合理的化学键描述. 表中给出的 Virial 比 $-2T/V$ 值均非常接近 1,说明优化球半径比既给出非重叠方案下的能量极低点,且满足 Virial 定理的要求.

三、 BH_4^- , AlH_4^- ; NH_4^+ , PH_4^+

由于离子的稳定状态是晶体或溶剂化状态, X_α 方法用 Watson 球描写外场的稳定效应. 关于 X_α 方法中的单电子方程为^[3]

$$\left[f_1 + \int \rho(2) g_{12} d\tau_2 - 6\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(1) \right)^{1/3} \right] u_i(1) = \epsilon_i u_i(1). \quad (1)$$

式中波函数 u_i 及密度函数 ρ 中的数学代表电子的空间坐标. 左端第二项为库仑排斥项,第三项为交换位能项; f_1 为单电子算符,当有 Watson 球存在时,取次形

$$f_1 = -\nabla_1^2 - \sum_a \frac{2Z_a}{r_{a1}} - \frac{2\bar{Q}}{R_>}. \quad (2)$$

(2) 式中第一项是动能算符,第二项是核吸引位能,第三项是 Watson 球上的电荷 $\bar{Q}$ 对电子的作用位能. 当电子在 Watson 球内时, $R_>$ 等于球半径 R_0 ,当电子在球外时, $R_>$ 就等于电子的径向坐标. 将 (2) 式代入 (1) 式,通过解 (1) 式就能求得离子的能级和波函数.

容易推出,离子的总能量可写成以下形式

$$E = E_0 + \frac{1}{2} E_c. \quad (3)$$

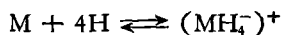
E_0 代表电子及核自身作用的能量,形式上和中性分子的总能量表达式相同; E_c 代表 Watson 球与离子的作用能. 由于 E_c 是离子与其晶体环境的相互作用能,只能取其一半为属于离子,另一半则属于晶体环境. 不难推导出 E_c 具有以下形式

$$E_c = 2 \left(\sum_a Z_a - Q_{in} \right) \frac{\bar{Q}}{R_0} - 2 \int_{R_0}^{\infty} \frac{\sigma(1)\bar{Q}}{r} d\tau. \quad (4)$$

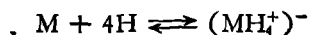
式中 $\sum_a Z_a$ 代表核电荷之和, Q_{in} 为 Watson 球内的电子电荷, $\sigma(1)$ 为球外电荷密度函数. 由

(3) 及 (4) 式就可计算出离子的总能量.

关于晶体中离子的结合能,应看作由其组成中性原子化合成晶体环境下离子这一过程所放出的能量,后者由离子及其 Watson 球所描述,总能量 E 由 (3) 式定义,即



或



中的能量变化,

$$\Delta E = E_M + 4E_H - E. \quad (5)$$

因此,通过计算自由原子及晶体离子的总能量,就得到稳定离子的结合能。

应用以上结果,和处理中性分子一样,在 TQ-16 机器上编制了程序,计算了 BH_4^- , AlH_4^- ; NH_4^+ , PH_4^+ 四个离子。下面给出 Watson 球模型下较完整的计算结果,包括能级、电离能、总能量、结合能、平均键能等。为了说明 Watson 球的稳定化作用,也给出了无 Watson 球存在时的能级和总能量。计算中所采用的参数值列于表 9 中。计算结果列于表 10 中,为区别两种能级和总能量,以 I 和 II 分别代表有、无 Watson 球,其他数据,均是有 Watson 球时计算的。

比较表中的 I, II 数据,除总能量相差 0.3 Ryd 左右外,前线轨道能量也大约相差 0.5 Ryd。对于负离子,无 Watson 球时,所有能级包括最高占据轨道均升高 0.4—0.5 Ryd; 对正离子,则普遍

表 9 BH_4^- , AlH_4^- , NH_4^+ , PH_4^+ 参数表

	α_H	α_M	α_{10}	α_{out}	R_{M-H}	$(R_M/R_H)_0$
BH_4^-	0.97804	0.76531	0.93549	0.97804	2.37	1.494
AlH_4^-	0.97804	0.72853	0.92814	0.97804	3.10	1.360
NH_4^+	0.97804	0.75197	0.93283	0.97804	1.95	3.125
PH_4^+	0.97804	0.72620	0.92767	0.97804	2.68	2.273

表 10 BH_4^- , AlH_4^- , NH_4^+ , PH_4^+ 计算结果

	BH_4^-			AlH_4^-		
	I	II	电离能	I	II	电离能
$3a_1$	-0.035			$4a_1$	-0.042	
$1t_2$	-0.772	-0.224	1.004	$3t_2$	-0.156	
$2a_1$	-1.112	-0.558	1.360	$2t_2$	-0.703	-0.271
$1a_1$	-13.418	-12.893	15.050	$3a_1$	-0.892	-0.457
E	-54.357	-54.110		$1t_2$	-5.416	-4.987
ΔE	1.323			$2a_1$	-8.168	-7.739
平均键能	103.8			$1a_1$	-111.016	-110.589
$-2T/V$	1.0032			E	-489.017	-488.812
				ΔE	1.286	
				平均键能	100.9	
				$-2T/V$	1.00065	

	NH_4^+			PH_4^+		
	I	II	电离能	I	II	电离能
$3a_1$	-0.050	-0.548		$4a_1$	-0.137	-0.619
$1t_2$	-0.834	-1.578	1.098	$3t_2$	-0.202	-0.734
$2a_1$	-1.631	-2.383	1.935	$2t_2$	-0.888	-1.437
$1a_1$	-28.061	-28.776	30.233	$3a_1$	-1.392	-1.944
E	-113.341	-112.865		$1t_2$	-9.515	-10.056
ΔE	0.776			$2a_1$	-13.026	-13.567
平均键能	60.9			$1a_1$	-152.954	-153.493
$-2T/V$	0.9944			E	-685.304	-684.996
				ΔE	0.035	
				平均键能	2.7	
				$-2T/V$	1.00027	

降低。这说明,一旦 Watson 球被破坏, BH_4^- 及 AlH_4^- 就易于丢失电子,而 NH_4^+ 及 PH_4^+ 易于得到电子,而发生反应。也就是说,自由离子比晶体离子不稳定得多;而 BH_4^- 及 AlH_4^- 的强还原作用常常需在流动状态或受到微扰的情况下发生。 NH_4^+ 及 PH_4^+ 则常常容易分解产生 NH_3 及 PH_3 。

电离能和结合能(或平均键能)的定量结果,暂无恰当数据可资比较。和气体 Al-H 键能 $65 \text{ kcal/mol}^{[27]}$ 及 N-H 键能 $120.7 \text{ kcal/mol}^{[28]}$ 比较,负离子的计算值偏高,正离子偏低,但定性次序是合理的。

对于 BH_4^- 及 AlH_4^- , 它们的平均键能相近,这类硼盐和铝盐应具有相似的热稳定性。对 NH_4^+ 及 PH_4^+ , 平均键能相差较大,表明磷盐比铵盐不稳定得多,这与一些实验现象一致。例如, PH_4X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 在 $220-335^\circ\text{K}$ 完全分解,而同类铵盐需在 $500-650^\circ\text{K}$ 的范围才分解^[29]。再者, PH_4I 遇水较 NH_4I 更易分解



也与平均键能和最低空轨道的相对高低一致。

参 考 文 献

- [1] Slater, J. C., *The Calculation of Molecular Orbitals*, New York Wiley, 1979.
- [2] Johnson, K. H., *Adv. Quant. Chem.*, **7**(1973), 143.
- [3] ———, et al., in *Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids* (Eds. Herman, F., et al.), Plenum Press, New York, 1973, 161.
- [4] Rösch, N., *Electrons in Finite and Infinite Structure* (Eds. Phariseau, P. & Scheire, L.), B24, Plenum Press, New York and London, 1977.
- [5] Weinberger, P. & Schwarz, K., *Theoretical Chemistry* (Eds. Dixon, R. N., et al.), **3**(1978), London, 258.
- [6] Woodruff, S. B. & Wolfsberg, J., *Chem. Phys.*, **65**(1976), 3687.
- [7] Cook, M. & Kaplus, M., *ibid.*, **72**(1980), 7.
- [8] Case, D. A., *ibid.*, **73**(1980), 3294.
- [9] Sink, M. L. & Juras, G. E., *Chem. Phys. Lett.*, **20**(1973), 474.
- [10] Connolly, J. W. & Sabin, J. R., *J. Chem. Phys.*, **56**(1972), 5529.
- [11] Norman Jr, J. G., *ibid.*, **61**(1974), 4630.
- [12] Alti, C. D. & Derleva, P., *Chem. Phys.*, **35**(1978), 283.
- [13] Schwarz, K., *Phys. Rev.*, **B5**(1972), 2466; *Theor. Chim. Acta*, **34**(1974), 235.
- [14] Danese, J. B., *Int. J. Quant. Chem.*, **6S**(1972), 209—215.
- [15] Kravss, M., *J. Chem. Phys.*, **38**(1963), 564.
- [16] Siegbahn, K., et al., *ESCA Applied to Free Molecules*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1969.
- [17] Ebsworth, E. A. V., *Volatile Silicon Compounds*, Macmillan, N. Y. 1963.
- [18] Cook, D. B. & Palmieri, P., *Chem. Phys. Lett.*, **3**(1969), 219.
- [19] Rothenberg, S., et al., III, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**(1970), 3243.
- [20] Moccia, T., *J. Chem. Phys.*, **40**(1964), 2164.
- [21] Potts, A. W. & Price, W. C., *Proc. Roy. Soc.*, **A326**(1972), 165.
- [22] Pullen, B. P., et al., *J. Chem. Phys.*, **53**(1970), 768.
- [23] Neuert, H. & Glasen, H., *Z. Naturforsch.*, **A7**(1952), 410.
- [24] Hayes, W. & Brown, F. C., *Phys. Rev.*, **A6**(1972), 21;
———, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **27**(1971), 774;
———, *Contemp. Phys.*, **13**(1972), 441.
- [25] Gunn, S. R. & Green, L. G., *J. Phys. Chem.*, **65**(1961), 779.
- [26] Korringa, J., *Physica*, **13**(1947), 392.
- [27] Wade, K., *J. Chem. Educ.*, **49**(1972), 502.
- [28] Cottrell, T. L., *The Strength of Chemical Bond*, 1958.
- [29] Heslop, R. B. & Jones, K., *Inorganic Chemistry*, 1976.