

B₂H₆ 分子的几何构型*

阎世英^{1,2)†} 马美仲^{1,3)} 朱正和¹⁾

¹⁾ 四川大学原子分子物理所, 成都 610065)

²⁾ 青岛大学理工学院物理系, 青岛 266071)

³⁾ 烟台师范学院物理系, 烟台 264025)

(2004 年 9 月 7 日收到, 2004 年 11 月 2 日收到修改稿)

采用 Gaussian 98 程序中 B3P86, BP86, B3LYP, BLYP, UHF, HF 及 LSDA 等方法, 对 B₂H₆ 分子可能的 D_{3d}, D_{3h}, D_{2d} 和 D_{2h} 平面型状态及立体型状态的几何构型五种情况的 1 重态及 3 重态进行了优化, 得到该分子基态为 1 重态, 它的电子状态是 ¹A_g. B₂H₆ 的几何构型仍然是传统的对称性为乙烯式的 D_{2h} 结构, 其构型如图 9 所示, 其能量最低, 是 -53.5865H. a. u.. 两个硼原子与四个 H 原子所在平面垂直于两个硼原子及另外二个 H 原子所在平面, 二个硼原子之间的距离是 R₁₂ = 0.17542nm, B 原子及 H 原子之间的距离是 R₁₇ = 0.13149nm, R₁₃ = 0.11884nm, 它们之间的夹角分别是 ∠314 = ∠526 = 121.93°, ∠817 = ∠827 = 96.3°. B₂H₆ 中硼原子采用不等性的 sp³ 轨道和另一硼原子的不等性的 sp³ 轨道及氢原子的 1s 轨道交互重叠生成桥式三中心双电子键. 三中心双电子键比双中心双电子键更为稳定, 计算结果也证实了这一点.

关键词: B₂H₆, 密度泛函, 几何构型, 优化

PACC: 3420, 3520G

1. 引言

B₂H₆(乙硼烷)的分子结构问题既是一个老问题, 也是一个新问题. 最近, 国外有些学者认为, B₂H₆ 的分子结构不是人们几十年来一直认为的传统的对称性为乙烯式的 D_{2h} 结构, 他们认为 B₂H₆ 的几何构型可能是乙烷式的 D_{3h} 或者 D_{3d}, 也有人认为 B₂H₆ 的几何构型是对称性为乙烯式的 D_{2d} 或者 D_{2h}, 其中 D_{2h} 又包括两种情况, 即立体式 D_{2h} 和平面式 D_{2h}. 如图 1 和 2 所示. 这样, 对 B₂H₆ 的几何构型共有五种情况. 长期以来, 六氢化二硼 B₂H₆ 的分子结构是一个重要的争执的焦点问题, 其核心就是原子核的构型问题. 对于 B₂H₆ 分子来讲, Sidgwick 认为^[1], 电子对被用来生成硼-硼键和四个硼-氢键, 而在硼原子和其余两个氢原子之间则生成单电子键. Diltley 确定了它的几何构型为类乙烯分子结构^[2], 并且已经用光谱和其他物理证据予以证实. 利用电子衍射方法进行过仔细测定, 已得出该分子大小. 针对上述情

况, 本文采用 Gaussian 98 程序^[3], 利用 B3P86, BP86, B3LYP, BLYP, UHF, HF 及 LSDA 等方法, 分别就该五种情况进行了仔细研究, 对 B₂H₆ 分子可能的 D_{3d}, D_{3h}, D_{2d} 和 D_{2h} 平面型状态及立体型状态的几何构型五种情况的 1 重态及 3 重态进行了系统计算. 它的电子状态是 ¹A_g, 得到 B₂H₆ 的几何构型仍然是传统的对称性为乙烯式的 D_{2h} 结构的结论, 其构型如图 8 所示, 其能量最低. B₂H₆ 又名二硼烷、六氢化二硼, 它可以用作链烯烃聚合时的催化剂、橡胶硫化剂、还原剂、火箭燃料, 还可以用作化学反应的掺和剂等, 在民用工业、国防建设等行业中具有很大的发展前景^[4]. 同时, 乙硼烷的特殊结构——三中心两电子结构化合物的典型代表. 所以对于该化合物的实验和理论研究受到很大关注. 但是由于其稳定性差, 在空气中会自燃发生爆炸、遇水会分解, 并且对人体有比较大的毒性等, 很难在实验上准确得到测量, 因此, 理论上计算和预测其分子结构和特性尤其重要. 用 SCF MO 和 CI 计算乙硼烷分子光电子能谱, 以及实验结果^[5]的文献和用从头分子轨道理论中的 AM1

* 国家自然科学基金(批准号: 10376022)资助的课题.

† E-mail: ysy5954418@163.com

方法计算乙硼烷的分子动力学结构的文献^[6]已见报道,但是关于乙硼烷分子结构的最新研究却没有,密度泛函方法处理分子结构已经有不少成功的例子^[7-9].本文用密度泛函方法计算了乙硼烷分子.

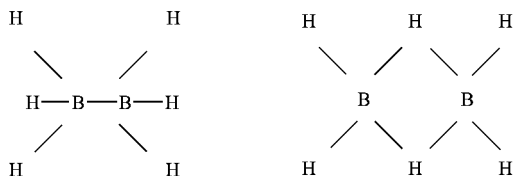


图 1 乙烷式结构

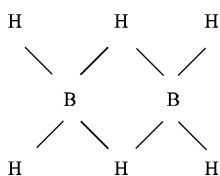
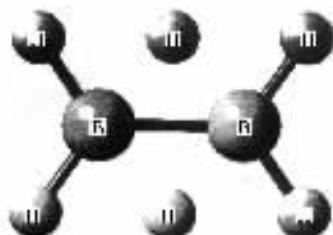
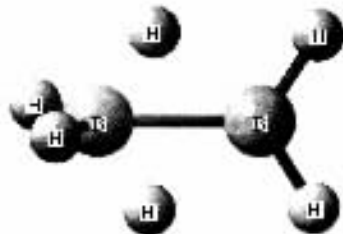
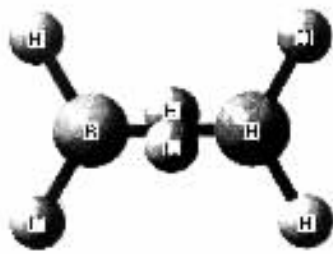


图 2 乙烯桥式结构

图 3 至图 7 分别是 B₂H₆ 分子的 D_{3d}, D_{3h}, D_{2d} 和 D_{2h} 处于平面状态及立体状态的五种几何构型.

图 3 B₂H₆ 的 D_{3d}几何构型图 4 B₂H₆ 的 D_{3h}几何构型图 5 B₂H₆ 的 D_{2d}几何构型图 6 B₂H₆ 的 D_{2h}平面型几何构型图 7 B₂H₆ 的 D_{2h}立体型几何构型

B₂H₆ 为缺电子分子,分别采用 HF 分子轨道理论和密度泛函 DFT 方法在 6-311++(d,p)基组水平上对 B₂H₆ 进行全构型能量梯度优化.HF 分子轨道理论与密度泛函 DFT 的区别在于前者优化波函数,而后者优化电荷密度.密度泛函理论(density functional theory, DFT)方法就是通过构造电荷密度的泛函来模拟电子相关的一种近似方法,将电子能量分成动能、电子-核吸引能和 Coulomb 排斥能以及交换-相关项几部分分别计算,即电子的能量可分成

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}, \quad (1)$$

其中, E^T 为电子运动的动能, E^V 包括核与电子的吸引势和核与核的排斥势, E^J 为电子与电子的排斥势, E^{XC} 为交换相关能和电子与电子相互作用的其余部分.除了核与核的排斥势外,每一项均可表示为电荷密度 ρ 的函数,如 E^J 可表示为

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) \chi(\Delta r_{12})^{-1} \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2)$$

$E^T + E^V + E^J$ 与电荷分布的经典能量相对应,其解析表达式较容易写出,而 E^{XC} 是指反对称波函数的交换能,和单电子运动的动力学相关.Hohenberg 和 Kohn^[10]认为 E^{XC} 由电荷密度所确定,通常可近似认为是仅包括电荷密度 ρ 和其可能的梯度 $\Delta\rho$ 的积分,即

$$E^{XC}[\rho] = \int f(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho_\beta(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}, \quad (3)$$

总的电荷密度 ρ 为 α 自旋的密度 ρ_α 和 β 自旋的密

2. 理论和计算方法

B 为缺电子原子, H 为等电子原子,而形成的

度 ρ_β 之和. 为了写出其具体的解析表达式, 将 E^{XC} 分为交换和相关两个独立的部分(分别对应于相同自旋和混合自旋相互作用), 即

$$E^{XC}[\rho] = E^X[\rho] + E^C[\rho], \quad (4)$$

式中的三项均为电荷密度的泛函, $E^X[\rho]$ 和 $E^C[\rho]$ 两项分别为交换泛函和相关泛函, 均由仅与电荷密度 ρ 有关的局域泛函(local functional)和与电荷密度 ρ 及其梯度 $\Delta\rho$ 有关的梯度修正泛函(gradient-corrected functionals)组成. Becke 给出了基于局域的交流泛函形式^[11]

$$E_{\text{Becke88}}^X = E_{\text{LDA}}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \text{sh}^{-1} x)} d^3 r, \quad (5)$$

$$E_{\text{LDA}}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3 r, \quad (6)$$

其中, ρ 是 r 的函数, $x = \rho^{-4/3} |\Delta\rho|$, γ 是被选择拟合已知原子的交换能的参数, Becke 定义其值为 0.0042 Hartree a. u. . 类似地, Perdew 和 Wang 提出了一种相关泛函的形式

$$E^C = \int \rho \epsilon_C(r_s(\rho(\mathbf{r})), \zeta) d^3 r, \quad (7)$$

式中

$$\epsilon_C(r_s, \zeta) = \epsilon_C(\rho, \rho) + a_C(r_s) \frac{f(\zeta)}{f'(0)} \{1 - \zeta^4\} + [\epsilon_C(\rho, 1) - \epsilon_C(\rho, \rho)] f(\zeta) \zeta^4,$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}, \quad \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta},$$

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]}{(2^{4/3} - 2)}.$$

r_s 是密度参数, ζ 是相关自旋极化. DFT 方法就是将交换泛函和相关泛函联合起来进行计算, 本文所用的 B3LYP 方法即是包含梯度修正的 Becke 交换泛函和包含梯度修正的 Lee, Yang 和 Parr 相关泛函联系在一起, 局域相关泛函按常规采用 Vosko, Wilk 和 Nusai(VWN)局域自旋密度处理, 得到 Becke 三参数的泛函

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_X^{\text{LSDA}} + aE_X^{\text{HF}} + b\Delta E_X^{\text{Becke}} + (1 - c)E_C^{\text{LSDA}} + cE_C^{\text{LYP}}, \quad (8)$$

而 B3P86 定义为

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3P86}} = (1 - a)E_X^{\text{LSDA}} + aE_X^{\text{HF}} + b\Delta E_X^{\text{Becke}} + (1 - c)E_C^{\text{LSDA}} + cE_C^{\text{LYP}} + cE_C^{\text{Perdew86}}. \quad (9)$$

通过调节参数 c_0 , c_X 和 c_C 的值, 可以优化控制交换能和相关能修正, Becke 通过在 G1 理论上对第

一周期原子的原子化能、电离势、质子亲和能和原子能量进行拟合, 得到参数的值分别为: $c_0 = 0.20$, $c_X = 0.72$ 和 $c_C = 0.81$. 用类似于自洽场方法(SCF)的迭代方式进行自洽的 DFT 计算. 为了提供较好的相关轨道, 计算体系的总的相关能(即包括原子内层电子的相关能), 对 B 和 H 采用了极化函数加上扩散函数后的 3- ζ 分裂价扩展基组 6-311++G(d,p).

3. 结果与讨论

采用 Gaussian 98 程序中 B3P86, BP86, B3LYP, BLYP, UHF, HF 及 LSDA 等方法, 分别对图 3 至图 7 中 B_2H_6 分子可能的 D_{3d} , D_{3h} , D_{2d} 和 D_{2h} 平面型状态及立体型状态的五种几何构型进行了优化. 结果表明, 无论采用什么方法, B_2H_6 分子处于 1 重态时 D_{2h} 的立体几何构型能量最低, 即 B_2H_6 分子的基态属于 D_{2h} 立体几何型的群, 它的电子状态是 1A_g , 其电子分布是 $a_g^2 b_{3u}^2 a_g^2 b_{3u}^2 b_{1u}^2 b_{2u}^2 a_g^2 b_{1g}^2$. B_2H_6 中硼原子采用不等性的 sp^3 轨道和另一硼原子的不等性的 sp^3 轨道及氢原子的 $1s$ 轨道交互重叠生成桥式三中心双电子键^[12]. 三中心双电子键比双中心双电子键更为稳定, 我们的计算结果也证实了这一点. 表 1 和表 2 分别是对 B_2H_6 分子可能的 1 重态及 3 重态能量的优化结果.

对于 B_2H_6 分子, 从两个三中心轨道的观点来看, 图 9 所示, 二个氢为桥键氢, 每个硼各自形成二个常规的 B—H 键, 这二个 B—H 键的夹角都是 121.93° , $\angle 314 = \angle 526 = 121.93^\circ$, 正如 Coulson^[13]和 Torkington^[14]所指的那样, 如果这些键之间的夹角与形成它们的两个 sp^3 杂化轨道的最大值之间的夹角完全相同, 就可能构成另外两个等价的硼轨道. 这两个轨道互成 96.3° , 其所在平面垂直于外边的 B-H 平面. 实验发现^[15], 这两个桥式氢位于此平面, 形成的 H-B-H 夹角为 97° , 我们的计算结果是 96.3° . 因此, 很明显杂化硼轨道可以被看作是几乎直接指向桥式氢, 有利于形成两个局域化的三中心桥键. 按照我们的假定, 每个硼分别贡献给两个轨道半个电子, 这些电子恰好填充成键轨道, 因为形成的轨道对应 $\gamma/\beta = 0$ 的开限情况, 因此在每个三中心轨道中硼的原子轨道系数是 $1/2$, 每个填充在三中心轨道中硼原子上的电子数是 $1/2$ 个, 使得每个原子的电荷分布都是电中性的.

表 1 B₂H₆ 分子 1 重态优化结果

PG	HF	UHF	LSDA	BLYP	B3LYP	BP86	B3P86
<i>D</i> _{3d}	- 52.7940	- 52.7940	- 52.8398	- 53.1764	- 53.2422	- 53.2075	- 53.5122
<i>D</i> _{3h}	- 52.7655	- 52.7655	- 52.8272	- 53.1613	- 53.2250	- 53.1938	- 53.4963
<i>D</i> _{2d}	- 52.7333	- 52.7333	- 52.8654	- 53.1569	- 53.2192	- 53.2014	- 53.5011
<i>D</i> _{2h} (plane)	- 52.5769	- 52.5769	- 52.8036	- 53.0661	- 53.1190	- 53.1193	- 53.4081
<i>D</i> _{2h} (stereo)	- 52.8281	- 52.8281	- 52.9468	- 53.2379	- 53.3045	- 53.2823	- 53.5865

表 2 B₂H₆ 分子 3 重态优化结果

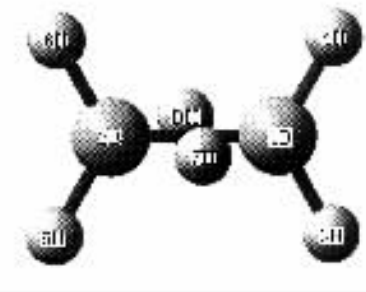
PG	HF	UHF	LSDA	BLYP	B3LYP	BP86	B3P86
<i>D</i> _{3d}	计算结果不收敛						
<i>D</i> _{3h}	计算结果不收敛						
<i>D</i> _{2d}	- 52.6383	- 52.6383	- 52.7820	- 53.0662	- 53.1256	- 53.1156	- 53.4116
<i>D</i> _{2h} (plane)	- 52.5602	- 52.5602	- 52.7171	- 53.0068	- 53.0622	- 53.0553	- 53.3472
<i>D</i> _{2h} (stereo)	- 52.5619	- 52.5619	- 52.7561	- 53.0368	- 53.0881	- 53.0855	- 53.3733

在此简化的价键理论下,原子是电中性的,然而采用完备的 LCAO SCF 方法深入讨论 H 原子和 B 原子的四电子问题,发现^[16]桥式质子有 -0.2e 额外电荷,此结果已经被人们广泛证实^[17].

比较乙硼烷和乙烯的成键问题,更加有益于对乙硼烷的理解.通常,乙烯的 C 原子具有平面 sp² 轨道,两个指向 H 原子,第三个指向 C 原子.两个 sp² 轨道重叠,并且互相指向对方,余下的 π 轨道垂直于和另一个 C 原子相对应的 sp² 杂化轨道所在平面,产生了两个双键分子轨道,即 ψ_π 和 ψ_σ ,再构造两个等价的分子轨道, $\chi_1 = \psi_\pi + \psi_\sigma$ 和 $\chi_2 = \psi_\sigma - \psi_\pi$,它们是不会影响对该分子的基态或者该分子的波函数描述的.我们知道,在该分子平面上下 ψ_σ 有相同的正负号,而 ψ_π 则要改变其符号.但是 χ_1 则几乎完全是在平面上,而 χ_2 则几乎完全是在平面下.等价的分子轨道 χ_1 可以被认为是由二个 C 原子的 sp³ 杂化轨道形成的,这种两中心的轨道可以看作是一个电子对的键形成的,为了得到 B₂H₆ 分子中的三中心电子对的键,必须加上 H 的 1s 轨道,并用 B 取代 C.这样,分子轨道的一般特征没有大的改变,特别是 C₂H₄ 和 B₂H₆ 在对称性和节点数是完全相同的.

4. 结 论

对 B₂H₆ 分子可能的 *D*_{3d}, *D*_{3h}, *D*_{2d} 和 *D*_{2h} 平面型

图 8 B₂H₆ 的 *D*_{2h} 立体几何构型

状态和立体型状态的几何构型五种情况,采用 Gaussian 98 程序中 B3P86, BP86, B3LYP, BLYP, UHF, HF 及 LSDA 等方法进行了优化.结果表明,无论采用什么方法, B₂H₆ 分子处于 1 重态时 *D*_{2h} 的立体几何构型能量最低,即 B₂H₆ 分子的基态属于 *D*_{2h} 立体几何构型的群.它的电子状态是 ¹A_g, 其电子分布是 a_g²b_{2u}²a_g²b_{2u}²b_{1u}²b_{2u}²a_g²b_{1g}². 其构型如图 8 所示,其能量最低,是 -53.5865H. a. u.. 两个硼原子及四个 H 原子所在平面垂直于两个硼原子及另外二个 H 原子所在平面,二个硼原子之间的距离是 R₁₂ = 0.17542nm, 硼原子及 H 原子之间的距离是 R₁₇ = 0.13149nm, R₁₃ = 0.11884nm, 它们之间的夹角分别是 ∠314 = ∠526 = 121.93°, ∠817 = ∠827 = 96.3°, B₂H₆ 中硼原子采用不等性的 sp³ 轨道和另一硼原子的不等性的 sp³ 轨道及氢原子的 1s 轨道交互重叠生成桥式三中心双电子键.三中心双电子键比双中心双电子键更为稳定,我们的计算结果也证实了这一点.

- [1] Sidgwick N V 1927 *The Electronic Theory of Valency* (Oxford : Clarendon Press)
- [2] Dilthey W Z 1921 *Angew. Chem.* **34** 596
- [3] Frish M J *et al* 1998 *GAUSSIAN 98 Revision A. 9* (Pittsburgh P A : Gaussian Inc)
- [4] Albert C F and Geoffrey W 2001 *Basic Inorganic Chemistry* (third edition) (New York : John Wiley & Sons)
- [5] Murray H *et al* 1970 *Journal of the American Chemical Society* **92** 863
- [6] Lemi T 2003 *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **629** 279
- [7] Yan S Y and Zhu Z H 2004 *Chin. Phys.* **13** 2053
- [8] Wang H Y and Zhu Z H 2003 *Chin. Phys.* **12** 154
- [9] Mao H P *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 37 (in Chinese) [毛华平等 2004 *物理学报* **53** 37]
- [10] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [11] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [12] Xu G X and Wang X Y 1987 *Material Structure* (Beijing : Higher Education Press) p221—237 (in Chinese) [徐光宪、王祥云 1987 *物质结构* (北京 : 高等教育出版社) 第 221—237 页]
- [13] Coulson C A 1948 *The atomic radius of carbon* (Liege : Desoer)
- [14] Torkington P 1951 *Chem. Phys.* **19** 528
- [15] Hederg K and Schomaker V 1951 *Am. Chem. Soc.* **73** 1482
- [16] Hamilton W C 1956 *Proc. Roy. Soc. (London) A* **235** 395
- [17] Yamazaki M 1957 *Chem. Phys.* **27** 1401

The geometrical structure of B₂H₆ molecule *

Yan Shi-Ying^{1,2)†} Ma Mei-Zhong^{1,3)} Zhu Zheng-He¹⁾

¹⁾ Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

²⁾ Department of Physics, College of Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

³⁾ Department of Physics, Yantai Normal College, Yantai 264025, China)

(Received 7 September 2004 ; revised manuscript received 2 November 2004)

Abstract

The possible geometrical configuration of B₂H₆ molecule of *D*_{3d}, *D*_{3h}, *D*_{2d} and planar or stereo *D*_{2h} have long been argued about. In this work different methods of B3P86, BP86, B3LYP, BLYP, UHF, HF and LSDA in Gaussian 98 program have been used to optimize the structure of B₂H₆. Our result shows that the ground state geometrical configuration for B₂H₆ molecules is stereo *D*_{2h}, i. e., the three-center two bridge hydrogen structure in which two boron and four hydrogen atoms lie in a plane while the other two bridge hydrogen atoms lie in a plane perpendicular to it. This three-center two bridge hydrogen structure is more stable than two-center two-electron bond structure.

Keywords : B₂H₆, density functional theory, geometrical configuration, optimization

PACC : 3420, 3520G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10376022).

† E-mail : ysy5954418@163.com