

某些离解能、电子亲合能等的 G2 计算与评价

苏克和

(西北工业大学化工系,
西安 710072)

Deakayne C A

(Department of Chemistry,
Eastern Illinois University, USA)

Liebman J F

(Department of Chemistry,
University of Maryland, USA)

关键词: 离解能, 电子亲合能, 电离能, 评价, G2

Pople 及其合作者创立的 Gaussian-2(简称 G2) 理论^[1-5], 以其相对可靠的化学精度和相应较小的计算量已经引起了实验和理论化学家们的广泛关注^[6]. Pople 等人在他们的 G2 文章中强调了 G2 的理论计算结果在研究离解能等化学问题中与精确实验数据之间的偏差普遍不大于 $\pm 8.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 我们近期的研究表明^[7,8], G2 和 G2(MP2) 在计算一般化学反应能量中, 绝大多数情况下, 分别都能保证结果与实验偏差在 ± 8.4 和 $\pm 13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以内. 近年来, 已有大量的研究工作表明, G2 的理论结果已广泛用于未知实验数据的预测、已有实验数据的评价和修正等^[6]. 有趣的是, 相当多由 G2 提出疑问的实验数据在新的实验重新测定后一一得到了改正.

著名的 Gaussian 系列量子化学计算程序于近期推出的 Gaussian-94 中, 还将 G1、G2 和 G2(MP2) 作为“自动高精度能量计算”的方法与 CBS(Complete Basis Set) 方法一道列入计算的关键字中, 进行直接计算.

本文分别利用 G2(MP2) 和 G2 *ab initio* 方法及 Gaussian-92^[9] 程序, 计算了在标准状态和 298K 下, 基态的气态分子 BeF, BeF₂, BF, BF₂, BF₃, BO, CF 和 CF₂ 的离解能; B, BO, CF, Li 和 LiF 的电子亲合能; BeF, BF₂, BO, CF, CF₂, CN, NO 和 NO₂ 的一级电离能; C, N 和 CF 的二级电离能, 并与实验结果进行了比较. 实验数据取自文献 [10] 和 NBS 热力学数据表或称 LBLHLM^[11a] 及 JANAF^[11b].

1 计算方法

G2(MP2) 和 G2 *ab initio* 方法见文献^[1-6], 计算程序为 Gaussian92W^[9]; 分子几何构型为 MP2(Full)/6-31G^(d) 梯度优化^[12] 结果, 收敛判据键长精至 0.001Å, 键角精至 0.1°; 零点振动能 (ZPE) 自 HF/6-31G^(d) 频率计算并除以 1.12 因子; $\Delta(pV)$ 与热运动能分别按标准状态的理想气体和标准统计热力学公式计算^[13].

2 结果与讨论

2.1 总能量

分子(含原子、离子, 下同) 都为基态分子, 其自旋多重度、绝对零度的 G2(MP2) 和 G2 能量、298K 时的 G2(MP2) 和 G2 能量及 ZPE 列于表 1. 除表中已注明者外, Li, Be, B, C,

1995-05-24 收到初稿, 1995-07-07 收到修改稿. 联系人: 苏克和.

N^+ , O, F, CN, NO 和 LiF 的 G2(MP2) 和 G2 等能量摘自文献 [3,4].

2.2 离解能、电子亲合能和电离能

用表 1 所列 298K 的总能量分别计算了有关体系的离解能、电子亲合能和电离能, 并同实验结果一并列入表 2 至表 5.

表 1 分子在 0K 和 298K 时的 G2(MP2)、G2 总能量及零点振动能
Table 1 Total energies (at 0K and 298K) and zero-point-energies(ZPE)^a

Mol.(Multi.)	G2(MP2)/0K	G2/0K	G2(MP2)/298K	G2/298K	ZPE
B ⁻ (3)	-24.60645	-24.60904	-24.60409	-24.60668	
C ²⁺ (1)	-36.48492	-36.48333	-36.48256	-36.48097	
Li ⁻ (1)	-7.46308	-7.45981	-7.46072	-7.45745	
N ²⁺ (2)	-52.90422	-52.90327	-52.90186	-52.90090	
BeF(2)	-114.46193	-114.46535 ^b	-114.45860	-114.46203	2.68 ^b
BeF ⁺ (1)	-114.13054	-114.13385	-114.12722	-114.13054	3.08
BF(1)	-124.52072	-124.52302	-124.51740	-124.51970	2.99
BO ⁻ (1)	-99.98262	-99.98510	-99.97931	-99.98179	3.80
BO(2)	-99.88826	-99.88970 ^b	-99.88496	-99.88639	4.26 ^b
BO ⁺ (1)	-99.41102	-99.41213	-99.40771	-99.40882	4.51
CF ⁻ (3)	-137.63381	-137.64014	-137.63040	-137.63673	1.65
CF(2)	-137.62359	-137.62700 ^b	-137.62027	-137.62368	2.87 ^b
CF ⁺ (1)	-137.29381	-137.29531	-137.29050	-137.29201	3.99
CF ²⁺ (2) ^c	-136.34019	-136.34182	-136.33688	-136.33852	4.49
CN ⁺ (1)	-92.07790	-92.07805	-92.07460	-92.07475	4.47
LiF ⁻ (2)	-107.29491	-107.29826	-107.29152	-107.29487	1.79
NO ⁺ (1)	-129.39636	-129.39888	-129.39305	-129.39558	5.81
BeF ₂ (1)	-214.36143	-214.36840	-214.35716	-214.36413	6.33
BF ₂ (2)	-224.32394	-224.33058	-224.31991	-224.32654	6.71
BF ₂ ⁺ (1)	-224.00984	-224.01562	-224.00589	-224.01167	8.52
CF ₂ (1)	-237.45245	-237.45883	-237.44850	-237.45489	6.94
CF ₂ ⁺ (2)	-237.03237	-237.03815	-237.02842	-237.03421	8.21
CF ₂ ²⁺ (1)	-236.27546	-236.27960	-236.27173	-236.27588	10.16
NO ₂ (2)	-204.83329	-204.83963	-204.82914	-204.83548	6.03
NO ₂ ⁺ (1)	-204.47987	-204.48421	-204.47631	-204.48065	11.87
BF ₃ (1)	-324.22708	-324.23744	-324.22257	-324.23293	11.89

(a) Total energies in a.u.; Zero-Point Energies(ZPE) in milli-Hartrees, HF/6-31G^(d) calculations, scaled by 1/1.12; Total energies for other species are from reference [3,4]. (b) Reference [1,3]. Potential energy curve for CF²⁺(2) is in progress.

表 2 分子在 298K 时的离解能 (kJ·mol⁻¹)
Table 2 Atomization energies (298K, D_e/kJ·mol⁻¹)

	BeF	BeF ₂	BF	BF ₂	BF ₃	BO	CF	CF ₂
G2(MP2)	554	1268	763	1225	1949	809	557	1083
G2	556	1269	760	1223	1948	806	555	1078
Exp.	574	1277	762	1316	1943	817	541	1081

表 3 分子在 298K 时的电子亲和能 (kJ·mol⁻¹)

Table 3 Electronic affinities (298K, E_A /kJ·mol⁻¹)

	B	BO	CF	Li	LiF
G2(MP2)	10	248	27	81	37
G2	18	251	34	72	37
Exp.	151	196	>318	61	>135

表 4 分子在 298K 时的一级电离能 (kJ·mol⁻¹)

Table 4 Ionization energies (298K, IP_1 /kJ·mol⁻¹)

	BeF	BF ₂	BO	CF	CF ₂	CN	NO	NO ₂
G2(MP2)	870	824	1253	866	1103	1319	892	926
G2	870	827	1254	871	1105	1325	895	932
Exp.	829	904	1255	879	1102	1359	893	941

表 5 分子在 298K 时的二级电离能 (kJ·mol⁻¹)

Table 5 Ionization energies (298K, IP_2 /kJ·mol⁻¹)

	C	N	CF
G2(MP2)	2336	2840	2504
G2	2337	2843	2503
Exp.	2353	2856	-177

2.3 结果讨论

从表 2 至表 5 的结果可见, G2(MP2) 和 G2 计算的 298K 下的离解能、电子亲和能和电离能之间的偏差都很小 (小于 $\pm 10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 这 24 组数据之间的平均绝对偏差为 $3.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

表 2 所列 BeF 和 BeF₂ 分子的离解能的理论值分别均较实验值小. 其中 BeF₂ 的 G2(MP2) 和 G2 值分别偏小 9 和 $8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 都在理论的偏差范围内. 又由于文献 [3,4] 讨论过 F₂ 的离解能, 理论与实验结果符合很好. 由此可以推测 F, Be 及 BeF₂ 的生成焓数据是可靠的. 不饱和分子 BeF 的实验离解能分别比 G2(MP2) 和 G2 高 20 和 $18\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此我们怀疑 BeF 的实验生成焓可能是稍高了一些. 表中 B-F 体系的离解能只有 BF₂ 偏差较大 ($>90\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 而 BF 和 BF₃ 的理论与实验结果都符合很好. 所以文献 [11] 给出的 BF₂ 的生成焓 $-589.9\pm 12\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 很可能是不可靠的. BO 的 G2(MP2) 和 G2 值与实验值的偏差都比较小, 文献 [11] 给出的 BO 的生成焓为 0, 如果用 [14] 给出的 $6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 来计算, 偏差会进一步减小. 文献 [15] 给出该值为 $25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这会使得偏差异号. 但是, B 的实验生成焓的不定值还不是很小. CF₂ 的实验与理论值符合很好, CF 的 G2(MP2) 和 G2 离解能分别高出 16 和 $14\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 由于 C 和 F 的生成焓在各种手册中都给出了可信的数据, 所以 NBS 表 [11] 中 CF 的生成焓 $255.2\pm 8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 有可能应取其下限.

表 3 为几个分子的电子亲和能, 不难看出理论与实验结果之间的偏差都比较大. 除 Li 的 G2(MP2) 和 G2 分别差 20 和 $11\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 较小外, 我们认为 B、BO、CF 和 LiF 的实验电子亲和能或 B⁻、BO⁻、CF⁻ 和 LiF⁻ 的实验生成焓都很可能是不可靠的, 有必要重新测定.

表 4 给出的一级电离能的理论与实验值普遍符合较好, 不过其中 BeF、BF₂ 和 CN 的偏差分别为 41、77 和 $34\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 较大. 它们的实验数据的可靠性似有必要进一步研究. 其中 BF₂ 的实验电离能偏大也可归于 BF₂ 的实验生成焓偏小.

表 5 列出了三个体系的二级电离能。C 和 N 的理论 (G2) 与实验结果分别只差 16 和 13kJ·mol⁻¹(或者说小于 1%)，由于 G2 理论对于带二个以上电荷的体系的计算精度还缺乏研究，所以不好说二者的比较结果有更大的意义。但是，CF 的二级电离能出现负值，或者说 CF 的二级电离能反而小于其一级电离能，这一结果显然是不可信的。NBS 表^[11]给出 CF⁺ 和 CF²⁺ 的生成焓分别为 1134.2 和 957kJ·mol⁻¹，由于 CF 的一级电离能在表 4 中理论和实验符合很好，所以二价离子的生成焓 957kJ·mol⁻¹ 极可能是错误的。关于 CF²⁺ 是否稳定存在，它的高解产物及势能曲线，我们还在进一步研究中。

鸣谢 本文作者感谢 Dr. Liu Reifeng 和 Dr. Zhou Xuefeng 在 BF₂、CF₂⁺ 和 NO₂ 的 MP4/6-311 G(2df, p) 计算中给予的帮助；感谢在 University of Illinois Urbana 的 CRAY 计算中心完成的 BF₃ 的 MP4/6-311G(2df, p) 计算。

参 考 文 献

- 1 Pople J A, Gordon M H, Fox D J, et al. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **90**(10): 5622
- 2 Curtiss L A, Jones C, Trucks G W, et al. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **93**(4): 2537
- 3 Curtiss L A, Raghavachari K, Trucks G W, et al. *J. Chem. Phys.*, **1991**, **94**(11): 7221
- 4 Curtiss L A, Raghavachari K, Pople J A. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**(2): 1293
- 5 Curtiss L A, Carpenter J E, Raghavachari K, et al. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**(12): 9030
- 6 苏克和, Deakyne C A. *化学进展*, **1995**, **7**(2): 138
- 7 苏克和, Deakyne C A, Tegeler T J. *物理化学学报*, **1995**, **11**(4): 292
- 8 Su K(苏克和), Tegeler T J, Deakyne C A, et al. Proceedings of the 208th ACS National Meeting, Washington D. C., Aug. 21-25, 1994
- 9 Frish M J, Trucks G W, Gill P M W, et al. GAUSSIAN-92 Revision E.1, Gaussian Inc., 1992
- 10 Lias S G, Liebman J F, Levin R D. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1984**, **13**:695
- 11 a) Lias S G, Bartmess J E, Liebman J F, et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl. 1*, **1988**, **17**:1 b) Chase M W Jr, Davies C A, Downey J R Jr, et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl. 1*, **1985**, **14**:1
- 12 a) Pulay P. *Mol. Phys.*, **1969**, **17**:197
b) Schlegel H B, Wolfe S, Bernardi F. *J. Chem. Phys.*, **1975**, **63**:3632
- 13 Pitzer K S. *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1961
- 14 Robert C W. *Handbook of Chemistry and Physics*, 62 Ed., 1982
- 15 David R L. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Ed., 1992 ~ 1993, CRC Press

G2(MP2), G2 Calculations and Assessment of the Atomization Energies, Electronic Affinities and Ionization Potentials for Some Small Molecules

Su Kehe

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, P. R. China)

Deakyne Carol A.

(Department of Chemistry, Eastern Illinois University, Charleston, IL 61920, U.S.A.)

Liebman Joel F.

(Department of Chemistry, University of Maryland Baltimore County, Catonsville, MD 21228, U.S.A.)

Abstract · The atomization energies for BeF, BeF₂, BF, BF₂, BF₃, BO, CF and CF₂; electronic affinities for B, BO, CF, Li and LiF; ionization potentials(IP₁) for BeF, BF₂, BO, CF, CF₂, CN, NO and NO₂, IP₂ for C, N and CF have been calculated at the G2(MP2) and G2 *ab initio* levels. These molecules are in their gaseous and ground electronic states with the temperature respect to 298K. The G2(MP2) results are compared with those of the G2 and the theoretical results are compared with those of the experiments as shown in Table 2 through Table 5. The G2(MP2) results for these 24 energies are in good agreement with those of the G2. Their deviations are within $\pm 10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and the average absolute deviation is $3.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. When compared with theories, the experimental results are in fairly agreement in most cases. For the larger deviations, we suppose that the experimental heat of formation for BeF is a little bit too low by about $10\text{--}20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, the electronic affinities for B, BO, CF and LiF are suggested to be re-examined, the experimental ionization potentials (IP₁) for BeF, BF₂ and CN are suggested to some further study and the IP₂ for CF must be in error in the NBS Tables.

Keywords: Atomization, Electronic affinity, Ionization, Assessment, G2