

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

BH₄ 中性分子和离子结构的量子拓扑研究

默丽欣 曾艳丽 张雪英 郑世钧 孟令鹏*

(河北师范大学化学与材料科学学院计算量子化学研究所, 石家庄 050016)

摘要: 采用密度泛函方法 B3LYP 和耦合簇方法 CCSD 分别在 6-311+G(*d,p*)水平上对 BH₄⁺、BH₄ 和 BH₄⁻的构型进行全优化, 并从量子拓扑学的角度对各稳定构型进行电子密度拓扑分析. 研究表明, BH₄⁺、BH₄ 和 BH₄⁻分别具有 C_{2v}、C_{2v} 和 T_d 对称性. BH₄⁺和 BH₄ 中都存在 B—H 键、H—H 键和原子-分子键; 而 BH₄⁻中存在着四个相同的 B—H 键; BH₄ 中含有未成对电子, 其主要围绕 B 原子运动.

关键词: 硼氢化物; 几何构型; 对称性; 化学键; 电子密度拓扑分析

中图分类号: O641

Topological Studies on the Structures of the Neutral and Charged BH₄

MO Li-Xin ZENG Yan-Li ZHANG Xue-Ying ZHENG Shi-Jun MENG Ling-Peng*

(Institute of Quantum Chemistry, College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, P. R. China)

Abstract: The structures of BH₄⁺, BH₄, and BH₄⁻ were optimized at the level of B3LYP/6-311+G(*d,p*) and CCSD/6-311+G(*d,p*). The topological analyses of electronic density for chemical bonds of the neutral and charged BH₄ were performed. The calculated results show that the symmetries of BH₄⁺, BH₄, and BH₄⁻ are C_{2v}, C_{2v}, and T_d respectively. There are B—H bond, H—H bond and atom-molecular bond in BH₄⁺ and BH₄. There are four equivalent B—H bonds in BH₄⁻. In the case of BH₄ there is an unpaired electron that occurs near the boron atom.

Key Words: Boron hydride; Geometry; Symmetry; Chemical bond; Topological analyses of electronic density

自 1912 年 Stock 等^[1]通过元素分析和蒸气密度测定方法发现硼烷以后, 打开了硼化合物的广阔研究领域. 缺电子硼化合物独特的化学行为和潜在的应用价值引起化学家们的广泛兴趣^[2,3]. 深入研究这些分子、离子和自由基的空间几何构型和成键方式, 不仅有助于了解这些含硼物种的反应行为, 而且对于合成新型硼烷及其衍生物, 设计新型的半导体材料都非常有益^[4]. 本文主要研究 BH₄⁺、BH₄ 和 BH₄⁻的空间几何构型、成键特征以及相应的电离能和电子亲合势.

1 计算方法

采用密度泛函 B3LYP 和耦合簇 CCSD 方法^[5]在 6-311+G(*d,p*)水平上, 对 BH₄⁺、BH₄ 和 BH₄⁻的构型

进行了全优化, 得到各分子、离子的稳定构型, 并分别进行了能量计算. 其结果表明, 采用这两种方法计算得出的数据相差不大. 所以在本文中除特殊指明外均是采用耦合簇方法计算的结果. 根据 Bader 提出的“分子中的原子(AIM)”理论^[6]对各稳定构型进行了电子密度拓扑分析. 全部计算采用 Gaussian 98 程序^[7]、AIM-2000 程序^[8]以及我们自行设计的电子密度拓扑分析程序 GTA-2000^[9]完成.

2 结果和讨论

2.1 几何构型

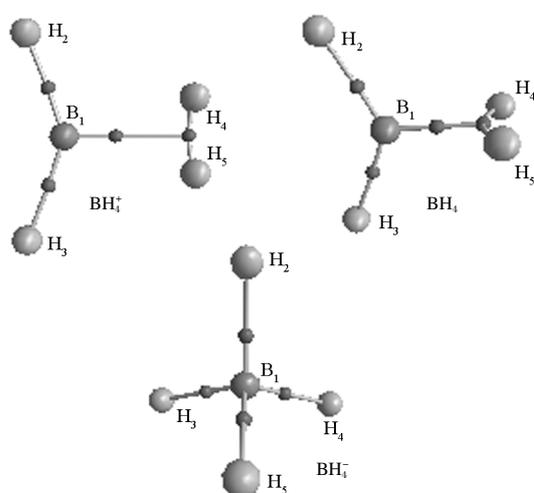
采用 CCSD/6-311+G(*d,p*)优化得到了 BH₄⁺、BH₄ 和 BH₄⁻的构型, 如图 1 所示. 对上述物种优化得到的构型进行振动频率分析, 结果表明, 上述构型均为势

Received: June 28, 2006; Revised: August 18, 2006.

*Corresponding author. Email: menglp@mail.hebtu.edu.cn; Tel: +86311-86269217.

国家自然科学基金(20573032)和河北省自然科学基金(B2006000137)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

图1 BH_4^+ 、 BH_4 和 BH_4^- 分子图Fig.1 Molecular graphs of BH_4^+ , BH_4 , and BH_4^-

● bond critical point

能面上的极小点,即为基态稳定构型.其中 BH_4 构型中的 $\text{B}_1\text{—H}_2$ 、 $\text{B}_1\text{—H}_4$ 和 $\text{H}_4\text{—H}_5$ 键长分别为 0.1186、0.1293 和 0.1037 nm,与 Andrews 等^[10]在 MP2/6-311++ G(*d,p*)水平上计算的结果 0.1182、0.1289 和 0.1022 nm 相近(见表 1).

BH_4^+ 、 BH_4 和 BH_4^- 的对称性分别为 C_{2v} 、 C_{2v} 和 T_d . 如图 1 所示, BH_4^+ 正离子可以看作 BH_3^+ 正离子和 H_2 分子通过 B 原子与 H_2 分子之间的“原子-分子键”(B— H_2)形成的复合物,而 BH_4 分子则可以认为由 BH_2 分子和 H_2 分子通过原子-分子键形成的复合物.对于 BH_4^- 负离子,共有 8 个价电子,中心原子 B 采用 sp^3 杂化形成正四面体构型,优化得到的基态稳定构型确实是正四面体构型.它们的构型参数(表 1)表明,在 BH_4^+ 、 BH_4 和 BH_4^- 中, B—H 键的键长依次增大.在 BH_4^+ 和 BH_4 中都存在原子-分子键(B— H_2)和 H—H 键,其 B— H_2 的键长逐渐减小,而 H—H 键长逐渐增大.优化得到的 BH_4^+ 为平面结构, BH_4 为非平面结构.

2.2 体系能量以及 BH_4 的电离势和电子亲合势

从表 2 中可以看出,随着 BH_4^+ 、 BH_4 和 BH_4^- 体系中的电子依次增多,它们的能量逐渐降低.其中用 (CSD/6-311+G(*d,p*))法计算的 BH_4^- 的能量比 BH_4^+ 的低

表 2 BH_4^+ 、 BH_4 和 BH_4^- 的能量以及 BH_4 的电离势和电子亲合势

Species	Symmetry	B3LYP/6-311+G(<i>d,p</i>) ^a		CCSD/6-311+G(<i>d,p</i>)		IP ^b (eV)	EA ^c (eV)
		E_T (hartree)	E_R (kJ·mol ⁻¹)	E_T (hartree)	E_R (kJ·mol ⁻¹)		
BH_4^+	C_{2v}	-26.8148	0.00	-26.7124	0.00		
BH_4	C_{2v}	-27.1259	-816.79	-27.0103	-782.14	8.10	2.98
BH_4^-	T_d	-27.2418	-1121.09	-27.1198	-1069.63		

^aincluding ZPE at the B3LYP level of theory for all species; ^bIP: ionization potential; ^cEA: electron affinity

表 1 优化得到的几何构型参数

Table 1 The geometry parameters of the optimized structures

Species	R / nm	A / (°)	D / (°)
BH_4^+	R_{21} =0.1178	A_{312} =142.32	D_{4123} =180.00
	R_{41} =0.1461	A_{412} =92.77	D_{512} =180.00
	R_{51} =0.0809	A_{514} =32.15	
BH_4	R_{21} =0.1186	A_{312} =129.66	D_{4123} =154.18
	R_{41} =0.1293	A_{412} =112.93	D_{512} =100.67
	R_{51} =0.1037	A_{514} =47.29	
BH_4^-	R_{21} =0.1182	A_{312} =130.0	
	R_{41} =0.1289	A_{514} =46.7	
	R_{51} =0.1022		
BH_4^-	R_{21} =0.1241	A_{312} =109.47	D_{4123} =120.0

^aat the MP2 level, Ref.[10]; R : bond length; A : bond angle;

D : dihedral angle

1069.63 kJ·mol⁻¹. 一般来说, 电离势越高, 分子越难失去电子; 电子亲合势越高, 分子越容易获得电子. 本文采用耦合簇方法 CCSD 在 6-311+G(*d,p*)水平上计算了 BH_4 的电离势 (8.10 eV) 和电子亲合势 (2.98 eV), 与 Jursic^[11]在 B3LYP/6-311G(2*d*,2*p*)基础上的计算结果 (8.3 eV 和 3.1 eV) 相差不大. 表明了中性分子 BH_4 较易得到电子生成 BH_4^- , 相对而言较难失去电子成为 BH_4^+ .

2.3 电荷分布

取 B3LYP 优化得到的构型, 用 AIM-2000^[8]方法进行原子积分, 得到了各原子上的净电荷. 所谓净电荷就是原子核带的正电荷与聚集在该原子上的电子带的负电荷之和. 从表 3 数据中可以看出, BH_4 中性分子中, B_1 原子上的净电荷是正值, 而 H_2 、 H_3 、 H_4 、 H_5 原子上的净电荷为负值, 表明了 B_1 原子上的部分电子向 H_2 、 H_3 以及 H_4 、 H_5 原子偏移, 且偏移到 H_2 、 H_3 原子上的电子要比偏移到 H_4 、 H_5 原子上的电子多. 当 BH_4 中性分子失去一个电子生成 BH_4^+ 时, B_1 、 H_2 、 H_3 、 H_4 、 H_5 都分别失去部分电子, 但失电子程度不同. B_1 原子失去 0.1292 *e*, 其净电荷仍为较大的正值, H_2 、 H_3 各失去 0.1712 *e*, 其净电荷仍为负值, 绝对值相对减小, 而 H_4 、 H_5 分别失去 0.2639 *e*, 失去电子相对较多, 且原子上的净电荷由负值变为正值. 当 BH_4 中性分子得到一个电子生成 BH_4^- 时, B_1 、 H_2 、 H_3

表3 BH_4^+ , BH_4 和 BH_4^- 中各原子上的净电荷
Table 3 The net charges on each atoms of BH_4^+ ,

Species	BH_4^+ and BH_4^-				
	Net charge (e)				
	B_1	H_2	H_3	H_4	H_5
BH_4^+	1.7698	-0.4315	-0.4315	0.0461	0.0461
BH_4	1.6406	-0.6027	-0.6027	-0.2178	-0.2178
BH_4^-	1.6609	-0.6650	-0.6650	-0.6650	-0.6650

原子上的电子变化不大, 增加的一个电子主要增加到了 H_4 、 H_5 上. 由于 BH_4^+ 的空间几何构型与其中性分子和阳离子完全不同, 属于 T_d 点群, 使得各个 H 原子上所带负电荷趋于一致.

2.4 化学键的拓扑性质

采用电子密度拓扑分析程序 GTA-2000^[9], 计算得到了这三种化合物中各个化学键的键鞍点处的电子密度拓扑性质, 结果列于表 4. 根据 Bader^[6]提出的 AIM 理论, 一个分子的电子密度分布的拓扑性质取决于电荷密度的梯度矢量场 $\nabla\rho(r)$ 和 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(r)$. 电荷密度 $\rho(r)$ 在三维空间的三个方向上的二阶导数构成了电子密度的 Hessian 矩阵, 该矩阵的本征值的个数为 3, 并且有 $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, 此处 λ_i 为 Hessian 矩阵的本征值. 如果 Hessian 矩阵的三个本征值为一正两负, 记作 (3, -1) 关键点, 称为键鞍点 (BCP), 表明两原子间成键. 由图 2 可以看出, 在 BH_4^+ 和 BH_4 中, H_4 和 H_5 之间存在键鞍点, 表明 H_4 和 H_5 之间存在化学键, 同时存在一条连接 B_1 原子核和 H_4 — H_5 键鞍点的梯度径, 这样的化学键称之为“原子-分子键”.

BH_4^+ 中的 B_1 — H_2 , H_4 — H_5 键鞍点处的电子密度 ρ 比相应的 BH_4 中的大, 表明 BH_4^+ 中的 B_1 — H_2 , H_4 — H_5 键比 BH_4 中的要强, 对于原子-分子键, BH_4^+ 中键鞍点处的电子密度 ρ 值比 BH_4 中其键鞍点处的电

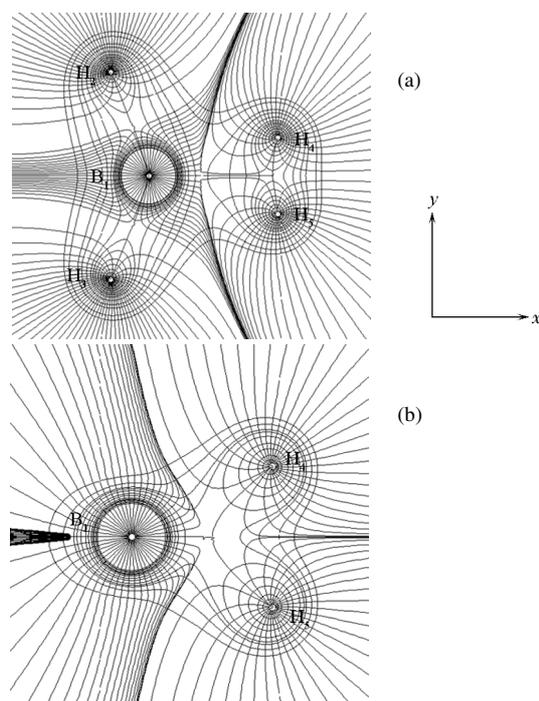


图2 BH_4^+ (a)和 BH_4 (b)的电子密度梯度径图
Fig.2 Gradient paths of the electronic density of BH_4^+ (a) and BH_4 (b)

子密度 ρ 值小一些, 这与它们键长变化相对应, 即 BH_4^+ 中的 B_1 — H_2 和 H_4 — H_5 键的键长比相应的 BH_4 中的 B_1 — H_2 , H_4 — H_5 键的键长要短, 而 BH_4^+ 中的原子-分子键比 BH_4 中的原子-分子键略长. 在 BH_4^+ 中, B — H 键的键鞍点处的电子密度 ρ 是最小的, 说明 BH_4^+ 中的 B — H 键也是最弱的, 其相应的键长也是最大的.

若键鞍点处电子密度的 Laplacian 量 $\nabla^2\rho < 0$, 说明化学键的共价性较强; 若 $\nabla^2\rho > 0$, 则以离子性为主. 对于 BH_4^+ 、 BH_4 和 BH_4^- , 只有 BH_4^+ 中的原子-分子键键

表4 BH_4^+ 、 BH_4 和 BH_4^- 中各化学键键鞍点处的拓扑性质

Table 4 Topological properties at the critical points of chemical bonds in BH_4^+ , BH_4 , and BH_4^-

Species	Bond	$\rho / (e \cdot a_0^{-3})$	Eigen. of the Hessian Matrix			$\nabla^2\rho$	ε
			λ_1	λ_2	λ_3		
BH_4^+	B_1 — H_2	0.2060	-0.4494	-0.4032	0.1287	-0.7239	0.1146
BH_4		0.1800	-0.3575	-0.3425	0.3734	-0.3266	0.0438
BH_4^-		0.0837	-0.1470	-0.1392	0.1500	-0.1362	0.0560
BH_4^+	B_1 — H_3	0.2060	-0.4494	-0.4032	0.1287	-0.7239	0.1146
BH_4		0.1800	-0.3575	-0.3425	0.3734	-0.3266	0.0438
BH_4^-		0.0837	-0.1470	-0.1392	0.1500	-0.1362	0.0560
BH_4^+	B_1 — H_4H_5	0.1075	-0.2578	-0.0346	0.3354	0.0430	6.4509
BH_4		0.1348	-0.2035	-0.0143	0.0674	-0.1504	13.2308
BH_4^+	H_4 — H_5	0.2059	-0.6854	-0.5566	0.6616	-0.5804	0.2314
BH_4		0.1349	-0.2128	-0.0404	0.0248	-0.2284	4.2673

ρ : the electronic density; $\nabla^2\rho$: the Laplacian of ρ ; ε : ellipticity

表 5 BH_4 分子中各个原子上的自旋密度Table 5 The spin densities on each atom of BH_4

Species	Spin density ($e \cdot a_0^{-3}$)				
	B ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅
BH_4	0.6232	-0.0357	-0.0357	0.2242	0.2242

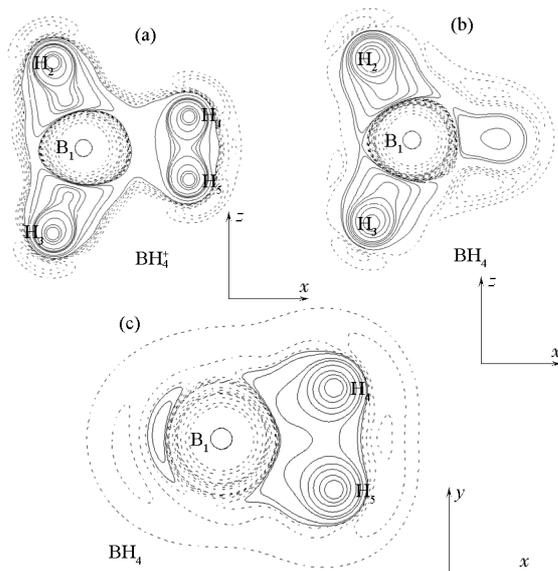
鞍点处的 Laplacian 量大于零, 其它的化学键鞍点处的 Laplacian 量均小于零, 说明了 BH_4^+ 中的原子-分子键呈现弱离子性, 其余的化学键都呈共价性。

对于开壳层体系, 电子总密度 $\rho_t = \rho_\alpha + \rho_\beta$, 定义 $\Delta\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$ 为体系的自旋电子密度. 对于闭壳层体系 $\Delta\rho = 0$, 即为自旋密度为零. BH_4 是非平面的几何构型, 含有一个未成对电子. 通过表 5 中各个原子上的自旋密度积分值可以看出, B 原子上的自旋密度最大, 表明单电子主要围绕 B 原子运动。

综合以上的讨论得出, BH_4^+ 中的 $\text{B}_1\text{—H}_2$, $\text{H}_4\text{—H}_5$ 键比 BH_4 中 $\text{B}_1\text{—H}_2$, $\text{H}_4\text{—H}_5$ 键要强, 而 BH_4^+ 中原子-分子键比 BH_4 中的原子-分子键要弱, BH_4^+ 中的 B—H 键是最弱的. BH_4 中含有未成对电子, 其单电子主要围绕 B 原子运动。

2.5 BH_4^+ 和 BH_4 中化学键的讨论

对于 BH_4^+ 正离子, 取分子平面为 xy 平面; 对于 BH_4 取 $\text{B}_1\text{—H}_4\text{—H}_5$ 所在的平面为 xy 平面. 以原子-分子键的键轴方向为 x 轴方向分别绘出了 BH_4^+ 和

图 3 BH_4^+ 和 BH_4 的电子密度 Laplacian 量等值线图Fig.3 Laplacian of electronic density of BH_4^+ and BH_4

BH_4 的电子密度梯度径图和 Laplacian 量等值线图, 见图 2 和图 3. 从图中可以看出, 在 BH_4^+ 和 BH_4 中, H_4 和 H_5 之间存在键鞍点, 表明 H_4 和 H_5 之间存在化学键, 即形成了 H_2 分子, 而 B_1 原子与 H_4 、 H_5 形成的氢分子之间存在键鞍点, 说明 B_1 原子和氢分子之间都存在化学键, 即原子-分子键。

从 BH_4^+ 和 BH_4 的电子密度 Laplacian 量等值线图可以清楚地看到, 在 BH_4^+ 和 BH_4 中都存在 B—H 键、H—H 键和原子-分子键(B— H_2). 即在 BH_4^+ 中, BH_4^+ 和 H_2 通过原子-分子键形成 BH_4^+ 正离子, 在 BH_4 中 BH_2 和 H_2 通过原子-分子键形成 BH_4 中性分子。

3 结 论

(1) 用量子化学计算方法优化了 BH_4 的中性分子和离子的几何构型. 计算表明, BH_4^+ 和 BH_4 的对称性均为 C_{2v} , BH_4^+ 为平面结构, BH_4 为非平面结构. BH_4^+ 的对称性较高, 属于 T_d 群。

(2) 除了 B—H 键和 H—H 键外, BH_4^+ 和 BH_4 中均存在原子-分子键. BH_4^+ 中的原子-分子键比 BH_4 中的原子-分子键要弱, 而 BH_4^+ 中 H—H 键要比 BH_4 中 H—H 键要强。

(3) BH_4 中含有未成对电子, 其主要围绕 B 原子运动。

References

- 1 Stock, A.; Massenez, C. *Breslau. Ber.*, **1913**, **45**: 3539
- 2 Dunbar, R. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, **90**: 5676
- 3 Plešek, J. *Chem. Rev.*, **1992**, **92**: 269
- 4 Jemmis, E. D. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**: 2317
- 5 Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, J. *J. Chem. Phys.*, **1987**, **87**: 5968
- 6 Bader, R. F. W. *Chem. Rev.*, **1991**, **91**: 893
- 7 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et. al.* Gaussian 98. Revision A3. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 1998
- 8 Biegler-König, F. J.; Derdau, R.; Bayles, D.; Bader, R. F. W. AIM 2000. Version 1. Bielefeld, Germany: University of Applied Science, 2000
- 9 Zheng, S. J.; Cai, X. H.; Meng, L. P. *Quantum Chemistry Program Exchange Bulletin*, **1995**, **15**(2): 25
- 10 Andrews, L.; Wang, X. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 7280
- 11 Jursic, B. S. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2000**, **505**: 67