

TH₂N...HF 中 T→He⁺ β衰变对 氢键影响的量子化学从头计算研究

朱芝仙 李成祥 王德民

童建昌

(北京大学技术物理系)

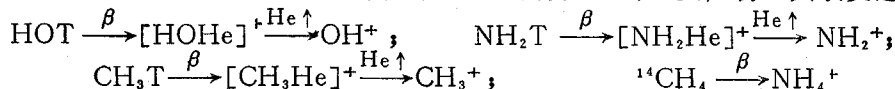
(北京大学计算中心)

用量子化学 Ab Initio LCAO-MO-SCF 研究了氟化氨分子与氟化氢二元体系经 β 衰变后对 N...H-F 氢键的影响。讨论了分子中的电荷分布及其转移方向。

关键词 量子化学, 从头计算, β衰变, 氢键。

一、引言

被氟化的分子经 β 衰变后的物理和化学过程的理论研究, 对于了解生物中重要物质如胞嘧啶, 尿嘧啶和胸腺嘧啶及其遗传密码性质的转化^[1]的化学和生物效应是很重要的。Ikuta 等^[2]对 OHT, NH₂T, CH₃T 及 ¹⁴CH₄ 分子的 β 衰变用 LCAO-MO-SCF 法计算进行了理论研究, 发现 OH⁺, NH₂⁺, CH₃⁺ 及 NH₄⁺ 离子是这些母体分子的主要产物。其衰变过程为



Ab Initio 计算已应用于很多氢键体系的研究^[3], 然而关于氟经 β 衰变后对氢键影响的理论研究却很少^[4-6]。

我们研究了被氟化的氨分子与氟化氢二元体系经 β 衰变后的氢键生成能, 电荷分布及其转移方向。利用 LCAO-MO-SCF 法 STO-3G 基组对 NH₃HF 进行几何优化后的氢键能和 TH₂N...HF 经 β 衰变脱氟后的静态 [H₂N...HF]⁺ 氢键键能的计算, 结果分别为 4.637 kcal/mol 和 36.010 kcal/mol。这说明在 NH₃...HF 体系中由于氟的电负性大于氮, 故 NH₃ 为电子给予体, 而 HF 为电子接受体。但当 TH₂N 经 β 衰变脱 He 后生成的 NH₂⁺ 带有正电荷, 具有较高的电子亲和能, 而 HF 相应地具有较低的电离能, 从而使氮原子上的一对孤对电子与氟化氢分子间的一对电子被离域而形成三中心四电子键 (3c4e), 其键能高于一般氢键键能。

二、方法

用 STO-3G 基组的 LCAO-MO-SCF 从头计算法^[9-11]分别算得 NH₃, HF, NH₂He⁺ 及 He 能量和 H₃N...HF 的势能曲线。在固定 N-F 间距的条件下优化 N...H-F 之间的距离。当 NH₃ 分子被氟化后经 β 衰变所得的 NH₂He⁺ 离子立即解离成处于不同能态的 NH₂⁺ 离子和 He, 这些

1984年7月2日收到。

子体沿着表面势能而趋于稳定。在计算中只是考虑了 β 衰变后的基态且认为在瞬间其几何位置保持不变,在其稳定化过程中考虑到 NH_2^+ 的对称性,在上述的优化 $\text{N}\cdots\text{H}_\text{F}$ 距离下首先优化 $\text{H}_\text{a}-\text{N}-\text{H}_\text{b}$ 平面与 $\text{H}_\text{a}\text{NF}_\text{F}$ 平面间的夹角 α ,然后再优化 NH_a 与 NH_b 间的夹角 β 。最后在此基础上优化 $\text{N}-\text{F}$ 间的距离(见图1)。

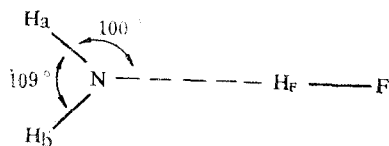


图1 $[\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 的几何位置

应用Mulliken集居数分析来计算以 k 原子为中心的全部原子轨道的电子集居数和,就是 k 原子上的总电子集居数。设分子轨道 ψ_i 为:

$$\psi_i = \sum_{r,k} C_{irk} \phi_{rk}$$

其中 ϕ_{rk} 是第 k 个原子的第 r 个原子轨道。属于原子 k 的总电子集居数为

$$Q_k = \sum_i^\mu \sum_r n_i [C_{irk}^2 + \sum_{S \neq r,k} C_{irk} C_{isl} S_{rk,sl}]$$

这里的 μ 是体系的占据轨道数, n_i 是分子轨道 ψ_i 的电子占据数。 $S_{rk,sl}$ 是原子轨道 ϕ_{rk} 和 ϕ_{sl} 之间的重叠积分。

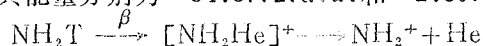
原子的净电荷 $\Delta Q_k = Z_k - Q_k$,式中 Z_k 为原子序数。

三、结果与讨论

1. 对 $\text{NH}_2\text{T} \xrightarrow{\beta} \text{NH}_2\text{He}^+ \xrightarrow{\text{He}^+} \text{NH}_2^+$ 衰变过程中的 NH_2T ,我们认为其几何构型与 NH_3 相同,采用 $\angle\text{HNT} = \angle\text{HNT} = 104.2^\circ$,键长 $R(\text{NH}) = R(\text{NT}) = 1.9521\text{a.u.}$ 。各原子的坐标为:

H_a : (0.889345, 1.540391, 0.804396); H_b : (0.889345, -1.540391, 0.804396);
 T : (-1.778690, 0, 0.804396); N : (0, 0, 0)。

用STO-3G基组计算得 NH_2T 的能量为 -55.45588a.u. 。假定氦母体经 β 衰变转化成子体离子的瞬间,其几何位置维持不变,此时 NH_2He^+ 的能量为 -57.159072a.u. 。接着 NH_2He^+ 离子将离解成 NH_2^+ 和 He ,其能量分别为 -54.37727a.u. 和 -2.80708a.u. ,即



2. HF 为线性分子,采用 $R(\text{HF}) = 1.8066\text{a.u.}$,其坐标选择为 $\text{H}_1(0, 0, -3.4280)$; $\text{F}_1(0, 0, -5.2346)$ 。用STO-3G基组计算得能量为 -98.56662a.u. 。

3. 将 $\text{NH}_3\cdots\text{HF}$ 中的 NH_3 分子和 HF 分子相连,其几何构型如图2所示。固定 $R(\text{NF}) = 5.23455\text{a.u.}^{[12]}$ 。然后优化 HF 分子中 H_F 原子的位置。用STO-3G计算得势能曲线如图3所示。其最后稳定点在 $R(\text{NH}_\text{F}) = 3.4\text{a.u.}$ 处,能量为 -154.02989a.u. ,由此可看出 HF 键长略被拉长(由 1.8066a.u. 增大到 1.83455a.u.)。氢键键能为

$$(E_{\text{NH}_3} + E_{\text{HF}}) - E_{\text{NH}_3\cdots\text{HF}} = -(55.45588 + 98.56662)\text{a.u.}$$

$$-(-154.02989)\text{a.u.} = 0.00739\text{a.u.} = 4.637\text{kcal/mol}$$

4. 在 $\text{TH}_2\text{N}\cdots\text{HF} \xrightarrow{\beta} [\text{HeH}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+ \xrightarrow{\text{He}^+} [\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 衰变过程中被氟化了的 $\text{TH}_2\text{N}\cdots\text{HF}$ 分子经 β 衰变而产生巨大能量,其主要部份被飞出的电子(β 射线)带走。

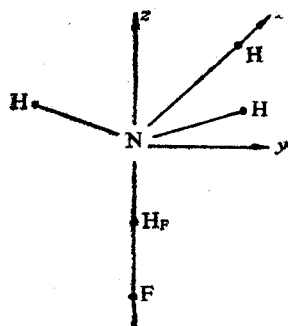
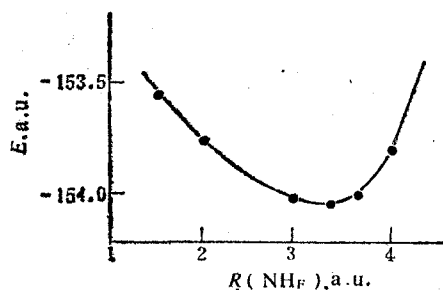
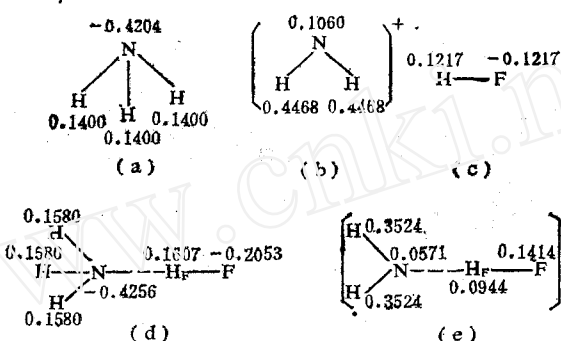
图2 $\text{NH}_3 \cdots \text{HF}$ 几何构型图图3 $\text{NH}_3 \cdots \text{HF}$ 二元体系的势能曲线图

图4 单体及二元体的电荷分布图

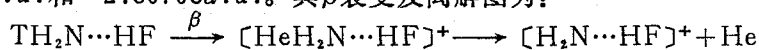
(a) —NH_3 ; (b) —NH_2^+ ; (c) —HF ; (d) $\text{—H}_3\text{N} \cdots \text{HF}$; (e) $\text{—}[\text{H}_2\text{N} \cdots \text{HF}]^+$.

表1 单体 NH_3 , NH_2^+ , HF 和二元体 $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HF}$, $[\text{H}_2\text{N} \cdots \text{HF}]^+$ 的电荷分布

	NH_3^+	$\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HF}^+$	HF	$[\text{H}_2\text{N} \cdots \text{HF}]^+$	NH_2^+
N	-0.4204	-0.4256		0.0571	0.1060
H_1	0.1400	0.1580		0.3524	0.4468
H_2	0.1400	0.1580		0.3524	0.4468
H_3	0.1400	0.1580			
F		-0.2053	-0.1217	0.1414	
H_F		0.1607	0.1217	0.0944	

$\Delta^*_{\text{NH}_3} = 0.048$, $\Delta^*_{\text{HF}} = -0.0446$, $\Delta_{\text{HF}} = 0.2358$, $\Delta_{\text{NH}_2^+} = 0.2377$; $\Delta = \sum(Q_k - Q'_k)$, 其中 Q_k 和 Q'_k 分别为二元体和相应单体中原子的电荷。

而在衰变的瞬间其子体 $[\text{HeH}_2\text{N} \cdots \text{HF}]^+$ 保持与母体相同的平衡几何位置, 计算得到能量为 -155.07061 a.u. 。从前面的计算知道 NH_2He^+ 的能量明显地高于离子态的 HN_2^+ 和 He , 因此 $[\text{HeH}_2\text{N} \cdots \text{HF}]^+$ 离子会被离解成 $[\text{H}_2\text{N} \cdots \text{HF}]^+$ 离子和 He 原子。其能量分别为 -153.00128 a.u. 和 -2.80708 a.u. 。其 β 衰变及离解图为:



当 $[\text{H}_2\text{N} \cdots \text{HF}]^+$ 趋于稳定化过程的几何优化结果得 $\text{H}_a\text{—N—H}_b$ 平面与 H_aNF_F 平面间的 α 夹角为 100° , NH_a 与 NH_b 间的夹角 β 为 109° , $R(\text{NH}_F) = 2.7 \text{ a.u.}$ (见附录 1—3), 此

时计算所得能量为 -153.01417 a.u. 。

5. 对单体 NH_3 , NH_2^+ 和 HF 的电荷分布与二元体系 $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HF}$ 和 $[\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 的电荷分布进行比较, 可得出电荷转移信息如图 4 和表 1 所示。

6. 计算所得的单体 NH_3 , NH_2^+ 和 HF 的分子轨道能级与二元体系 $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HF}$ 和 $[\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 的分子轨道能级如图 5 所示。

对图 4 和图 5 进行归纳, 得到氢键 ($x\cdots\text{H}-y$) 即 ($\text{N}\cdots\text{H}-\text{F}$) 的键能和电荷分布的比较分析 (见表 2)。

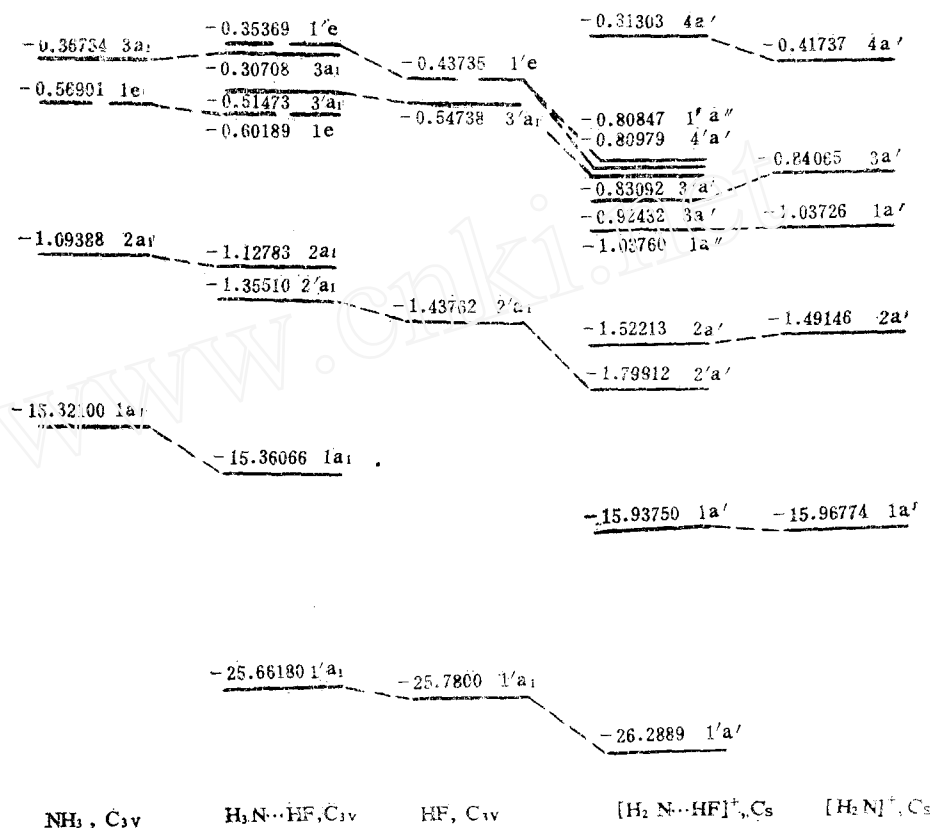


图 5 单体 NH_3 , NH_2^+ , HF 及二元体 $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HF}$, $[\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 的分子轨道能级图

表 2 氢键键能和电荷分布的比较分析

体 系	$R(\text{NH}_F)$, a.u.	ΔE , kcal/mol	电 荷 变 化			e^- 给予体 电荷转移	e^- 接受体 电荷转移	总电荷转移
			x	H	y			
$\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HF}$ (NH_3 作为电 子给予体)	3.4	4.637	-0.0052	0.0390	-0.0836	0.0052	0.0390	0.048
$[\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ (NH_2^+ 作为电 子接受体)	2.7	36.010	-0.0489	-0.0273	0.2631	0.0273	0.0489	0.237

综观上述数据, 可作如下讨论:

1. 从图 5 可看到 $\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}$ 二元体系的分子轨道能级基本上是由 NH_3 和 HF 二个单体的相对独立的分子轨道能级的平移组成。因而可以认为二个单体聚合成二元体系后的能量降低几乎完全集中在氢键的生成上。

2. 由于氮的电负性较氟为弱, 所以在 $\text{NH}_3\cdots\text{HF}$ 体系中 NH_3 为电子给予体, 而 HF 为电子接受体。对被氟化的 $[\text{TH}_2\text{N}\cdots\text{HF}]$ 分子经 β 衰变及离解掉一个 He 原子后所形成的 $[\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 分子轨道能级, 也是基本上由 NH_2^+ 和 HF 二个单体的分子轨道能级相对独立地平移组成。但由于在 $\text{TH}_2\text{N}\cdots\text{HF}$ 经 β 衰变后所得的 $[\text{HeH}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 离子进一步形成 $[\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 的过程中, $[\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 必定具有一定的动能, 所以其实际的氢键能要比从静态计算所得的键能 36.010kcal/mol 要小, 又因 NH_2^+ 带正电荷, 它具有较高的电子亲和能, 而 HF 则有一相应的较低的电离能, 因此可以认为氮原子的一对孤对电子和氟化氢分子间的一对电子被离域而形成三中心四电子键 ($3c4e$), 其键能高于一般氢键的键能。

附 录

1. $[\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 的能量随 H_2NH_2 平面与 H_2NH_2 平面间的 α 夹角变化示于图 6。得到的优化 α 角为 100° 。

2. 选择 $\alpha=100^\circ$ 时, 对 NH_2 与 NH_2 间的 β 角的优化示于图 7。得到的优化 β 角为 109° 。

3. 选择 $\alpha=100^\circ$, $\beta=109^\circ$ 时 $[\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 的能量随 $R(\text{NH}_2)$ 的变化示于图 8。

根据以上优化的结果, $[\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 的几何构型为 $\alpha=100^\circ$, $\beta=109^\circ$, $R(\text{NH}_2)=2.7\text{a.u.}$, 此时分子能量为 -153.01419a.u. 。

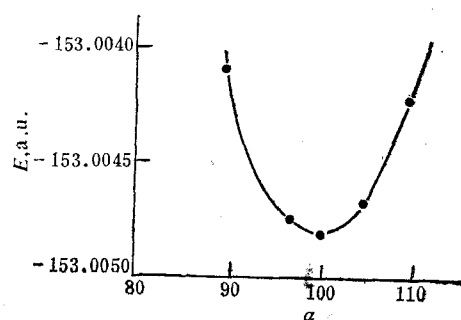


图 6 $[\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 能量随 α 角的变化

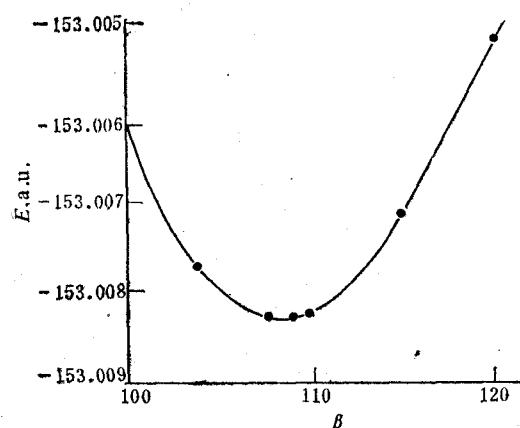


图 7 $[\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 能量随 β 角的变化

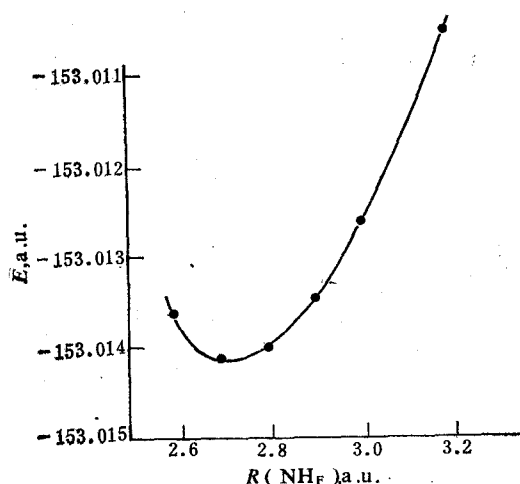


图 8 $[\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HF}]^+$ 能量随 $R(\text{NH}_2)$ 的变化

徐光宪教授对本工作提出重要见解, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Frasin, F. et al., *J. Mol. Biol.*, **105**, 445(1976).
- [2] Ikuta, S. et al., *J. Chem. Phys.*, **66**, 4671(1977).
- [3] Kollman, P.A. et al., *Chem. Rev.*, **72**, 283(1972).
- [4] Ikuta, S. et al., *Chem. Phys.*, **42**, 269(1975).
- [5] Ikuta, S., *Chem. Phys. Lett.*, **56**, 490(1978).
- [6] Ikuta, S., *Int. J. Quan. Chem.*, **18**, 515(1980).
- [7] Ikuta, S. et al., *Radiochim. Acta*, **28**, 123(1981).
- [8] Hashimoto, S. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **62**, 567(1979).
- [9] Hehre, W. J. et al., *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657(1969).
- [10] 童建昌等, 北京大学学报, **2**, 63(1983).
- [11] 韩玉真, 北京大学学报, **2**, 19(1982).
- [12] Dill, J.D. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 7220(1975).

THE EFFECTS OF $T \rightarrow He^+$ BETA DECAY ON THE HYDROGEN BOND IN $TH_2N \cdots HF$ —AN AB INITIO MO CALCULATION STUDY

ZHU ZHIXIAN LI CHENGXIANG WANG DEMIN

(Department of Technical Physics, Beijing University)

TONG JIANCHANG

(Computer Centre, Beijing University)

ABSTRACT

The effects of β -decay of tritium on the hydrogen bond $N \cdots H-F$ in tritiated ammonia-hydrogen fluoride system are studied by Ab Initio MO calculation. The charge distribution and the direction of charge transfer in the hydrogen bond adduct are discussed.

Key words Quantum chemistry, Ab Initio calculation, β -decay, Hydrogen bond.