

氟化分子 NH_2T , CH_3T , TCHO , C_2HT , $\text{C}_2\text{H}_3\text{T}$ 及 TCN 的 β 蜕变后子体离子的势能曲线

朱芝仙 刘光华 王德民 童建昌

(北京大学技术物理系)

(北京大学计算中心)

本文用量子化学从头计算法研究了被氟化的分子 NH_2T , CH_3T , TCHO , C_2HT , $\text{C}_2\text{H}_3\text{T}$ 及 TCN 等经 β 蜕变后其子体离子的势能曲线, 并研究了它们的分离规律。

关键词 氟化分子, β 蜕变, 集居数分析, 势能曲线, 键级, 电荷密度。

一、引言

已知氟化氢(HT)分子经 β 蜕变后的主要产物是稳定的子体离子 HHe^{+} ^[1, 2], 其产率为93.2%。而在氟化甲烷(CH_3T)分子的 β 蜕变中没有发现 CH_3He^{+} 离子, 它离解后产生的正碳离子 CH_3^{+} 的产率约为82%^[3, 4]。有关对氟化分子的 β 蜕变及含 He 分子离子的理论研究很少有报道。氟化分子经 β 蜕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的化学和生物效应是很重要的。Ikuta^[4, 5]等人对 OHT , NH_2T , CH_3T 及 $^{14}\text{CH}_4$ 分子的 β 蜕变用自洽场分子轨道理论从头计算法(*Ab initio* SCF-MO Calculation)进行了理论研究, 发现 OH^{+} , NH_2^{+} , CH_3^{+} 和 NH^{+} 离子是这些母体分子 β 蜕变的主要产物。

本文用STO-3G极小基组^[6]计算了 NH_2T , CH_3T , TCHO , $\text{C}_2\text{H}_3\text{T}$, C_2HT 及 TCN 等分子 β 蜕变后子体离子的势能曲线, 并对曲线上的一些特殊点进行了Mulliken集居数分析, 从而解释了各个子体的解离情况。结果表明, 对于 NH_2He^{+} , CH_3He^{+} , CHOHe^{+} 和 $\text{C}_2\text{H}_3\text{He}^{+}$ 离子都沿着势能曲线离解为 He 原子和相应的 NH_2^{+} , CH_3^{+} , CHO^{+} 和 C_2H_3^{+} 离子, 而 C_2HHe^{+} 和 HeCN^{+} 离子的势能曲线都是束缚的, 不发生解离。

二、方法

计算工作是在北京大学计算中心的美国Honeywell DP58/52机上进行的。采用STO-3G极小基组和固定标准 ξ 值分别计算了 NH_2T , CH_3T , TCHO , C_2HT , $\text{C}_2\text{H}_3\text{T}$ 和 TCN 等分子的能量, 以及它们经 β 蜕变后子体离子 NH_2He^{+} , CH_3He^{+} , CHOHe^{+} , $\text{C}_2\text{H}_3\text{He}^{+}$, C_2HHe^{+} 和 HeCN^{+} 的势能曲线及其解离趋势。在计算中只考虑了 β 蜕变后的基态, 且认为在

1986年3月5日收到。

瞬间其几何位置不变。此外还对 $C_2H_3He^+$, $CHOHe^+$ 和 $HeCN^+$ 分子进行了一定程度的几何优化, 并与前者进行了比较。

三、结果与讨论

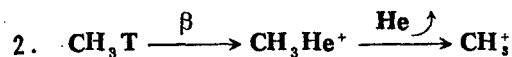


对 $R(NH)=R(NT)=1.014 \text{ \AA}$, $\theta(HNH)=\theta(HNT)=106.8^\circ$ 的 NH_2T 分子计算得能量为 -55.45362 a.u. 。图1列出了 NH_2He^+ 能量随 $R(NHe)$ 变化的排斥型离解曲线, 没有能量最低点。对a,b两点进行集居数分析, 结果列入表1。

表1 a,b 两点的集居数分析结果

	$R(NH_2), \text{ \AA}$	键 级		净 电 荷			NH_2He^+ 能量, a.u.
		$n(NHe)$	$n(NH)$	$Q(He)$	$Q(H)$	$Q(N)$	
a	1.014	0.24229	0.64951	0.39525	0.37887	-0.15301	-57.1445
b	4.000	0.00000	0.57750	0.00000	0.39018	0.21964	-57.2447

由表中可得知 TH_2N 与 NH_2He^+ 二者的能量差为 1.6909 a.u. (1061.0 kcal/mol)。且 NH_2He^+ 离子各原子上的电荷由He逐渐转移到H和N原子上, 最终形成He原子和 NH_2^+ 离子。



对 $R(CH)=R(CT)=1.0935 \text{ \AA}$, $\theta(HCH)=\theta(HCT)=109.47^\circ$ 的 CH_3T 分子计算得能量 $E=-39.71528 \text{ a.u.}$, 经 β 蜕变后其子体 CH_3He^+ 基态能量为 -41.4685 a.u. , 二者的能量差为 1.7532 a.u. (1100.1 kcal/mol)。从图2的 CH_3He^+ 势能曲线看到在b点 ($R(CHe)=1.5 \text{ \AA}$) 有一最低点, $E=-41.5126 \text{ a.u.}$, 且a点比d点高得多。这说明只要稍微获得一点能量 (如反冲能或碰撞能) 就可分解为 CH_3^+ 和He。Snell和Pleasanton对 CH_3T 经 β 蜕变生成 CH_3He^+ 离子过程的实验研究中, 从质谱分

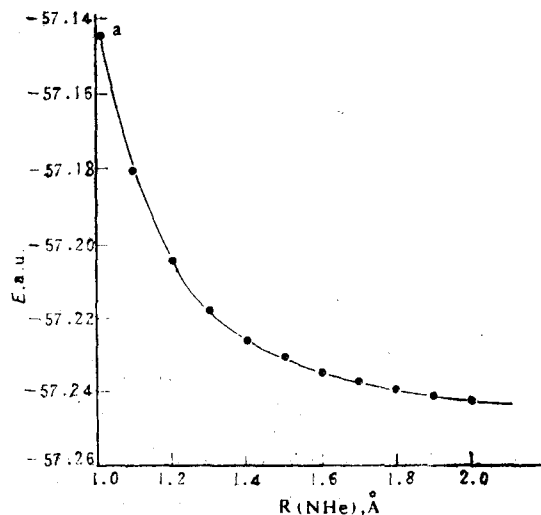


图1 NH_2He^+ 能量随 $R(NHe)$ 的变化
固定 $\theta=106.8^\circ$, $R(NH)=1.014 \text{ \AA}$ 。

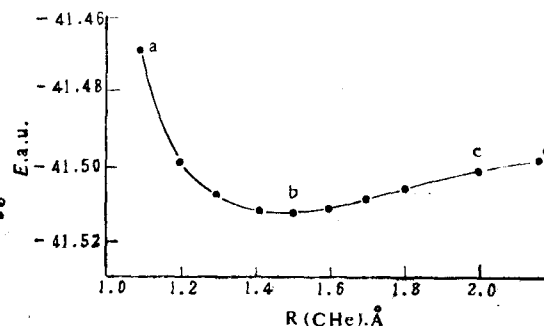
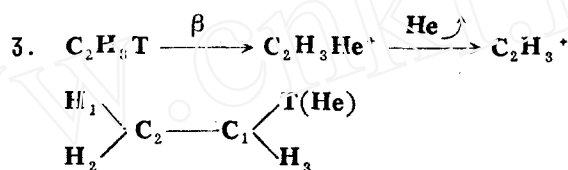


图2 CH_3He^+ 能量随 $R(CHe)$ 的变化
固定 $R(CH)=1.0935 \text{ \AA}$, $\theta(HCH)=109.47^\circ$ 。

析中得出主要产物为CH₃⁺ (82%), 没有发现CH₃He⁺离子存在。这与计算所得的CH₃He⁺势能曲线的结果是一致的。对a,b,c三点的集居数分析结果列入表2。

表2 a,b,c 三点的集居数分析结果

	R (CHe), Å	键 级		净 电 荷			CH ₃ He ⁺ 能量, a.u.
		n (CHe)	n (CH)	Q (He)	Q (H)	Q (C)	
a	1.0935	0.30835	0.74211	0.31669	0.32133	-0.28064	-41.4685
b	1.50	0.15589	0.72990	0.15684	0.31749	-0.10928	-41.5126
c	2.00	0.04074	0.79969	0.03956	0.32681	-0.07005	-41.5017



对 $\theta(\text{HCH})=117.6^\circ$, $R(\text{CC})=1.339 \text{ Å}$, $R(\text{CH})=1.0859 \text{ Å}$ 的 $\text{C}_2\text{H}_3\text{T}$ 计算得能量为 $E=-77.05480 \text{ a.u.}$, 经 β 蜕变后的 $\text{C}_2\text{H}_3\text{He}^+$ 能量为 -78.8132 a.u. , 二者的能量差为 1.7584 a.u. (1103.4 kcal/mol)。经几何优化后的 $\text{C}_2\text{H}_3\text{He}^+$ ($\theta(\text{HCHe})=110.5^\circ$, $\theta(\text{HCH})=117.63^\circ$, $R(\text{CC})=1.339 \text{ Å}$, $R(\text{CH})=1.125 \text{ Å}$) 随 $R(\text{CHe})$ 的变化曲线有一最低点 (见图3) $E=-78.86741 \text{ a.u.}$ 。对a,b,c三点的集居数分析结果列入表3。

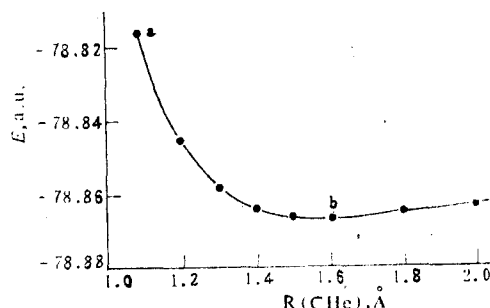


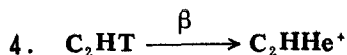
图3 $\text{C}_2\text{H}_3\text{He}^+$ 能量随 $R(\text{CHe})$ 的变化
固定 $\theta(\text{HCHe})=110.5^\circ$, $\theta(\text{HCH})=117.63^\circ$,
 $R(\text{CC})=1.339 \text{ Å}$, $R(\text{CH})=1.125 \text{ Å}$ 。

表3 a,b,c 三点的集居数分析结果

	R(CHe), Å	键 级					净 电 荷						C ₂ H ₃ He ⁺ 能量, a.u.
		$\overset{n}{(C_1He)}$	$\overset{n}{(C_1H_3)}$	$\overset{n}{(C_2H_1)}$	$\overset{n}{(C_2H_2)}$	$\overset{n}{(C_1C_2)}$	Q(He)	Q(H ₃)	Q(H ₁)	Q(H ₂)	Q(C ₁)	Q(C ₂)	
a	1.0859	0.31208	0.77382	0.77099	0.77125	1.19976	0.30938	0.30197	0.26285	0.28897	-0.04264	-0.12053	-78.81632
b	1.6000	0.10830	0.74122	0.75816	0.74785	1.22390	0.11511	0.32746	0.27987	0.30941	0.14226	-0.17412	-78.86741
c	5.0000	0.0000	0.71917	0.74735	0.73239	1.24083	0.00000	0.35067	0.29557	0.32562	0.21282	-0.18470	-78.8601

由表3看出, 随 $R(\text{CHe})$ 距离的加大, CH键键级均有减少的趋势。尤其是 $R(\text{C}_1\text{H}_3)$ 的键级由a点的最大变到c点的最小, $R(\text{C}_2\text{H}_2)$ 的键级亦有所变化, 仅 $R(\text{C}_2\text{H}_1)$ 的键级变化最小, 这个H原子与He原子处在双键的同一侧, 其净电荷密度为正, 且是氢原子中密度最小的, 而碳-碳双键的键长却随着 $R(\text{CHe})$ 的增长而缩短, 键的极性加强。

图3中a点的能量比离解极限c点的能量高得多, 因此 $\text{C}_2\text{H}_3\text{He}^+$ 离子离解成 C_2H_3^+ 和He原子的可能性很大。



对 $R(\text{CC})=1.203 \text{ \AA}$ 和 $R(\text{CH})=1.0599 \text{ \AA}$ 的 C_2HT 计算得能量为 $E=-75.84155 \text{ a.u.}$, 经 β 蜕变后的 C_2HHe^+ 子体离子的能量为 -77.4960 a.u. , 二者的能量差为 1.65445 a.u. (1038.1 kcal/mol)。图4列出了 C_2HHe^+ 能量随 $R(\text{CHe})$ 的变化, 得到的势能曲线是束缚型的, 而且c点的能量比a点的高得多, 所以可认为 C_2HT β 蜕变后的子体 C_2HHe^+ 离子是稳定的, 不被离解为 C_2H^+ 和He原子。对a, b, c三点的集居数分析结果列入表4。

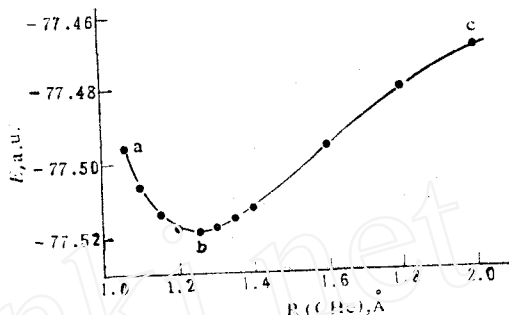
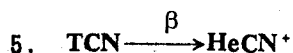


图4 C_2HHe^+ 能量随 $R(\text{CHe})$ 的变化
固定 $R(\text{CC})=1.203 \text{ \AA}$, $R(\text{CH})=1.0599 \text{ \AA}$ 。

表4 a, b, c 三点的集居数分析结果

	$R(\text{CHe}), \text{ \AA}$	键 级			净 电 荷				C_2HHe^+ 能量, a.u.
		$n(\text{CHe})$	$n(\text{C}_2\text{H})$	$n(\text{C}_1\text{C}_2)$	$Q(\text{He})$	$Q(\text{H})$	$Q(\text{C}_1)$	$Q(\text{C}_2)$	
a	1.0599	0.46668	0.76171	1.83196	0.35848	0.34316	0.12068	0.17766	-77.4960
b	1.250	0.37661	0.76021	1.83609	0.29880	0.34468	0.20895	0.14763	-77.5190
c	2.000	0.06783	0.74633	1.82004	0.06311	0.36479	0.42761	0.14450	-77.4708

由表4可知, 在能量最低点b处碳-碳间的键级最强, 键长最短, 随着 $R(\text{CHe})$ 的增长, $n(\text{C}_2\text{H})$ 的键级减小, 键长亦稍有增加。



对 $R(\text{CN})=1.1544 \text{ \AA}$, $R(\text{CT})=1.0632 \text{ \AA}$ 的TCN分子计算得到能量为 $E=-91.6624 \text{ a.u.}$, β 蜕变后的子体离子 HeCN^+ 的能量为 -93.2589 a.u. , 二者的能量差为 1.5965 a.u. (1001.7 kcal/mol)。延长 $R(\text{CHe})$ 对 HeCN^+ 能量的变化见图5 (曲线1), 它是束缚型的, 有一最低点。在 $R(\text{CHe})=4.0 \text{ \AA}$ 处的能量 ($E=-93.2535 \text{ a.u.}$) 比a点高, 可认为TCN β 蜕变后的子体 HeCN^+ 离子是稳定的, 不被解离。

图5曲线(2) 给出了 HeCN^+ 能量随相应优化 $R(\text{CN})$ 值时的 $R(\text{CHe})$ 的变化。从图中看到能量最低点b'与曲线(1) 所得结果一致, 均在 $1.33 \text{ \AA}$ 处, 对a', b', c'三点的集居数分析结果列入表5。从表5得出电负性较强的N在b'点所带正电荷最少, 随着 $R(\text{CHe})$ 的增加碳氮间键级略有减弱。

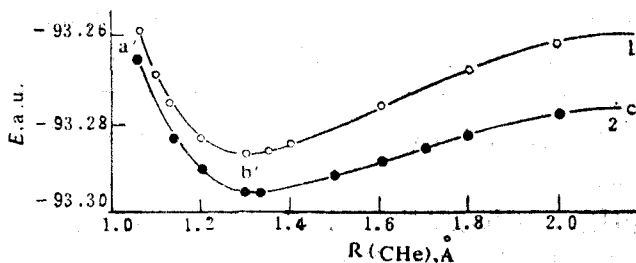


图5 HeCN^+ 能量随 $R(\text{CHe})$ 的变化
固定 $R(\text{CN})=1.1544 \text{ \AA}$; 相应优化 $R(\text{CN})$ 。

表5 a', b', c' 三点的集居数分析结果

	R(He), Å	R(CN), Å	键 级			净 电 荷			HeCN ⁺ 能量, a.u.
			n(He)	n(CN)	n(NH)	Q(He)	Q(C)	Q(N)	
a'	1.0632	1.20	0.45449	1.28559	-0.00212	0.37107	0.28226	0.34670	-93.2649
b'	1.33	1.21	0.29427	1.22764	-0.00280	0.27538	0.40116	0.32348	-93.2954
c'	4.00	1.25	0.0000	1.04586	0.0000	0.00002	0.63580	0.36418	-93.2723

图6给出了R(CN)随R(He)的变化。从图6可看出随R(He)的增加, R(CN)略有增大。这是由于He离C越远, “CN”部分所带正电荷越多, 因而碳氮间的排斥能增大, 键长变大。

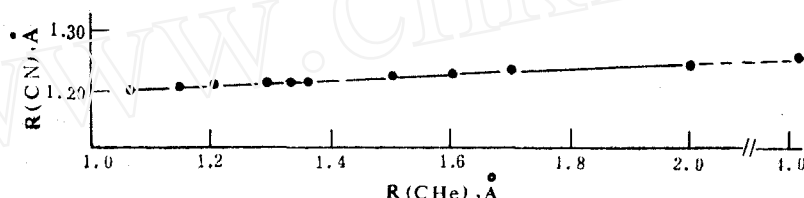
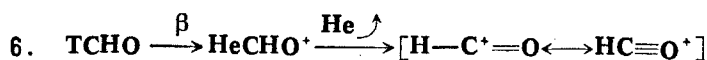
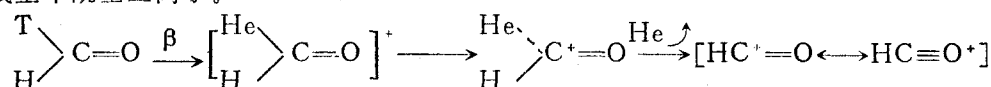


图6 R(CN)随R(He)的能量变化



对 $\theta(\text{TCH})=116.45^\circ$, $R(\text{CH})=1.116 \text{ Å}$, $R(\text{CO})=1.2078 \text{ Å}$ 的TCHO分子计算得能量 $E=-112.33811 \text{ a.u.}$, β 蜕变后子体 HeCHO^+ 离子的能量为 -114.09532 a.u. , 比TCHO的能量低 1.75721 a.u. 。对 HeCHO^+ 进行几何优化 ($\theta(\text{HCH})=107.5^\circ$, $R(\text{CH})=1.15 \text{ Å}$) 的能量随R(He)的变化见图7, 曲线没有能量最低点, 所以 HeCHO^+ 离子解离成He和原子直线型甲酰基正离子。

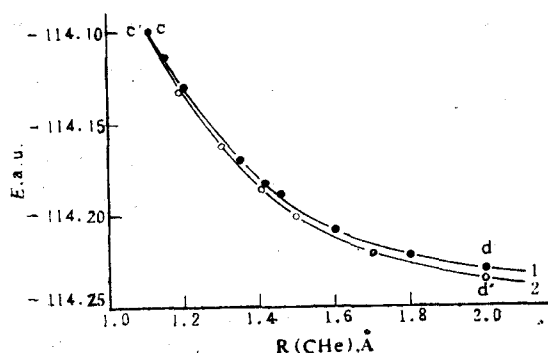


这里碳原子由 sp^2 杂化逐渐过渡到 sp 杂化, CH键长增长, 碳氧间由双键变为叁键, 键长缩短。对曲线1上的c点和d点的集居数分析结果列入表6。

表6 c, d 点的集居数分析结果

	R(He), Å	R(CO), Å	键 级			净 电 荷				HeCHO ⁺ 能量, a.u.
			n(He)	n(CH)	n(CO)	Q(He)	Q(H)	Q(C)	Q(O)	
c	1.116	1.2078	0.12049	0.73182	0.96014	0.28681	0.33824	0.20074	0.17419	-114.0988
d	2.0	1.2078	-0.00636	0.66507	1.06162	0.02338	0.41383	0.34357	0.21921	-114.2301

由表6可知, 随R(He)的增长, CH键级减小, 键长增大, 而碳氧间键级增大, 键长缩短。另外, 在d点n(He)键级为负值, 这说明有排斥作用, He原子离开而剩下甲酰基正离子。曲线2给出了 HeCHO^+ 能量随相应的最优R(CO)值时R(He)变化的能量曲线。

图7 HeCHO⁺能量随R(He)的变化

1——固定 $\theta(\text{HCHe})=107.5^\circ$, $R(\text{CH})=1.15\text{\AA}$;
2——固定 $\theta(\text{HCHe})=107.5^\circ$, 相应优化 $R(\text{CO})$ 。

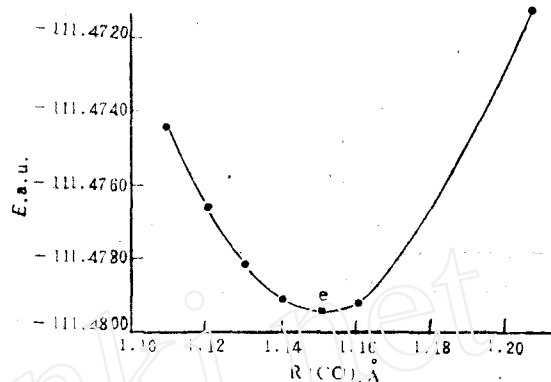
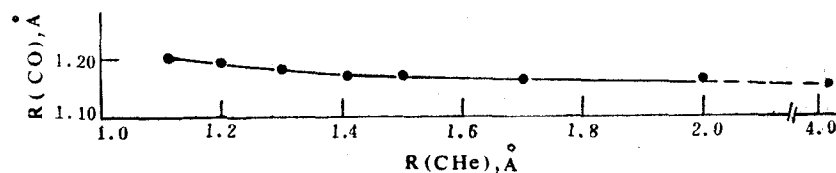
图8 HCO⁺能量随R(CO)的变化

图8为HCO⁺直线型离子的能量随R(CO)的变化关系, 能量最低点e的 $R(\text{CO})=1.15\text{\AA}$, $E=-111.47949\text{ a.u.}$ 。在此条件下的HeCHO⁺能量为 -114.28657 a.u. , 比图7曲线2的c'点低 0.18777 a.u. 。图9给出R(He)与R(CO)相互优化后的HeCHO⁺能量变化。从图8,9可看出, 随R(He)的增长, R(CO)由 $1.20\text{\AA}$ 逐渐缩短到 $1.15\text{\AA}$, 这与前面的集居数分析一致。

从以上的分析可看出, TCHO经 β 蜕变后的子体HeCHO⁺离子会释放能量而被离解为甲酰正离子和He原子, 即 $\text{TCHO} \xrightarrow{\beta} \text{HeCHO}^+ \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{He}$ 。

图9 R(He)与R(CO)相互优化后的HeCHO⁺能量变化

四、结 论

含He多原子离子的势能曲线对预测氟化物经 β 蜕变所产生的子体离子的性质具有重要意义。T $\xrightarrow{\beta}$ He⁺后基态子体的势能曲线可认为有以下三种情况:

1. 与母体具有相同几何构型的子体离子的能量小于子体离子的离解能, 这时子体离子保持束缚态, 如 HHe^+ , C_2HHe^+ 和 HeCN^+ 。
2. 势能曲线是束缚的, 但与母体具有相同几何构型的子体离子的能量大于子体离子的离子极限, 如 $\text{C}_2\text{H}_3\text{He}^+$, CH_3He^+ , 它有可能被解离。
3. 势能曲线是排斥型的(或离解型的), 无能量最低点, 如 NH_2He^+ , HeCHO^+ , 肯定被解离。

对于上述三种情况, 后二种情况基本上子体离子被解离成He原子和剩余的正离子, 它们

中间不含有叁键, 但可以有双键。只是在第一种情况下子体不被离解, 而它们是两个叁键分子。

参 考 文 献

- [1] Ikuta, S. et al., *J.Nucl.Sci.Technol.*, 14, 131 (1977) .
- [2] Snell, A.H. et al., *J.Inorg.Chem.*, 5, 112 (1957) .
- [3] Ikuta, S. et al., *J.Nucl.Sci.Technol.*, 14, 661 (1977)
- [4] Ikuta, S. et al., *J.Chem.Phys.*, 66, 4671 (1977) .
- [5] Ikuta, S. et al., *J.Nucl.Sci.Technol.*, 14, 720 (1977)
- [6] Hahra, W.J. et al., *J.Chem.Phys.*, 51, 2657 (1969) .

THE POTENTIAL ENERGY CURVES OF THE DAUGHTER IONS AFTER $T \xrightarrow{\beta} He^+$ DECAY IN $NH_2 T$, $CH_3 T$, $TCHO$, $C_2 HT$, $C_2 H_3 T$ AND TCN —AN AB INITIO MO CALCULATION STUDY

ZHU ZHIXIAN LIU GUANGHUA WANG DEMIN

(Department of Technical Physics, Beijing University)

TONG JIANCHANG

(Computer Centre, Beijing University)

ABSTRACT

The $T \xrightarrow{\beta} He^+$ decay in $NH_2 T$, $CH_3 T$, $TCHO$, $C_2 HT$, $C_2 H_3 T$ and TCN molecules are theoretically studied by Ab initio SCF MO calculation. The potential energy curves of these daughter ions $NH_2 He^+$, $CH_3 He^+$, $CHO He^+$, $C_2 H He^+$, $C_2 H_3 He^+$ and $CN He^+$, and the rules of their decomposition are discussed.

Key words Tritiated molecule, β -decay, Population analysis, Potential energy curve, Bond order, Electron density.