

Stable Triplet Ground State Noble Gas Molecule FNgBCO

(Ng : Kr and Xe)

曾明昱*, 蔡承成, 胡維平

Department of Chemistry and Biochemistry, National Chung Cheng University, Chiayi, Taiwan

摘要

目前實驗上發現的鈍氣分子除少數外均為單重態，主要是因為形成高重態時，高自旋電子結構往往使得鈍氣原子與主族元素原子間的鍵結變弱因而導致鈍氣分子不穩定。本研究設計具有高自旋的鈍氣分子 FNgBCO (Ng : Kr, Xe)。我們使用 MP2 方法搭配 Dunning-type 基底函數 aug-cc-pVXZ(X:D,T,Q) 計算 FNgBCO 分子的最佳化結構，再使用高階 CCSD(T) 方法得到準確的能量。計算結果顯示，FNgBCO 的線性分解能介於 19.1~50.9 kcal/mol 之間，而彎曲分解能則是在 15.9~28.4 kcal/mol 之間。此外我們也發現 FNgBCO 的異構物 FNgCBO 也具有相當的穩定性，線性分解能是 14.4~45.6 kcal/mol，彎曲分解能量為 19.6~36.8 kcal/mol。計算結果也顯示此二分子的自旋密度不分布在鈍氣原子與主族元素原子的鍵結上。

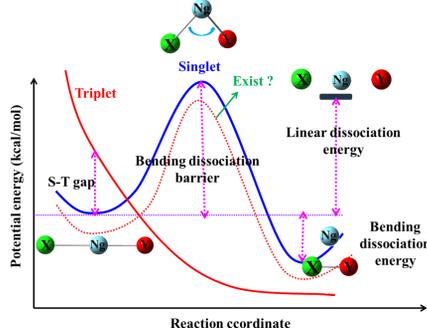
前言

實驗上第一個觀察到非單重態的純主族中性鈍氣分子是 HXeO¹，由 Khriachtchev 等人以 H₂O/Xe 或者 N₂O/HBr/Xe 混合，並使用紫外光照射分解反應物量測紅外線光譜，結合理論計算 CCSD(T)/LJ18/6-311++G(2d,2p) 發現了 HXeO。2015 年時由 Manna² 認為 NgN⁺ 正離子應該可以藉由與 F⁻ 配對形成穩定的中性鈍氣分子，因此考慮使用 DFT 理論 B3LYP 方法、MP2、耦合簇 CCSD(T) 等多種方法探討 FNgN 與 FNgP 鈍氣分子的穩定性，FNgN 與 FNgP 分子線性分解都至少需吸熱 12.0 kcal/mol，彎曲分解能障也至少大於 27.6 kcal/mol，結果顯示在三重態下有能量最小值的結構存在。本實驗室也以理論模擬預測了許多鈍氣化合物存在如 FNgBNR、FNgNBR、FNgBO、FNgCC⁻ (R=H, CH₃ 等有機分子基團，Ng 為 Ar、Kr 與 Xe)。另一種形成非單重態的鈍氣分子就是藉由鍵結高自旋的原子如 3d 過渡金屬或更重的金屬原子，像是 Andrews 研究的 CUO·Ar_x³⁻⁵ 和我們研究過的 [AuXe₄]²⁺⁶。

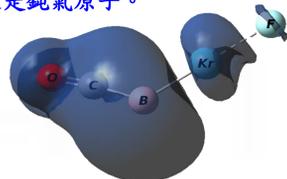
藉由過去研究穩定鈍氣化合物單重態與三重態的位能曲面分析的經驗知道當鈍氣分子形成高重態時，具有高自旋電子的原子如果不直接鍵結鈍氣原子則有機會形成穩定的高重態鈍氣分子，如果以過去我們發現的含有 Ng-B 鍵結的鈍氣分子結構加以修改或許可能存在穩定的三重態鈍氣分子。

計算方法

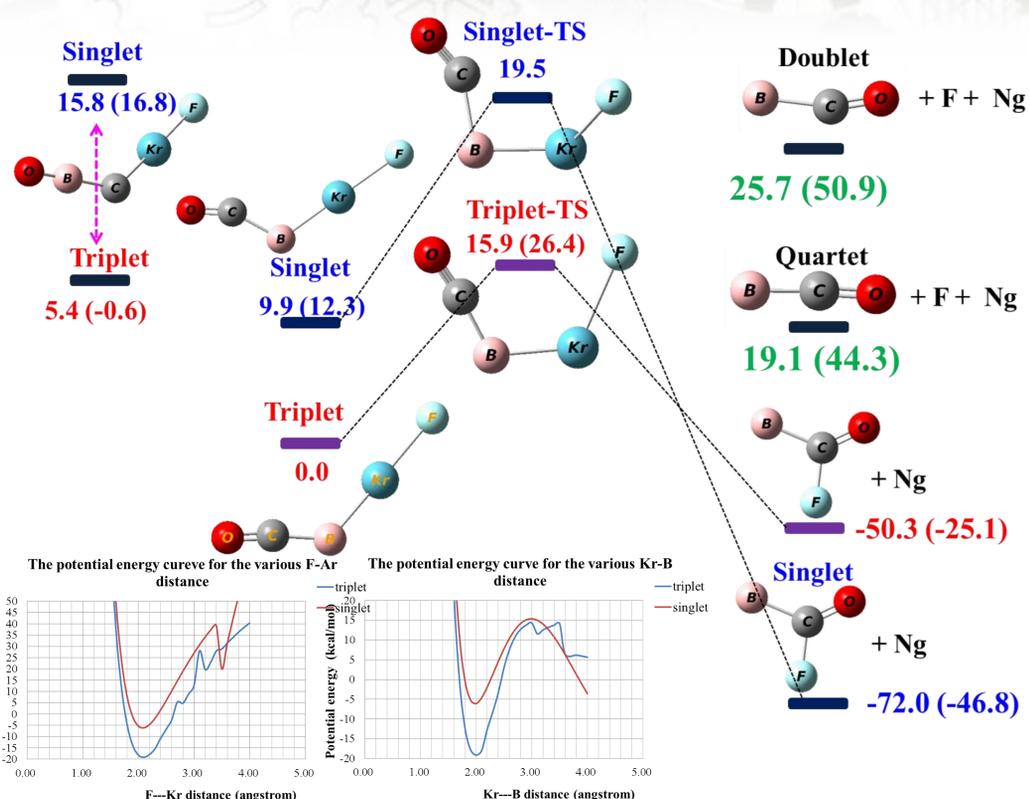
本研究使用微擾理論 MP2 搭配 Dunning-type aug-cc-pVXZ (X :D, T, Q) 計算分子的最佳化結構，針對 Xe 元素使用 aug-cc-pVXZ-pp 基底函數，並進一步使用耦合簇方法 CCSD(T) 估計較準確的相對能量，最後有計算只改變 Ng-B、B-C 與 C-N 鍵長的單重態與三重態的位能曲面交會狀況來估計是否 FNgBCO 分子真的是三重態穩定的鈍氣分子。所有計算都使用 Gaussian 09 RevD01 計算軟體。



圖一. 鈍氣分子兩種可能的分解路徑示意圖，X、Y 是兩種不同的分子基團，通常是電負度不同的分子團或原子，Ng 則代表是鈍氣原子。



圖二. FKrBCO 三重態的 NBO 自旋電荷分析。



圖三. FNgBCO (Ng 分別是 Kr 與 Xe) 以 CCSD(T)/aptz 方法單點計算的線性分解能量、bending 分解反應過渡態及分解產物的相對能量，另外考慮 FNgBCO 可能轉變成 FNgCBO 的反應路徑，括號內的數值是 FXeBCO 結果。小圖是考慮線性分解過程 (F-Kr 與 Kr-B 鍵斷裂) 的 singlet 與 triplet 位能曲面計算結果。

結果與討論

- 圖一 是典型鈍氣分子可能的分解反應路徑，主要有 linear 與 bending 分解路徑，X 與 Y 通常是電負度大小不一樣的分子基團或原子，穩定的鈍氣分子須具有較高的線性分解以及較高的彎曲分解能障，bending 的分解能量可能是放熱，所以必須具有較高的彎曲分解能障阻止彎曲分解反應發生(動力學穩定性)，另外目前所知高重態的鈍氣分子不穩定，鈍氣分子可能在分解的過程中變成 triplet 而直接分解，所以必須有較高的 S-T gap (經驗上大約 > 60 kcal/mol 比較可靠)，到目前為止發現的穩定鈍氣分子分解能量特性都是在 singlet state 穩定，沒有存在 triplet 位能曲面上的穩定結構，沒有發現在 triplet state 穩定的鈍氣化合物。
- FNgBCO 是我們研究鈍氣分子以來第一次看到穩定的 triplet 鈍氣分子，NBO 自旋電荷分析顯示高自旋電子密度集中在 B 原子附近，以圖二的自旋電子密分佈圖可以看到電子密度分佈在 BCO 端，以 FKrBCO 進行 triplet 和 singlet 的分解能討論(圖一與圖三)，從 triplet 位能曲面上，線性分解有二種可能路徑，形成 doublet 或 quartet 的 BCO，計算結果顯示至少吸熱 19.1 kcal/mol，彎曲分解則分別需要克服 15.9 kcal/mol 彎曲分解反應能障，從 singlet 來看，彎曲分解反應能障高於 triplet 彎曲分解反應能障約 4.0 kcal/mol，在不同的 spin state FKrBCO 相對能量上，singlet 能量高 9.9 kcal/mol。依照我們的計算結果來看，含有 Xe 的鈍氣化合物穩定性(括號內數值)相對於 Kr 的鈍氣化合物更加穩定，線性分解吸熱變多、彎曲分解能障提高以及彎曲分解放熱變少。另外我們也計算了拉長 F-Ng 鍵與 Ng-B 鍵長的分子位能曲面(如圖三下方小圖所示)，可以看到的確 singlet 與 triplet 位能曲面在能量極小值附近不相交，代表不容易發生 inter-system crossing 使得 triplet 鈍氣化合物容易存在。另外我們也探討其發生 FNgBCO 變成 FNgCBO 的化學反應過程，初步結果看來，兩種分子的能量幾乎是簡併的，反應能障計算中，通常相信這個過程反應能障並不低。

結論

本研究以 BCO、F 原子鍵結鈍氣原子形成 FNgBCO 鈍氣化合物，計算結果顯示最低能量狀態是三重態，就算形成 FKrCBO 也是熱力學及動力學穩定的分子，當鈍氣原子由 Kr 變成 Xe 與過去經驗相符都使得線性分解反應吸熱提高，彎曲反解反應能障提高、彎曲分解放熱減少，三重態 FXeBCO 比單重態 FXeBCO 能量上也低了 12.3 kcal/mol，考慮可能形成 FNgCBO 與 FNgBCO 有機會在低溫下以三重態被觀察到。

引用文獻

1. Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Lundell, J.; Tanskanen, H.; Kiviniemi, T.; Runeberg, N.; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (6), 1454-1455.
2. Manna, D.; Ghosh, A.; Ghanty, T. K. *Chem.: Eur. J.* **2015**, *21* (22), 8290-8296.
3. Li, J.; Bursten, B. E.; Liang, B.; Andrews, L. *Science* **2002**, *295* (5563), 2242-2245.
4. Andrews, L.; Liang, B.; Li, J.; Bursten, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (10), 3126-3139.
5. Liang, B.; Andrews, L.; Li, J.; Bursten, B. E. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (3), 882-894.
6. Wei-Ping Hu ; Chun-Huei Huang. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (10), 2340-2343.