

Theoretical Prediction of the Noble Gas Containing Anions

FNgBCH⁻ (Ng = He–Xe)

Ming-Yu Tseng, Zong-Lun Li and Wei-Ping Hu*

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

摘要

本研究針對新型鈍氣分子 FNgBCH⁻ (Ng = He, Ne, Ar, Kr and Xe) 進行了高階理論方法的計算，除了 Ng = Ne 外，其他分子在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 方法下均為能量最低點，當鈍氣為 Ar、Kr、Xe 時分解成三重態的 BCH 分子具有 30–60 kcal mol⁻¹ 的能量，彎曲分解成為 Ng + FBCH⁻ 至少具有 13 kcal mol⁻¹ 的能障。研究結果顯示 FNgBCH⁻ (Ng = Ar–Xe) 有機會在低溫下在實驗中被觀察到。

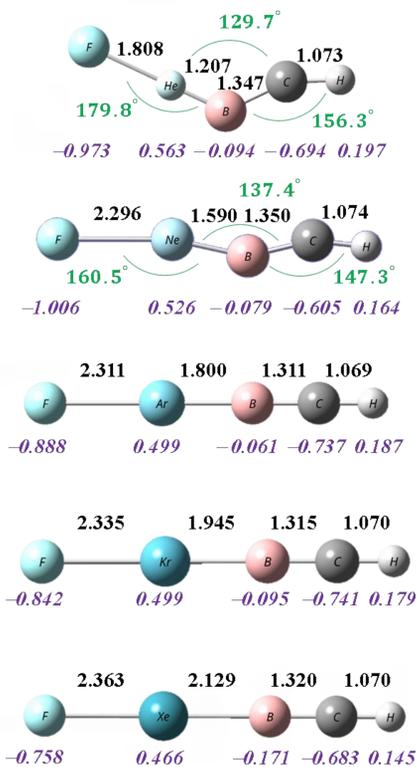
前言

鈍氣一般以單原子氣體的形式穩定存在而鮮少與其它分子產生鍵結，直至今日多數人仍以八隅體規則看待鈍氣原子導致錯誤的認知，因此探索穩定的鈍氣化合物一直是個有趣的研究項目。上個世紀中期對於鈍氣的研究有重大的突破，1962 年由 Neil Barlette 經真空加熱將反應物昇華並冷凝收集到 XePtF₆¹ 氣體，開啟了鈍氣的新時代。我們之前也以理論計算發表過多種穩定的鈍氣化合物 FNgBNR、FNgBO、FNgCC⁻ (R = H, CH₃ 等有機分子基團，Ng 為 Ar、Kr 與 Xe)，越來越多的證據顯示鈍氣能與其它元素形成穩定的化合物。

在近期的研究中我們發現 BCH 是一個非常特別的官能基，具有三重態為基態的性質，過往研究中氧原子同樣以三重態為基態，與鈍氣鍵結之後能夠以單重態 FNgO⁻² 的形式穩定存在，再加上與 FNgBCH⁻ 同為等電性質的 FNgBN⁻³ 已被發現為穩定的鈍氣分子，所以我們藉由過去研究推測 FNgBCH⁻ 可能為穩定的鈍氣化合物，因此本研究藉由理論計算對其進行結構、能量、電荷及電子密度等方面性質的探討。

計算方法

本研究使用 MP2 搭配 Dunning-type aug-cc-pVXZ (X: D, T)、MP4/aug-cc-pVQZ、B3LYP/aug-cc-pVTZ 及 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算分子的最佳化結構，針對 Ar 元素計算皆增加一個 d 軌域極化函數 aug-cc-pV(X+d)Z，Xe 元素使用 aug-cc-pVXZ-pp 基底函數，並進一步使用 CCSD(T) 搭配基底函數 aug-cc-pVQZ、aug-cc-pV5Z 估算較準確的相對能量以外推得到 complete basis set (CBS) 能量。比較不同結構的差異及用 CHelpG 分析原子電荷，電荷及電子密度圖皆是 MP2/aug-cc-pVTZ 下的結果。所有電子結構計算皆使用 Gaussian 16 Rev. C01。



圖一. FNgBCH⁻ 結構及 CHelpG (紫色)
(Ne 為 MP4/apqz 其餘皆是 CCSD(T)/aptz)

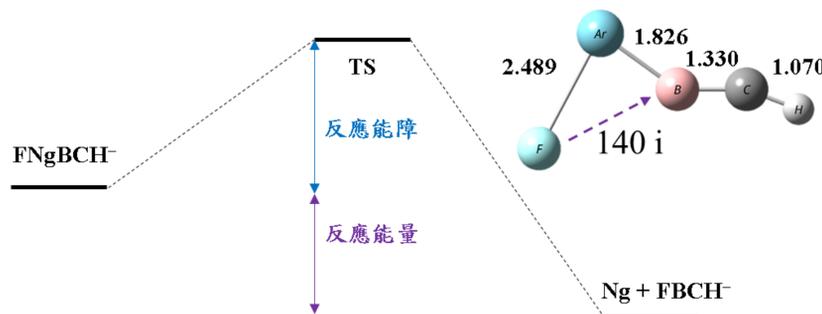
表一. FNgBCH⁻ (He–Xe) 線性、彎曲分解能障及單重態與三重態的能量差

(單位 kcal mol⁻¹)

*線性及彎曲分解為相對於 FNgBCH⁻ (S) 的能量 (CCSD(T)/CBS // MP2/aptz)

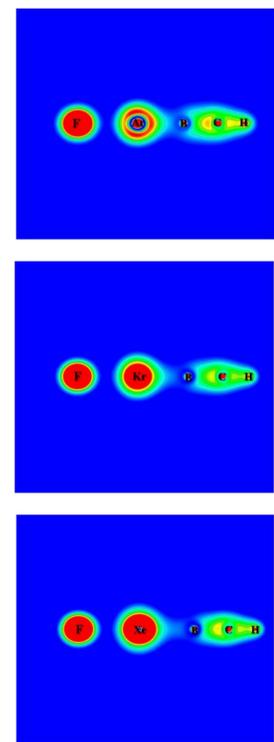
*S-T gap 為 CCSD(T)/aptz // MP2/aptz 下的計算結果

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
F ⁻ + Ng + BCH (S)	56.4	36.6	68.4	79.7	98.2
F ⁻ + Ng + BCH (T)	19.0	-0.8	30.9	42.3	60.8
Barrier (Ng + FBCH ⁻)	1.9	-0.2	13.9	19.5	26.4
S-T gap	99.9	49.6	87.1	86.7	84.3



圖二. FNgBCH⁻ 彎曲分解路徑 (頻率單位 cm⁻¹)

*FArBCH⁻ 過渡態為 MP2/aptz 的結果



圖三. FNgBCH⁻ 電子密度圖 (依序為 Ar–Xe)

結果與討論

1. 結構

圖一 CCSD(T)/aptz 結構的比較中發現 FNgBCH⁻ 隨著鈍氣半徑增加，Ng–B 鍵長明顯增長 (約 0.2 Å)，但 F–Ng 鍵長變化不大 (約 0.03 Å)，不同方法的測試也發現 FNgBCH⁻ 對方法及基底的變化並不敏感，所造成的結構差異並不大，均在 0.1 Å 以內。值得一提的是在 He 及 Ne 並不遵守等電子體原理對結構的判斷 (圖一)，與其等電的 FNgBN⁻ 當鈍氣為 He–Xe 均為線形，而 FHeBCH⁻ 及 FNeBCH⁻ 表現出不同的彎曲型態。

2. 能量

分解路徑為 FNgBCH⁻ (S) → F⁻ + Ng + BCH (T) 時 Ar–Xe 分解能量至少具有 30 kcal mol⁻¹，與等電分子 FNgBN⁻ 比較其線性分解能量 Ar–Xe 依序為 40.7、54.4、69.0，比 FNgBCH⁻ 高了約 10 kcal mol⁻¹，然而在熱力學均足夠穩定的情況下決定分子穩定性的主要因素為彎曲分解能障大小 (圖二)，FNgBN⁻ 數值 Ar–Xe 依序為 12.4、18.6、24.6，反倒是 FNgBCH⁻ 高了 1–2 kcal mol⁻¹。

3. 電荷

原子電荷 CHelpG 分析列於圖一 (紫色)，負電荷主要集中於 F 原子上與鈍氣之間，電荷相差極大 (> 1.2) 以離子作用力為主，電子密度圖 (圖三) 與以前的經驗皆證明了這點，B 原子為電中性偏弱負電，C 原子帶有僅次於 F 原子的負電荷，在 FXeBCH⁻ 上甚至接近 F 原子的數值，氫原子則為電中性偏弱正電，電子密度圖可以判斷出 BCH 分子共價性質強烈，週遭的電子雲分佈緊密重疊原子之間的距離相較鈍氣更為接近。

4. 特點

在以往的研究中得知 FArO⁻ (S) → F⁻ + Ar + O (S) 路徑分解能量為 20.4 kcal mol⁻¹，在 FArO⁻ (S) → F⁻ + Ng + O (T) 路徑為 -29.6 kcal mol⁻¹，然而在 FArBCH⁻ 在線性分解的路徑上更為穩定 (表一)，分解成三重態 BCH 的反應能量高達 30.9 kcal mol⁻¹，實在是令人驚訝。

結論

本研究以 BCH、F 原子鍵結鈍氣原子，計算結果顯示以單重態為基態的 FNgBCH⁻ (Ng = Ar–Xe) 較為穩定，分解路徑能量足夠高 (> 10 kcal mol⁻¹) 不會輕易的發生分解成 F⁻ + Ng + BCH、鈍氣原子逃逸 Ng + FBCH⁻、或是 Intersystem crossing 的狀況，有機會在低溫下被實驗觀察到。

引用文獻

- Bartlett, N. *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
- T.-H. Li.; C.-H. Mou.; H.-R. Chen.; W.-P. Hu. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9241.
- Antonietti, P.; Borocci, S.; Bronzolino, N.; Cecchi, P.; Grandinetti, F. *J. Phys. Chem. A.* **2007**, 111, 10144.