

文章编号: 1006-9941(2005)01-0036-04

泰安分子结构与 ^{14}N 核四极共振参数的关系

宋华付, 徐更光, 王廷增, 刘德润
(北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

摘要: 利用从头算法和 TOWNES-DAILEY 理论研究了泰安(PETN)分子中氮原子的核四极耦合常数、氮原子近场电场梯度和价键结构的关系。结果表明在 RHF 水平采用 3-21G, 6-31G 和 6-311G 高斯基组计算出氮原子的核四极耦合常数与实验值的误差在 13.7% 以内。泰安分子中氮原子电场梯度 Z 主轴方向在硝酸酯基平面上并与 $\text{N}-\text{O}$ 单键垂直、氮原子分子轨道集居数与结构化学的结论相符合。两种处理方法相互补充, 定量地描述了泰安分子结构和 ^{14}N 原子的核四极共振参数的关系。

关键词: 物理化学; 核四极耦合常数; 电场梯度; 轨道集居; 泰安

中图分类号: TJ55; O641.12⁺¹

文献标识码: A

1 引 言

核四极共振方法是研究固体特别是晶体结构和物质分子结构的有效手段。通过物质的核四极共振参数可以分析物质分子中四极核周围的电子分布和相应的价键特征, 检验有关量子化学轨道理论的合理性。可以说核四极共振方法是研究量子化学的一种定量实验方法^[1]。具有核电四极矩的元素在自然界中占大多数, 但由于同位素丰度及磁旋比的关系, 目前研究较多的是含 ^{14}N , ^{35}Cl , ^{37}Cl 等元素的化合物, 其中又以研究含氮化合物的意义最大。氮元素在有机化合物中的价键形式多, 可以形成类型丰富的化合物。在生物界、含能材料等方面含氮化合物占有非常重要的地位。所以, 应用核四极共振方法研究含氮化合物的分子结构不仅有理论意义而且有广泛的实用价值。

本文以高能炸药泰安为例, 应用量子化学从头算法, 根据实验所得分子几何结构参数计算泰安分子中氮的核四极共振参数, 并与实验值比较, 分析计算方法的可靠性、合理性; 同时应用核四极共振理论中的 TOWNES-DAILEY 理论^[2], 由核四极共振参数分析泰安分子结构的特点。

2 计算结果和讨论

2.1 从头计算法

泰安(季戊四醇四硝酸酯)常温下稳定的结晶形

式是简单正交晶系($P4_21C$)^[3]。本文以该晶型参数及分子结构参数计算核四极共振耦合常数。分子结构如图 1 所示。

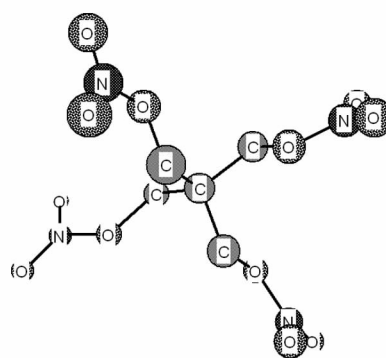


图 1 泰安分子立体结构(略去 H 原子)

Fig. 1 Formula structure of PETN(omiting H)

变分 Hartree-Fock 方法是量子化学中处理多电子体系的常用方法。核上的电场梯度张量可由式(1)计算。

$$V_{jk} = \sum_N \zeta_N \frac{(3R_{jN}R_{kN} - R_N^2\delta_{jk})}{R_N^5} - \sum_{\mu} (\Psi_{\mu} \left| \frac{3r_j r_k - r^2 \delta_{jk}}{r^5} \right| \Psi_{\mu}) \quad (1)$$

式中, j, k 的范围从 1 到 3, 分别表示 X, Y, Z 笛卡儿坐标。分子中不同核电荷的坐标 R_{jN} 和距离 R_N 是相对于所研究的 ^{14}N 核; r_i 和 r 是电子的瞬时坐标; ζ_N 是研究原子核 ^{14}N 的核电荷数。式(1)中的第一项表示核电荷对 V_{jk} 的贡献。第二项指的是分子上的电子的贡献, Ψ_{μ} 表示分子中被电子占居的轨道函数。 μ 的总和在所有被占轨道上计算。系统的张量 V_{jk} 对角化, 得到主分量 $V_{j'j'}$ 。核四极耦合常数中 eq 参数指的是最大的电

收稿日期: 2004-05-18; 修回日期: 2004-08-02

作者简介: 宋华付(1968-), 男, 讲师, 在读博士。研究方向为有机合成、核四级共振。e-mail: huafus@yahoo.com.cn
徐更光, 中国工程院院士。

场梯度 $V_{z'z'}$, 并假设:

$$|V_{x'x'}| < |V_{y'y'}| < |V_{z'z'}| \quad (2)$$

$$\eta = (V_{x'x'} - V_{y'y'})/V_{z'z'} \quad (3)$$

应用 GAUSSIAN 量子化学软件^[4], 在 RHF 水平, 以不同的高斯基组计算氮原子周围的电场梯度 (eq) 张量, 氮的核四极矩 (eQ) 应用文献值, $0.015 \times 10^{-24} \cdot e \text{ cm}^2$ ^[5]。主轴方向最大电场梯度与核四极矩的乘积为核四极耦合常数 ($e^2 Qq$), 电场梯度偏离主轴方向的程度为不对称参数 η 。核四极耦合常数的计算结果和实验值见表 1。

表 1 泰安中 ^{14}N 原子的核四极耦合常数实验值和计算值

Table 1 Experimental and calculated NQR coupling

constants of ^{14}N in PETN

kHz

experimental value	STO-3G	3-21G	6-31G	6-311G
1586	1307	1495	1634	1408
1426	1297	1483	1621	1396
erro	17.6%	5.7%	13.7%	11.2%

从计算结果看, 以 3-21G, 6-31G 和 6-311G 为基组的计算值与实验结果最接近, 最大误差 13.7%。实验得到两个不同的耦合常数显示分子中存在两组对称性不同的氮原子, 并且差别较大。计算结果同样显示两组对称性不同的氮原子。这与晶体结构中存在 C2 旋转对称轴是一致的。但是, 计算得到的两组耦合常数相差不大。可能的原因是计算时没有考虑分子间作用力的影响。

采用密度函数方法 (BLYP), 运用 6-31G, 6-311G, 6-31G*, 6-311G* 基组做 NBO 布居分析, 得到泰安中氮原子的自然电荷数在 0.65 ~ 0.72 之间, 与 RHF 水平下采用 3-21G, 6-31G, 6-311G 基组时的计算结果一致。但密度函数方法得到的耦合常数与实验值相差较大。因此本文采用 RHF 方法计算核四极耦合常数和不对称参数。

从量子化学的观点看 3-21G, 6-31G 和 6-311G 基组比 STO-3G 基组采用了更多的基函数, 理论上应该更准确合理。用大基组得到的分子的单点能比小基组的要低, 同样可以说明用较大的基组更为合理。

作为比较, 本研究在同一 RHF 水平, 不同基组下计算硝酸、硝酸甲酯中氮的核四极耦合常数。分子结构采用微波谱得到的几何参数^[5]。用 STO-3G 基组计算值分别为 1.27 MHz, 1.30 MHz。采用 6-311G 基组时计算结果分别为 1.4 MHz, 1.28 MHz。实验值分别为 0.93 MHz, 0.68 MHz。可见, 对于含有硝酸酯基的

小分子, RHF 水平下的计算结果与实验值差距显著, 显示了量子化学计算方法在处理这类化合物时的困难。为预测类似分子的核四极耦合常数, BROWN, HEAD-GORDON^[6] 等直接用矫正因子使计算值与实验值符合更好。Albinus L^[6] 等考虑到分子中的原子核是相对不动的, 变化较大的是原子核周围的电子相互作用, 因此, 矫正系数作用于计算式中的电子相关项更合理。核四极耦合常数与原子核周围的电子分布密切相关。在所研究的氮四极核附近, 硝酸和硝酸甲酯相对于泰安一类的分子有可能存在其他的电子结构形式。例如, 对硝酸分子, 离子基团可能会占较大比例。而对硝酸甲酯, 分子间作用力对甲基基团的影响可能会更大, 从而导致氮周围电子结构的变化。因此, 对硝酸和硝酸甲酯的计算只考虑某一种结构形式是不全面的。

2.2 TOWNES-DAILEY 近似理论方法

TOWNES-DAILEY 理论把四极核外的电场梯度向量近似为 p 轨道电子的贡献, 其他原子核和电子的贡献小于 10%。下面以核四极共振理论中的 TOWNES-DAILEY 理论分析泰安中氮周围的电子结构和价键形式。

根据晶体结构数据, 泰安中硝酸酯基与硝基基团类似, 三个氧原子和氮原子几乎在同一平面, 氮原子近似为 sp^2 杂化。其电场梯度主轴方向近似有六种可能, 如图 2 所示。

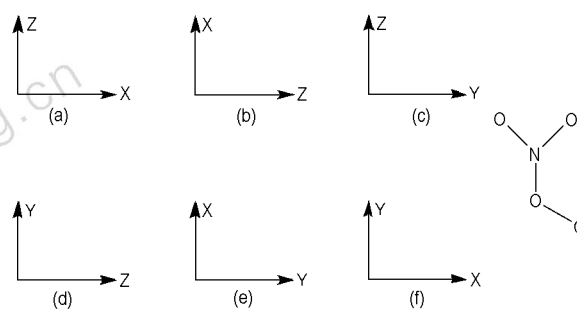


图 2 泰安分子中氮原子周围可能的电场梯度主轴方向
Fig. 2 Possible electric field gradient principal axes of atom N in PETN

根据 TOWNES-DAILEY 理论有:

$$e^2 Qq_{zz} = \sum_i N_i [n_{zi} - (1/2)(n_x + n_{yi})] e^2 Qq_p \quad (4)$$

对应 (a) 种方式的杂化轨道形式如表 2 所示。

N_i 是 N 原子 φ_i 轨道的电子集居; n_x, n_y, n_z 是 p_x, p_y, p_z 轨道的布居数。对 (a) ~ (f) 六种情形 σ 值的表达式和计算值见表 3, 其中单电子 p 轨道的核四极耦

合常数($e^2 Qq_p$)取 9 MHz。

表 2 泰安分子中氮原子的分子轨道

Table 2 Hybrid molecular orbital of atom ^{14}N in PETN

hybrid orbital	charge densities
$\varphi_1 = \sqrt{(1/2)(1-\gamma^2)}s - \sqrt{(1/2)}p_x + \sqrt{(1/2)}\gamma p_z$	σ_{NO}
$\varphi_2 = \sqrt{(1/2)(1-\gamma^2)}s - \sqrt{(1/2)}p_x + \sqrt{(1/2)}\gamma p_z$	σ_{NO}
$\varphi_3 = \gamma s - \sqrt{(1/2)(1-\gamma^2)}p_z$	$\sigma_{\text{NO}'}$
$\varphi_4 = p_y$	π

Note: $\gamma = \text{ctg}(\theta/2)$; θ referring to ONO bond angle; $\sigma_{\text{NO}'}$ referring to N—O single bond.

比较亚硝酸根离子的轨道集居 $\sigma_{\text{NO}} - \pi = 0.1562$, 及硝基苯中硝基氮的轨道集居 $\sigma_{\text{NO}} - \pi = 0.1233^{[7]}$ 。可见(b),(d)两种方式可能性最大。即电场梯度方向位于硝酸酯基平面上且垂直于 NO'单键。

对 $I=1$ 的原子核,例如 ^{14}N ,核四极共振实验一般可以给出核四极耦合常数和不对称参数。运用 TOWNES-DAILEY 理论可以得到两个关系式,对(b),(d)两种情况即得到式(5)和表 3 所示($\sigma_{\text{NO}} - \pi$)的表达式。要求得 $\sigma_{\text{NO}'}$, σ_{NC} , π 三个参数需要三个方程,或设定其中一个参数。运用从头计算法中的变分 Hartree-Fock 方法和密度函数(DFT)方法,计算出泰安中氮原子的净电荷数,比较可靠的数值在 0.63 ~ 0.74 之间。根据这一结论,取泰安中氮原子的净电荷数为 0.7,这样可以得到另一关系式(6)。联合表 3 中的关系式及(5)、(6)式,可以分别计算出各轨道集居如表 4 所示。

$$e^2 Qq_{zz}/e^2 Qq_0 = (1 - \gamma^2/2)\sigma_{\text{NO}} - \pi/2 - [(1 - \gamma^2)/2]\sigma_{\text{NO}'} \quad (5)$$

$$0.7 = 5 - \pi - \sigma_{\text{NO}} - \sigma_{\text{NO}'} \quad (6)$$

表 3 六种 EFG 主轴方向下的($\sigma_{\text{NO}} - \pi$)表达式及计算值

Table 3 Expression equation of ($\sigma_{\text{NO}} - \pi$) and calculated values with the six EFG principal axes

electric field gradient direction	($\sigma_{\text{NO}} - \pi$) expression	($\sigma_{\text{NO}} - \pi$) calculated value	
		($e^2 Qq_{zz}$) = 1.426, $\eta = 0.34$	($e^2 Qq_{zz}$) = 1.586, $\eta = 0.27$
(a)	$(2/3)e^2 Qq_{zz}/e^2 Qq_p$	0.0359	0.032
(b)	$(1 + \eta/3)e^2 Qq_{zz}/e^2 Qq_p$	0.176	0.192
(c)	$-(2/3)e^2 Qq_{zz}/e^2 Qq_p$	-0.0359	-0.032
(d)	$(1 - \eta/3)e^2 Qq_{zz}/e^2 Qq_p$	0.140	0.16
(e)	$-(1 + \eta/3)e^2 Qq_{zz}/e^2 Qq_p$	-0.176	-0.192
(f)	$(-1 + \eta/3)e^2 Qq_{zz}/e^2 Qq_p$	-0.140	-0.16

表 4 泰安中两类氮原子在(b),(d)两种主轴方向下的 π, σ 轨道集居

Table 4 Charge densities in the π, σ orbitals centered at two kinds of atoms ^{14}N in PETN, two EFG directions (b), (d) concerned

electric field gradient direction	$e^2 Qq_{zz} = 1.426, \eta = 0.34$			$e^2 Qq_{zz} = 1.586, \eta = 0.27$		
	π	σ_{NO}	$\sigma_{\text{NO}'}$	π	σ_{NO}	$\sigma_{\text{NO}'}$
(b)	0.99	1.17	0.98	0.99	1.18	0.96
(d)	1.03	1.27	1.04	1.02	1.18	0.92

假设 NO'键为简单的 σ 键,氧的电负性大于氮和碳,所以 $\sigma_{\text{NO}'}$ 小于通常的 $\sigma_{\text{NC}} = 1.1$, 与上述计算结果吻合。计算还表明, π 键在两种情况下都接近 1, 所以氮原子上的净 π 电荷数接近 -1, 即氮原子为两个双键氧总共提供 1 个 π 电荷。 $\sigma_{\text{NO}} - \sigma_{\text{NO}'} > 0$, 且 $\sigma_{\text{NO}} > 1$ 显示双键氧对氮的部分供电性质。从诱导效应上说, 是氧提供电子给氮原子。

从头计算法(BLYP/6-31G*, NBO 方法)的结果是, 氮原子的自然电荷为 +0.7; 自然原子轨道为 $1s(2)2s(1.04)2p(3.21)3p(0.03)3d(0.02)$; 四个杂化轨道为

$$\sigma_{\text{NO}'} = 0.5532(sp^{4.79})_O + 0.4468(sp^{2.91})_N$$

$$\pi = 0.4154(p)_N + 0.5846(p)_O$$

$$\sigma_{\text{NO}} = 0.4847(sp^{1.7})_N + 0.5153(sp^{3.07})_O$$

$$\sigma_{\text{NO}} = 0.4867(sp^{1.7})_N + 0.5133(sp^{3.32})_O$$

另一不对称氮原子在本文的计算中仅有微小差别,未给出计算值。

可以看出,泰安分子中与碳相连的氧原子与氮的连接方式是 σ_{NO} 单键,氮原子周围的电子接近 sp^3 杂化。氮与另外两个氧以双键相连,氮周围的电子接近 sp^2 杂化,比 $\sigma_{\text{NO}'}$ 单键含更多的 s 轨道成分,即氮原子的电子集居 $\sigma_{\text{NO}'} < \sigma_{\text{NO}}$ 。形成 π 键的氧与氮原子的电子都为纯 p 轨道电子,电子集居接近 1。可见,量子化学从头算的

结果与 TOWNES-DAILEY 理论的分析是一致的。

比较表 4 中左右两组布居数的值可以发现, π 轨道集居几乎相同。这就说明了泰安中氮原子核四极耦合常数及不对称参数不同主要是由 σ_{NO} 、 $\sigma_{\text{NO}'}$ 的微小差异引起的。结合从头计算结果, 可以得到分子间作用力的影响会导致硝酸酯基中 σ_{NO} 、 $\sigma_{\text{NO}'}$ 的微小变化, 从而使核四极耦合常数产生约 0.1 MHz 的差异。

3 结 论

从头计算法, 在 RHF 水平, 采用 3-21G, 6-31G 和 6-311G 高斯基组计算得到泰安分子中氮的核四极耦合常数与实验值的误差在 13.6% 以内。根据实验所得的核四极耦合常数, 不对称参数, 运用 TOWNES-DAILEY 理论, 通过分析得出比较合理的电场梯度主轴方向, 其中, Z 轴位于硝酸酯基平面上并与 NO 单键垂直; 结合从头算法得到的氮原子的净电荷数, 运用 TOWNES-DAILEY 理论得到氮原子的轨道集居数 π , σ_{NO} , $\sigma_{\text{NO}'}$ 。从头计算法和 TOWNES-DAILEY 理论两种方法得到的结论是一致的, 可以互相补充, 且定量地描

述了泰安核四极共振参数和分子结构之间的内在联系。

参考文献:

- [1] Lucken E A C. Nuclear Quadrupole Coupling Constants [M]. London and New York: Academic Press, 1969.
- [2] Dailey B P. The ionic character of diatomic molecules[J]. *J. Chem. Phys.*, 1955, 23: 118 - 123.
- [3] Trotter J. Crystal structure of PETN [J]. *Acta Cryst.*, 1963, 16: 698 - 699.
- [4] Frisch M J, Trucks G W, Scuseria G E, et al. Gaussian 98, Revision A.9[CP]. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [5] Ranjit Pati, SudhaSrinivas, Tina Briere, et al. First-principles investigation of nitrogen nuclear quadrupole interactions in the RDX ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$) system [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 9051 - 9055.
- [6] Albinus L, Spiechkemann J. The electric field gradient tensor and the tensors of the molecular magnetic susceptibility and the molecular electric quadrupole moment in nitric acid [J]. *J. Mol. Spectr.*, 1989, 133: 128 - 147.
- [7] Subbarao S N, Bray P J. Nitrogen-14 nuclear quadrupole resonance study of substituted nitrobenzenes [J]. *J. Chem. Phys.*, 1977, 67 (9): 3947 - 3955.

Molecular Structure and Nuclear Quadrupole Coupling Constants (NQCC) of ^{14}N in PETN

SONG Hua-fu, XU Geng-guang, WANG Ting-zeng, LIU De-run

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The relationship among the nuclear quadrupole coupling constants (NQCC), local electric field gradient (EFG) and bonding structure of pentaerythritol tetranitrate (PETN) were studied by means of ab initio and TOWNES-DAILEY theory. The results show that they are in a good agreement with the experiments, and the errors between experiments and theories with RHF method at 3-21G, 6-21G and 6-311G levels are within 13.7%. The EFG of N atoms and Z principal axle direction laid in nitrate plane and are perpendicular to N—O single bonds. The population of N atoms are in a agreement with the results of common structure chemistry. The two methods are complementary each other and the relationship between PETN molecular structure and the nuclear quadrupole resonance parameters of ^{14}N atoms are described quantitatively.

Key words: physical chemistry; nuclear quadrupole coupling constant; electric field gradient; electronic density of orbital; PETN