

文章编号 1000-5013(2000) 02-0138-03

# 二氯二茂锆络合物的有效势从头计算

黄贻深 吴季怀

( 华侨大学化工学院, 泉州 362011 )

**摘要** 采用 Barthelat 有效势价电子从头计算法, 对二氯二茂锆络合物的电子结构进行计算, 并获得满意的结果. (1) 络合物的 HOMO 能量为  $-1.6744 \times 10^{-18} \text{ J}$ , 主要是由两个氯配位体的  $p_z$  轨道构成; LUMO 的能量为  $3.2683 \times 10^{-20} \text{ J}$ , 主要是由中心金属 Zr 原子的  $d_{xy}$  和  $d_{xz}$  轨道构成. (2) 电荷分布情况: Zr 为 1.7821; Cl(1) 和 Cl(2) 均为  $-0.3966$ , Cp(1) 和 Cp(2) 均为  $-0.4944$ . (3) Zr-Cl 键级为 0.3103, Zr-Cp 键级为  $-0.1942$ .

**关键词** 锆络合物, 量化计算, 有效势, 从头计算

中图分类号 O 614.4<sup>+</sup>1; O 641.1

文献标识码 A

茂金属化合物是一类重要的金属有机络合物. 1980 年, Kaminsky 等用  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) 和 MAO 乙烯聚合, 引起了对均相烯烃聚合催化剂研究的极大兴趣. 其后一系列研究结果表明, 茂金属催化剂对烯烃聚合, 显示出优异的催化特性, 即极高的催化活性和特殊的选择性. 80 年代末至 90 年代初, 茂金属催化烯烃聚合已开始进入工业化水平. 关于茂金属化合物电子结构研究, 由于条件与方法的限制, 其计算结果比较简单. 本文采用有效势价电子从头计算法, 对  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  的电子结构重新进行计算, 为  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  的催化作用提供一些有益的参考.

## 1 计算方法及计算参数的选择

现代量子化学计算中, 全电子从头计算法是公认最精确的. 但是, 在目前一般计算技术条件下, 用这种方法计算含有过渡金属元素的有机化合物或金属原子簇时, 困难仍很大, 甚至是不可能的. 采用有效势价电子从头计算法时, 由于原子实对价电子的作用, 可以用一个有效势的形式代替, 只计算价电子, 因而大大简化了计算的困难. 如果有效实势和价电子基组选择合适, 其计算结果与全电子从头计算是相当接近的, 可使计算含过渡金属元素的大分子体系成为可能. 它是目前公认较为成功和有效的方法之一.

本文采用 PSHONDO 程序, 在一台内存 8 M, 硬盘 420 M, 处理器为 Intel 80486 的 PC 机上进行计算. 该程序是一种采用 Barthelat 有效势价电子从头计算程序, 该程序是以全电子从头计算的 HONDO 程序为基础发展而来的. 在该程序方法中, 价电子轨道是用一简缩的高斯函数来表示的, 而价电子与原子实相互作用, 则用一简单有效实势代替. 该有效实势用下列

收稿日期 1999-09-27

作者简介 黄贻深(1941-), 男, 副教授

基金项目 国家自然科学基金资助项目

形式高斯函数进行拟合. 即

$$U_i^{\text{AREP}}(r) = r^{-2} \sum C_{li}^{nli} \exp[-\zeta_{li} r^2] \quad n_{li} = 0, 1 (\text{或 } 2).$$

有效实势的计算方法可见文献 [4~5]. 本文计算中所需 Zr, Cl, C 的有效实势及价轨道基组函数, 分别选自文献 [4, 5].

## 2 计算模型及结构参数

关于  $\text{Cp}_2\text{ZrX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{I}$ ) 的空间结构(图 1), 已用 X 射线法进行过研究. 参照文献报道结果, 选择  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  的结构参数. Zr—C, Zr—Cl 的键长分别为  $2.490 \times 10^{-10} \text{ m}$  和  $2.410 \times 10^{-10} \text{ m}$ , Cp—Zr—Cp, Cl—Zr—Cl 的键角分别为  $126.3$  和

$97.1^\circ$ ; 而 Cp 环上 C—H, C—C 的键长为  $1.090 \times 10^{-10} \text{ m}$  和  $1.391 \times 10^{-10} \text{ m}$ , C—C—C 键角为  $108^\circ$ . 其中, Cl(1) 和 Cl(2) 处于 YZ 平面, 两个 Cp 环采取覆盖型, 整个分子假定具有  $C_{2v}$  对称.

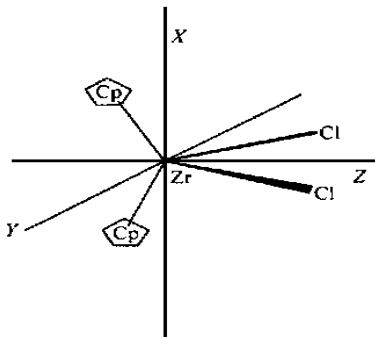


图 1  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  的空间坐标

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 总能量与轨道能量

PSHONDO 程序是一个 SCF 自洽场计算程序, 计算中选择两次迭代计算的精度为  $10^{-6}$ . 本计算在迭代 107 次时收敛, 分子的总能量  $E_{\text{总}}$  为  $-3.9967 \times 10^{-16} \text{ J}$ , 前线轨道能级  $E_{34}$  为  $-1.5093 \times 10^{-18} \text{ J}$ ; LUMO 的  $E_{35}$  为  $1.8332 \times 10^{-20} \text{ J}$ , 则  $\Delta E = E_{35} - E_{34} = 1.6922 \times 10^{-20} \text{ J}$ .

### 3.2 电荷分布

采用 Mulliken 集居分析法, 计算各原子的电子数目及电荷分布, 结果见表 1. 在 Mulliken 集居分析中, 对原子对间的重迭集居 (The Over-

表 1  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  的电荷分布

项 目	Zr	Cl(1), Cl(2)	Cp(1), Cp(2)		
			C(平均)	H(平均)	Cp
价电子	4	7	4	1	25
电子数	2.217 9	7.396 6	4.485 7	0.613 2	25.494 4
净电荷	1.782 1	-0.396 6	-0.485 7	0.386 6	-0.494 4

Lap Population) 处理, 平均分配给原子对中的每一个原子. 对此做法当然有值得商榷之处, 但其作为一种近似处理也是可以的.

由表可知, 在  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  络合物成键过程中, 有部分电子从中心金属 Zr 原子转移到配位原子上, 结果使 Zr 原子带正电荷, 两个 Cl 原子都是带负电荷. 对于 Cp 环而言, 平均每个 H 原子带 0.386 8 个单位电荷, 每个 C 原子平均带 -0.485 7 个单位电荷. 即每个 Cp 环平均从中心金属 Zr 原子上获得 0.494 4 个电子.

### 3.3 成键情况

采用重迭集居分析法, 计算化合物分子中各原子之间的键级  $P_{ij}$  ( $P_{ij} = \sum n_k C_{ik} C_{jk}$ ). 其中,  $n_k$  为第  $k$  分子轨道上填充电子数,  $C_{ik}$  和  $C_{jk}$  为第  $k$  分子轨道上第  $i$  和第  $j$  原子的原子轨道基函数线性组合系数.  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  重迭集居结果是 Zr 原子与两个 Cl 原子之间键级为 0.310 3, 与 Cp 环键级均为负值 (-0.194 2). 由此表明, Zr—Cl 之间有较强的共价键形成, 而 Zr—Cp 之间基本上属于反键性质.

### 3.4 前线轨道的主要特征

计算中采用了 78 个基函数进行线性组合, 获得了 78 个分子轨道. 其中, 最高填满轨道为第 34 轨道, 其特征主要由两个 Cl 配位体的  $p_z$  轨道组成; 最低空轨道为第 35 轨道, 其主要特征由中心金属 Zr 原子的  $d_{xy}$  及  $d_{xz}$  组成.

## 4 结 束 语

(1) 采用有效势价电子从头算法, 对  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  的电子结构进行计算, 获得 78 个分子轨道, 其中 1 ~ 34 轨道为填满轨道, 35 ~ 78 为空轨道. HOMO 能量为  $-1.5093 \times 10^{-18}$  J, 主要由两个 Cl 配位体的  $p_z$  轨道组成; LUMO 的能量为  $1.8332 \times 10^{-19}$  J, 主要由 Zr 原子的  $d_{xy}$  及  $d_{xz}$  组成. (2) 电荷分布情况: Zr 为 1.782 1, Cl 为  $-0.3966$ , Cp 为  $-0.4944$ . (3) 成键情况: Zr-Cl 之间有较强的共价键形成, 键级为 0.3103; Zr-Cp 之间基本上属于反键性质, 其键级为  $-0.1942$ .

## 参 考 文 献

- Hay P J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the Sc to Hg[J]. J. Chem. Phys., 1985, 82: 270 ~ 281
- Wadt W R, Jeffrey P, Hay P J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi[J]. J. Chem. Phys., 1985, 82: 284 ~ 298
- Hay P J, Wadt W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals[J]. J. Chem. Phys., 1985, 82: 299 ~ 310
- Pacios L F, Christiansen P A. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators (I) Li through Ar[J]. J. Chem. Phys., 1985, 82: 2664 ~ 2671
- Lajon L A, Christiansen P A. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators (II) Rb through Xe[J]. J. Chem. Phys., 1987, 87: 2812 ~ 2823

## Ab Initio Calculation of the Effective Potential of Dichloro-Zirconocene Complex

Huang Yishen      Wu Jihuai

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** The electronic structure of dichloro-zirconocene complex is calculated by adopting Barthelat's ab initio calculation of the valence electron of effective potential. The following three points can be seen from the results. Firstly, the complex has an energy of  $-1.6744 \times 10^{-18}$  J in its highest occupied molecular orbital, which is chiefly composed of  $p_z$  orbital of two chlorine ligands; and an energy of  $3.2683 \times 10^{-20}$  J in its lowermost unoccupied molecular orbital, which is chiefly composed of orbitals  $d_{xy}$  and  $d_{xz}$  of the central metallic Zr atom. Secondly, the complex has its charge distribution as follows: Zr 1.7821; Cl(1)  $-0.3966$ , Cl(2)  $-0.3966$ ; Cp(1)  $-0.4944$ , Cp(2)  $-0.4944$ . Finally, the complex shows its bond order as follows: Zr-Cl 0.3103, Zr-Cp  $-0.1942$ .

**Keywords** zirconium complex, calculation in the level of quantum chemical, ab initio, effective potential