

文章编号:1000-582X(2004)10-0056-04

La₃ 和 La₄ 分子的结构与性质分析*

李道华¹, 李 权², 忻新泉³

(1. 西昌学院 学报编辑部, 西昌 615013; 2. 四川师范大学 化学学院, 成都 610066;

3. 南京大学 配位化学研究所配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘 要:在 La 原子的相对论有效原子实势下,用密度泛函 B3LYP 方法对 La₃ 分子和 La₄ 分子的各种可能的结构进行优化计算。结果表明,La₃ 分子有 3 种稳定结构,其中 D_{3h} 结构最稳定,为基态。La₄ 分子存在 10 种稳定结构,其中平面 C_{2v} 结构最稳定。详细讨论了 T_d 构型和 D_{4h} 构型的 Jahn-Teller 效应,结果表明,它们的各种畸变方式都符合群的分解原理。

关键词:结构; La₃; La₄; Jahn-Teller 效应

中图分类号: O614. 331

文献标识码: A

计算 La_n 的结构与性质对了解 La 晶体的性质非常必要和重要。由于镧系元素同钢系元素化合物分子一样,其同核双原子分子间存在 f-f 轨道的相互作用,它们之间的金属键的理论计算具有重要意义,其结构和性质的研究受到广泛关注,相对论有效原子实势 (Relativistic Effective Core Potential; RECP) 方法已用于研究 U₂, Np₂ 和 Pu₂、Pu₃、Pu₄ 分子的结构与电子状态^[1-3],并已得到较好的应用。

镧系和钢系元素化合物分子的核外电子数多,交换作用比较复杂,不仅产生了 σ , π 和 δ 对称性,而且出现了 ϕ 轨道,且相对论效应明显,作用机理比较复杂,全电子计算要求几乎不可能的计算量,即使克服了计算困难,一般的 Hartree-Fock 方程和相关的波函数未考虑相对论效应,计算将导致错误。鉴于原子性质主要决定于价层电子,将固体物理学的有效原子实理论推广到分子的量子力学形成了分子的有效原子势和相对论有效原子实势理论。应用该理论计算含重元素的分子的结构与性质已取得较满意的结果^[4-8],而应用于计算 La_n ($n=3,4$) 分子团簇的结构与性质还未见报道。

笔者采用 Gaussian 98 程序,在 La 原子 SDD 相对论有效原子实势及 SDD 基函数下,用 B3LYP (Becke 三参数交换函数与 Lee-Yang-Parr 相关函数组成的杂化密度泛函理论方法)对 La_n ($n=3,4$) 的结构与性质进行理论计算,得到其基态结构参数与性质,这对了解固体 La 中 La 原子与 La 原子的相互作用具有重要的参考价值。所有工作在 Pentium 4 个人计算机和 Win98 操作系统上完成。

1 计算结果与讨论

使用 La 原子 SDD 相对论有效原子实势及 SDD 基函数和密度泛函 B3LYP 方法计算 La₃ 和 La₄ 分子的结构与性质,不仅考虑了镧系元素化合物分子的相对论效应,还考虑了电子相关问题,且在一定的精度下节省了计算时间,对镧系元素化合物分子是一种较为理想的计算方法。

1.1 La₃ 分子的结构与性质

通过对 La₃ 分子的分析,存在 3 种可能结构,如图 1 所示。并对其可能的几何结构进行了优化计算,得到 3 种稳定构型,所属点群、电子状态、键长和键角列

* 收稿日期:2004-05-11

基金项目:国家自然科学基金(29631040);四川省教育厅自然科学基金重点项目(2002A114);四川省教育厅青年基金资助项目(2000-B33)

作者简介:李道华(1966-),男,四川安岳人,西昌学院副教授。主要从事金属表面配位化学、分子结构和纳米材料的研究工作。

于表 1 中。

从表 1 可看出, La₃ 分子的 D_{3h} 结构能量最低, 最稳定, 因此该结构是基态结构, La₃ 分子的基态电子状态为 ²A₁'。根据置换等同核对称性原理^[9], 因等同核不可区别, 则出现置换等同核的对称性, 导致附加稳定性。如 La₃ 分子的离解极限为 La₃ (X ²A₁') → La₂ (X ¹Σ_g⁺) + La (²D_g) → 3La (²D_g), 由于置换等同核, 可出现 3 对 La₂ (X ¹Σ_g⁺) + La, 若这 3 对不相互耦合, 则 La₃ 分子的基态为 X ²A₁', 若出现耦合, 则 A₁' ⊕ A₁' ⊕ A₁' → A₁' 或 A₁' ⊕ A₁' → A₁'. 计算所得到的 La₃ 分子的基态构型为 D_{3h} 结构符合该原理, 基态电子状态为 X ²A₁', 表明 La 原子与 La₂ 分子之间存在相互耦合。同时计算得到 La₃ 基态分子的性质见表 2。

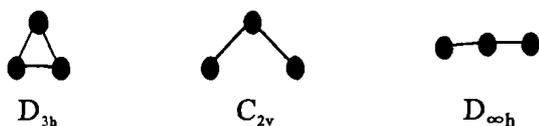


图 1 La₃ 分子的可能结构

表 1 La₃ 分子平衡结构、电子状态、对称性和平衡能量

序号	对称性与电子态	键长/nm 和键角/(°)	平衡能量/a. u.
1	D _{3h} (² A ₁ ')	R _{LaLa} = 0.3501 ∠LaLaLa = 60.00	-94.5837696
2	C _{2v} (² B ₁)	R _{LaLa} = 0.3163 ∠LaLaLa = 86.18	-94.5628914
3	D _{∞h} (² ?)	R _{LaLa} = 0.3250 ∠LaLaLa = 180.00	-94.5481568

表 2 La₃ 基态分子的性质

谐振频率	
ν ₁ (A ₁ ') = 137.4612 cm ⁻¹ ν ₂ (E ₁ ') = 148.2362 cm ⁻¹ ν ₃ (E ₁ ') = 148.2362 cm ⁻¹	
力常数	
f _{RR} = 0.0623746 Hartree Bohr ⁻²	f _{Rr} = -0.0146326 Hartree Bohr ⁻²
f _{rr} = 0.0623746 Hartree Bohr ⁻²	f _{Rθ} = -0.0146326 Hartree Bohr ⁻¹ rad ⁻¹
f _{rθ} = -0.0146326 Hartree Bohr ⁻¹ rad ⁻¹	f _{θθ} = 0.0623746 Hartree rad ⁻²
离解能 3.2515 eV	
标准热力学性质(298.15 K)	
H 17.654 kJ.mol ⁻¹ Cp 57.212 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ S 344.824 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	

1.2 La₄ 分子的结构与性质

经分析 La₄ 分子存在多种可能的几何构型, 分别对其进行了优化计算, 得到如图 2 所示的 10 种稳定构型, 其对称性、所属点群、电子状态、键长和键角列于表 3 中。

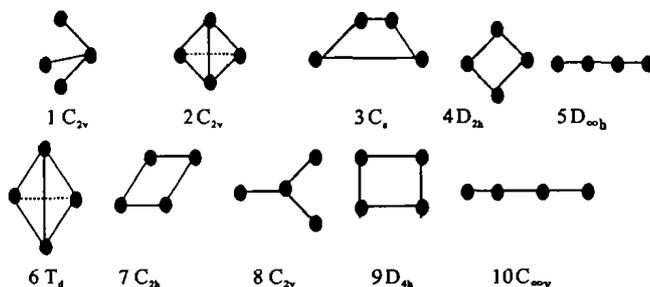


图 2 La₄ 分子的可能结构

表 3 可以看出, La₄ 分子的最稳定构型是平面 C_{2v} 结构, 其次是立体 C_{2v} 结构。虽然 La₄ 分子存在 T_d 构型和 D_{4h} 构型, 但能量不是最低, 基态结构是平面 C_{2v} 结构。

表 3 La₄ 分子平衡结构、电子状态、对称性和平衡能量

序号	对称性与电子态	键长/nm 和键角/(°)	平衡能量/a. u.
1	(plane)C _{2v} (¹ A ₁)	R ₁₂ = 0.316 11 R ₂₃ = R ₂₄ = 0.322 05 ∠123 = ∠124 = 71.435 ∠324 = 2∠123 = 142.87	-126.144 219 2
2	(cubic)C _{2v} (¹ A ₁)	R ₁₂ = R ₁₃ = R ₂₄ = R ₃₄ = 0.358 73 R ₁₄ = 0.384 89 R ₂₃ = 0.384 94 ∠132 = ∠123 = 57.55 ∠312 = 64.90	-126.141 300 3
3	C _s (¹ A')	R ₁₂ = 0.340 8 R ₂₃ = 0.352 46 R ₃₄ = 0.362 3 R ₂₄ = 0.362 18 R ₁₃ = 0.340 89 ∠123 = 58.88 ∠234 = 60.87	-126.132 938 4
4	D _{2h} (¹ A _g)	R ₁₂ = R ₂₃ = R ₃₄ = R ₄₁ = 0.346 29 ∠214 = ∠234 = 90.03 ∠123 = ∠143 = 89.97	-126.110 765 5
5	T _d (¹ ?)	R ₁₂ = R ₁₃ = R ₁₄ = R ₂₃ = R ₂₄ = R ₃₄ = 0.381 77 ∠123 = ∠234 = 60.00	-126.100 765 1
6	C _{2h} (¹ A _g)	R ₁₂ = R ₃₄ = 0.348 65 R ₁₄ = R ₂₃ = 0.348 58 ∠123 = ∠143 = 65.17 ∠214 = ∠234 = 114.83	-126.098 356 6
7	(plane)C _{2v} (¹ A ₁)	R ₁₂ = 0.315 25 R ₂₃ = R ₂₄ = 0.335 51 ∠123 = ∠124 = 116.14 ∠324 = 67.72	-126.089 248 3
8	D _{3h} (¹ A _{1g})	R ₁₂ = R ₂₃ = R ₃₄ = R ₁₄ = 0.356 53 ∠123 = ∠143 = ∠214 = ∠234 = 90.00	-126.078 443 8

续表 3

序号	对称性与电子态	键长/nm 和键角/(°)	平衡能量/a. u.
9	$C_{\infty v}(^1?)$	$R_{12} = 0.301$ $R_{23} = 0.323$ $R_{34} = 0.301$ 06 $\angle 123 = \angle 234 = 180.00$	-126.076 048 3
10	$D_{\infty h}(^1\Sigma_g)$	$R_{12} = R_{34} = 0.342$ 51 $R_{23} = 0.313$ 78 $\angle 123 = \angle 234 = 180.00$	-126.032 506 8

对于 D_{4h} 构型,按照一般的 Jahn-Teller 定理,若非线性分子处在轨道简并的电子态,则分子的几何构型会发生畸变,以降低其简并度。 D_{4h} 构型分子有两种可能的轨道简并电子状态 E_g 和 E_u ,则 E_g 或 E_u 均不可能为其电子态。然而,Jahn-Teller 定理并未给出具体畸变的方式,它由电子-振动相互作用决定。根据正则振动分析,得到 $La_4(D_{4h})$ 分子有 5 个基本振动方式: $\nu_1(A_{1g})$ 、 $\nu_2(B_{1g})$ 、 $\nu_3(B_{2u})$ 、 $\nu_4(B_{2g})$ 、 $\nu_5(E_u)$,其中 $\nu_1(A_{1g})$ 是全对称振动方式, $\nu_2(B_{1g})$ 和 $\nu_4(B_{2g})$ 是非对称振动方式。电子-振动相互作用分析指出, $\nu_2(B_{1g})$ 和 $\nu_4(B_{2g})$ 将导致 $La_4(D_{4h})$ 的轨道简并态 E_g 或 E_u 不稳定。在 $\nu_2(B_{1g})$ 和 $\nu_4(B_{2g})$ 两种正则振动方式中,当核处于位移后的位置时,对称性会降低, $\nu_2(B_{1g})$ 使 $La_4(D_{4h})$ 变为矩形 D_{2h} , $\nu_4(B_{2g})$ 使 $La_4(D_{4h})$ 变为菱形 D_{2h} 而稳定。计算结果表明,菱形 D_{2h} 的能量低于 D_{4h} 构型的能量,这说明 D_{4h} 存在有 Jahn-Teller 效应,菱形 D_{2h} 构型能够稳定存在。至于 $La_4(D_{4h})$ 的电子状态 E_g 或 E_u 会分解为低对称性子群 D_{2h} 的什么状态,既不取决于 Jahn-Teller 定理,也不取决于电子-振动相互作用,而是由群表示分解确定。高对称性群的不可约表示可能是其低对称性子群的可约表示,从而前者可分解为后者的不可约表示的直和。根据群表示分解有

$$\begin{array}{cccccccc}
 D_{4h} & A_{1g} & A_{1u} & A_{2g} & A_{2u} & B_{1g} & B_{1u} & B_{2g} & B_{2u} \\
 E_g & E_u & & & & & & & \\
 D_{2h}(z \rightarrow z) & A_g & A_u & B_{1g} & B_{1u} & A_g & A_u & B_{1g} & \\
 B_{1u} & B_{2g} + B_{3g} & B_{2u} + B_{3u} & & & & & &
 \end{array}$$

D_{2h} 群中可能稳定存在的电子态有 $A_g, A_u, B_{1g}, B_{1u}, B_{2u}, B_{3g}, B_{3u}, B_{1u}$ 等。从表 3 优化的结果看,菱形 D_{2h} 的电子状态为 A_g ,这是很合理的。

由正则振动分析得到 $La_4(T_d)$ 有 3 个基本振动方式: $\nu_1(A_1)$ 、 $\nu_2(E)$ 、 $\nu_3(T_2)$,分别为 1 重、2 重、3 重简并振动方式,其中 $\nu_1(A_1)$ 是全对称振动方式, $\nu_2(E)$ 、 $\nu_3(T_2)$ 是非全对称振动方式,将导致几何畸变。振动-电子相互作用引起的稳定构型变化中,按群表示分解有

$$\begin{array}{ccc}
 T_d & C_{2v} & C_s \\
 E & A_1 + A_2 & A' + A'' \\
 T_1 & A_2 + B_1 + B_2 & A' + 2A'' \\
 T_2 & A_1 + B_1 + B_2 & 2A' + A''
 \end{array}$$

优化计算得到的 C_{2v} 结构的电子状态为 A_1, C_s 结构的电子状态为 A' ,与群表示分解结果一致。

从表 3 可看出, La_4 的 T_d 构型的能量比 La_4 的 D_{4h} 构型能量低,表明 $La_4(D_{4h})$ 分子的振动-电子运动的相互作用比 $La_4(T_d)$ 强,因此,笔者认为 La_4 分子的简并消去主要是因为振动-电子运动的相互作用。

线性分子的电子状态可为非简并(Σ)态和简并(Π, Δ, φ)态,若分子处于简并态,其弯曲振动(ν_2)会导致对称性降低,简并消失,分子变形,如

$D_{\infty h}$ 或 $C_{\infty v} \rightarrow C_{2v}, C_s$,达到新的稳定,这称为 Renner-Teller 效应,当此效应显著时,线性分子一般不能处于简并态,而处于非简并态是优先可能的。笔者计算得到 La_4 分子存在线性 $D_{\infty h}$ 非简并态(Σ_g)构型,而计算时未得到线性 $C_{\infty v}$ 的电子状态,只能由群论和电子与振动相互作用来确定。

2 结 论

在 La 原子的相对论有效原子实势(SDD)及 SDD 基函数下,用密度泛函 B3LYP 方法对 La_3 分子和 La_4 分子的各种可能的结构进行优化计算。得到 La_3 分子有 3 种稳定结构,其中 D_{3h} 结构最稳定,为基态。 La_4 分子存在 10 种稳定结构,其中平面 C_{2v} 结构最稳定。由群的分解和直积导出了 Jahn-Teller 效应引起的 T_d 和 D_{4h} 分子几何构型变化后的可能的电子状态,导出结果与计算结果一致。

参考文献:

- [1] MENG D Q, ZHU Z H, JING G J. Mole[J]. Struc., 2002, 610: 241 - 245.
- [2] 蒙大桥,蒋刚,刘晓亚,等. Pu_3 体系的结构与势能函数[J]. 物理学报, 2001, 50(7): 1 268 - 1 271.
- [3] 李权,黄辉,李道华. Pu_2^{2+} 分子离子的结构与势能函数[J]. 原子与分子物理学报, 2003, 20(4): 584 - 586.
- [4] KAPLAN M D, VEKHTER B G. Cooperative Phenomena in Jahn-Teller Crystal[M]. New York: Plenum, 1995.
- [5] 汪蓉,朱正和,杨传路. C_2^{2+} 的几何构型和 Jahn-Teller[J]. 物理学报, 2001, 50(9): 1 675 - 1 678.
- [6] 王红艳,蒋刚,朱正和. H_3^+ 和 H_4^+ 分子的几何构型与性质[J]. 化学物理学报, 1997, 10(6): 519 - 523.

- [7] 李权,王红艳,蒋刚,等. PuX^{2+} ($X = \text{O}, \text{H}, \text{N}, \text{C}$) 分子离子的势能函数与稳定性[J]. 化学学报, 2001, 59(9): 1 376 - 1 379.
- [8] HAY P J, MARTIN R L. Theoretical studies of the structures and vibrational frequencies of UF_6 , NpF_6 and PuF_6 [J]. J Chem Phys, 1998, 109(10): 3 875 - 3 881.
- [9] 朱正和. 原子分子反应静力学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.

Structure and Property of La_3 and La_4 Molecule

LI Dao-hua¹, LI Quan², XIN Xin-quan³

(1. Xichang College, Xichang 615013, China; 2. College of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China; 3. Coordination Chemistry Institute of Nanjing University, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing 210093, China)

Abstract: 3 stable and 6 stable structure of electronic states for La_3 and La_4 are found using the density functional method B3LYP with relativistic effective core potentials, respectively. The most stable electronic state is of D_{3h} structure for La_3 and the planar C_{2v} structure for La_4 . The analysis of the relationships among these various geometrical configurations, based on the Jahn-Teller effect, vibronic interaction and the resolution of group representations, is in agreement with the calculated results.

Key words: structure; La_3 ; La_4 ; Jahn-Teller effect

(编辑 吕赛英)

(上接第55页)

One Scheme About Small and Medium-sized Enterprise's Planning Control

DENG Zhao-hui, LIU Wen-cai, ZENG You-qin, XU Lei

(College of Automation, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: In the market economy, it is an essential problem to be solved for a company in the information process to optimize its resources and achieve the best economic profit by means of integrated management and careful planning. Planning plays the core role in the process. This paper puts forward a scheme for the design and simplification of the planning control system for small and medium-sized companies. With the combination of the two planning models, MRP II and JIT, the paper offers the framework of the planning control scheme and the designing ideas and analyzes the main functional templates in detail.

Key words: small and medium-sized enterprise; planning control; JIT

(编辑 吕赛英)