

C_4^{2+} 的几何构型和 Jahn-Teller 效应*

汪 蓉 朱正和 杨传路

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2001 年 2 月 25 日收到, 2001 年 4 月 20 日收到修改稿)

用从头算法 QCISD/6-311G* 得到了 C_4^{2+} 分子的 10 种不同的几何构型, 其中包括 C_s , $C_{\infty v}$, C_{2v} , D_{2h} , $D_{\infty h}$, D_{4h} , D_{2d} , C_{3v} 等不同的构型. 计算表明 C_4^{2+} 的 T_d 构型不能稳定存在, 详细讨论了 T_d 构型的 Jahn-Teller 效应. 讨论结果显示它们的各种畸变方式都符合群的分解原理, 从而证明了 C_4^{2+} 分子的 T_d 构型的 Jahn-Teller 效应非常明显. D_{4h} 构型也存在 Jahn-Teller 效应.

关键词: 几何构型, C_4^{2+} , Jahn-Teller 效应

PACC: 3100, 3120, 3120D, 3190

1 引 言

Jahn-Teller 效应^[1]是分子结构中一个最使人感兴趣的现象之一, 它是指处于简并的分子会自发地由一种对称构型畸变成另外一种对称构型. 现已在大量的体系中观察到了 Jahn-Teller 耦合, 其中包括碳团簇^[2], 八面体过渡金属络合物^[3], 固态物理和化学^[4,5], 以及气相基团^[6]和离子^[7]. Jahn-Teller 耦合被认为是冷聚变中反常热释放的原因.

历史上, 在能够获得关于势能面的详细信息之前, 关于 Jahn-Teller 活性分子的大量实验研究主要集中于凝聚相. 但是, 最近已研究了许多独立的气相活性 Jahn-Teller 基团和离子, 并且提供了 Jahn-Teller 面的详细信息. 将激光光谱和自由发射膨胀^[8]结合起来, 可获得振动光谱, 有时还能得到转动结构, 如甲氧族基团^[9], 苯阳离子^[10], H_3 的激发态^[11,12]和三聚体 M_3 ^[13,14]的基态和激发态等. 这些实验的精确性为 Jahn-Teller 势能面的从头算法计算提供了理想的基准.

关于 Jahn-Teller 分子的畸变几何和总能量, 已有大量文献进行了许多量子化学计算, 包括有机环状 π 体系^[15,16]和一些小的过渡金属络合物^[15]等. Barckholtz 和 Miller^[17]通过从头算法计算了甲氧族

基团(CH_3O , CF_3O , CH_3S 和 CF_3S)的光谱 Jahn-Teller 参数, 详细讨论了它们的动态 Jahn-Teller 耦合. 而我们关心的是那些由于 Jahn-Teller 效应, 分子构型的畸变和畸变后分子所属的点群和电子状态, 也就是静态 Jahn-Teller 效应. 王红艳、蒋刚和朱正和^[18,19]用这种方法对 H_4^+ 分子的几何构型和 Jahn-Teller 效应作了详细讨论, 结果比较理想.

碳团簇是当前比较热门的研究课题. 对小碳团簇的详细研究为整个碳团簇的深入研究奠定了一定的基础. 目前, 我们还未见有关对 C_4^{2+} 的 Jahn-Teller 效应的研究报道.

本文用 QCISD/6-311G* 方法对 C_4^{2+} 分子的各种可能的几何构型进行了计算, 并仔细研究了与 Jahn-Teller 效应的关系.

2 基本原理

2.1 非线性分子的简并电子态的 Jahn-Teller 效应

在非线性分子的简并态中, 如果简并能级被激发, 每个振动能级会分裂为几个子能级. Jahn 和 Teller 指出, 处于简并电子态的非线性分子, 至少存在一个非全对称的(通常是简并的)简正坐标, 势能函数对这个坐标作图将有两条势能曲线, 它们的极

* 国家自然科学基金(批准号: 19974026)资助的课题.

小值是分开的. 这将引起处于非简并电子态的非线性分子, 变成对称性较低但更稳定的构型. 此时振动能级将发生分裂, 这就是 Jahn-Teller 效应. 最近, Barckholtz 和 Miller^[17]提出了由从头计算确定光谱的 Jahn-Teller 系数. 但我们更关心的是一个简并态的分子是否有 Jahn-Teller 效应和在它的作用下变成的新的稳定构型的电子状态. 对于 Jahn-Teller 效应导致的构型, 基本选择定则是^[20]

$$\Gamma_{\varphi^0} \times \Gamma_{\varphi^0} \subset \Gamma_Q, \quad (1)$$

其中 Γ_{φ^0} 表示畸变前的简并电子态, Γ_Q 表示畸变后的电子态. Ruch 和 Schonhöfer^[20]提出过对它的成熟的证明. 但重要的问题仍不能回答, 为了消除简并需要多大的畸变? 单有 (1) 式就连畸变的方向都难以明确. Jotham 和 Kettle^[20]对由于 Jahn-Teller 效应而产生的可能的结构上的后果作了详细的分析. 除 (1) 式这个主要的规则外, 还必须有两个附加的规则: 1) 只有 Jahn-Teller 效应的活化方式在新的点群中成为全对称的那种点群才是允许的. 2) 不存在遵守规则 1) 的中间点群(即从起始点群到中间点群到最终点群

存在一个对称性的有序降低). 按照这些规则可从起始构型及电子态推出最终的几何构型的对称性. 我们要用的 T_d 和 D_{4h} 构型的情况列于表 1 中.

表 1 T_d 与 D_{4h} 的 Jahn-Teller 现象

起始点群	Jahn-Teller 活化振动	电子态的分裂	结果
T_d	E	$E, T_1, T_2, G_{3/2}$	D_{2d}, D_2
	T_2	$T_1, T_2, G_{3/2}$	C_{3v}, C_{2v}, C_s, C_i
D_{4h}	B_{1g}	E_g, E_u	D_{2h} (矩形)
	B_{2g}	E_g, E_u	D_{2h} (菱形)

2.2 正则振动与 Jahn-Teller 效应

根据一般的 Jahn-Teller 定理, 若非线性分子处在轨道简并的电子状态, 则分子的几何构型会发生畸变, 以降低其简并. 然而 Jahn-Teller 定理并未给出具体的畸变方式. 分子中原子核振动与电子运动的相互作用引起对称性高的分子的简并态基态的畸变. 因此正则振动的模式决定着畸变的方式. 下面以 D_{4h} 为例说明畸变过程. 根据正则振动分析, 我们得到 $X_4(D_{4h})$ 分子有 5 个基本振动方式, 如图 1.

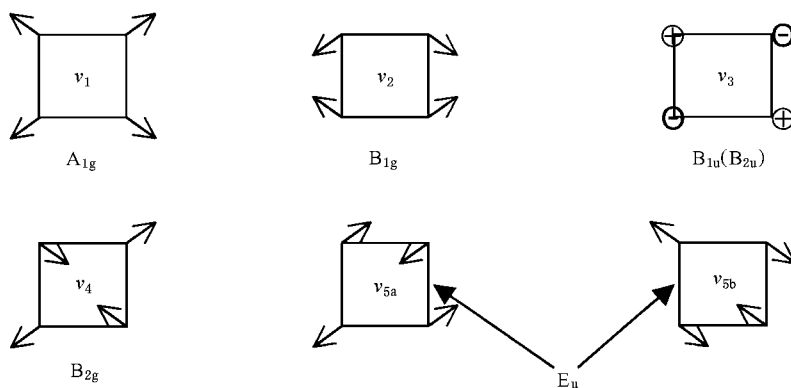


图 1 $X_4(D_{4h})$ 分子基本振动模式

其中 A_{1g} 是全对称振动方式, E_{2u} 是二度简并的. 从这些振动模式容易理解表 1 中的畸变结果. D_{4h} 的两个 Jahn-Teller 活化振动方式 B_{1g} 和 B_{2g} 分别导致分子作矩形和菱形变形, 构型的对称性也由 D_{4h} 变为 D_{2h} .

2.3 Jahn-Teller 效应的电子状态

前面讨论的 Jahn-Teller 效应的规则能够确定分子畸变后的稳定构型的对称性, 根据活化振动情况可判定具体的变形结果. 然而, 最后的电子状态还没有确定, 上面的规则并不能解决这个问题. 最后的稳定构型的电子状态是由群表示的分解确定^[18, 19]. 高

对称性群的不可约表示可能是其低对称性子群的不可约表示, 而不可约表示可以分解为不可约表示的直积, 因此我们将 Jahn-Teller 效应中起始电子态的不可约表示与活化振动直积后分解到最终结果的子群中, 就可以得到畸变后稳定构型可能的电子状态. 由于产生畸变的原因除核振动与电子运动耦合外, 电荷的非均匀分布及质量同位素效应也可以引起简并态构型的变化, 所以由畸变起始点群的简并态的不可约表示直接分解到最终子群的表示也是畸变后可能的电子状态. 对于 T_d 构型, 由正则分析知其变形振动为 E, T_1 和 T_2 , T_d 群简并态的不可约表示的直积可得到振动电子态, 列于表 2 中.

表 2 T_d 和 D_{4h} 的振动电子态

几何构型和电子态	振动态	直积得到的振动电子态
T_d	E	$A_1 [A_2], E$
	E	T_1, T_2
	T_1	T_1, T_2
	T_1	A_2, E, T_1, T_2
	T_2	T_1, T_2
	T_2	$A_1, E [T_1] [T_2]$
D_{4h}	E_g	E_g
	E_g	E_g
	E_u	E_u
	E_u	E_u

表 3 T_d 按 Jahn-Teller 效应结果分解

T_d	D_{2d}	D_2	C_{3v}	C_{2v}	C_s	C_i
A_1	A_1	A	A_1	A_1	A'	A_g
A_2	B_1	A	A_2	A_2	A''	A_u
E	$A_1 + B_1$	$2A$	E	$A_1 + A_2$	$A' + A''$	$A_g + A_u$
T_1	$A_2 + E$	$B_1 + B_2 + B_3$	$A_2 + E$	$A_2 + B_1 + B_2$	$A' + 2A''$	$2A_g + A_u$
T_2	$B_2 + E$	$B_1 + B_2 + B_3$	$A_1 + E$	$A_1 + B_1 + B_2$	$2A' + A''$	$A_g + 2A_u$

表 4 D_{4h} 按 Jahn-Teller 效应结果分解

D_{4h}	D_{2h}	D_{2h} 表示的直积
E_g	$B_{2g} + B_{3g}$	$2A_u + 2B_{1u}$
E_u	$B_{2u} + B_{3u}$	

3 计算结果和讨论

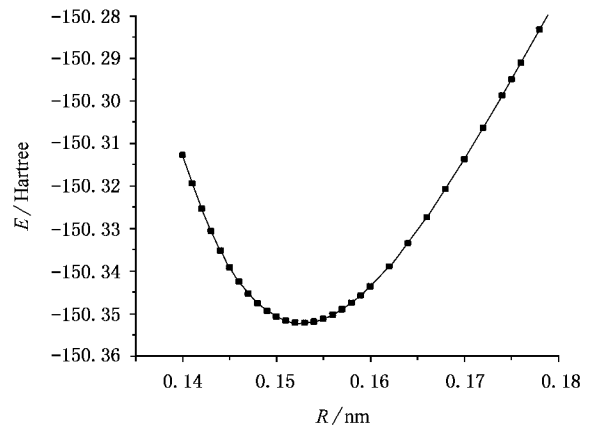
本文选用的 QCISD 方法包含了单、双取代的组态相互作用,并在总的取代算符中引入了非线性的二次项.与包含全部的三取代行列式波函数计算的 QCISD(T)方法相比,它在一定的精度下极大的节省了计算时间,是一种较为实用的组态相互作用方法.这种方法对于组态相互作用较强的分子离子 C_4^{2+} 比较适用.基组 6-311G 是用于计算 C 的较大的基函数,为提供较好的相关轨道并计算相关能,我们采用了极化函数在内的相关基组 6-311G*. 这种方法和基集合对于 C_{2v} 分子离子的计算都是比较理想的.

通过对 C_4^{2+} 分子对称性的分析,利用量子力学从头计算法 QCISD/6-311G*, 我们对它的可能的几何构型进行了优化.得到了 10 种稳定构型,其中包括 $C_s, C_{\infty v}, C_{2v}, D_{2h}, D_{\infty h}, D_{4h}, D_{2d}, C_{3v}$ 等不同的构型,没有发现稳定的 T_d 构型.各种构型所属点群、电子状态、键长和键角、电荷分布和能量(误差小于 10^{-8})列于表 5 中.

从表 5 可以看出, C_4^{2+} 分子的最稳定构型是 C_s , 其次是 $C_{\infty v}$ 构型.这可能是由于另外一种分子简并消去的原因所导致的,即是 Renner-Teller 效应的结

结合表 1, T_d 和 D_{4h} 畸变后稳定构型可能的电子状态分别列于表 3 和 4.表 4 中,第三列是 D_{4h} 分解到 D_{2h} 可能的电子状态的直积,因群中的两个表示的直积也是该群的表示,如 $B_{2g} \otimes B_{3u} = B_{1u}$ 和 $B_{3g} \otimes B_{2u} = B_{1u}$ 等,所以这些直积表示对应的电子状态也是分子可能的电子状态.

果.在此我们认为 C_4^{2+} 分子的稳定构型是 C_s 构型,这符合 Renner-Teller 效应的结果.

图 2 C_4^{2+} 分子的 T_d 构型的势能曲线

对 C_4^{2+} 分子构型优化时,得不到 C_4^{2+} 分子的 T_d 构型,这说明 T_d 构型不是它的基态构型. Jahn-Teller 效应在此得到了体现.我们将 C_4^{2+} 分子固定为 T_d 构型,改变键长对它的三重态的在 $R = 0.14 - 0.19$ nm 进行了扫描计算.结果如图 2 所示,从图中可以发现,在 $R = 0.153$ nm 处有一极小,其对应的能量为 $E = -150.35219$ a.u.,明显高于表 5 中其他构型的能量,因而 T_d 构型不可能是它的基态构型.计算中也未能得到它的电子态,不过由 Jahn-Teller 定理和 T_d 群的表示可知,该态可能是 E, T_1 或 T_2 .

T_d 群的振动-电子相互作用引起的稳定构型变化中,按表 3 分解的结果, C_{2v} 群可能稳定存在的电子态为 A_1, A_2, B_1 和 B_2 , 我们优化得到的电子态

为 3B_2 ,与之符合. C_s 构型可以稳定存在的电子态有 A' 和 A'' ,我们优化得到的电子态为 ${}^3A''$,与群论导出的结果一致. C_{3v} 群可能稳定存在的电子态为 E 和

A_1 ,我们得到的电子态为 3A_1 ,与之符合. D_{2d} 群中可能稳定存在的电子态为 E, A_1, A_2, B_1 和 B_2 ,我们得到的电子态为 3A_1 ,与之符合.

表 5 C_4^+ 分子的几何构型、对称性和能量(QCISD/6-311G* 水平)

编号	几何构型	对称性和电子态	键长 /nm	键角 ($^\circ$)	第 1 个原子的电荷	能量 /-a. u.
1		$C_s({}^3A'')$	$R_{12} = 0.14564$ $R_{23} = 0.12809$ $R_{34} = 0.13114$	$\angle 123 = 179.17$ $\angle 234 = 179.56$	1 0.685238 2 0.343450 3 0.385707 4 0.585604	150.624488
2		$C_{\infty v}({}^3?)$	$R_{12} = 0.14557$ $R_{23} = 0.12767$ $R_{34} = 0.13127$		1 0.670436 2 0.376992 3 0.262252 4 0.690319	150.623557
3		$D_{2h}({}^3B_{1u})$	$R_{12} = R_{23} = R_{34} = 0.14086$	$\angle 123 = \angle 143 = 110.25$ $\angle 214 = \angle 234 = 69.75$	1 0.596004 2 0.403996 3 0.596004 4 0.403996	150.612747
4		$C_{2h}({}^3B_u)$	$R_{12} = R_{34} = 0.14085$ $R_{23} = R_{14} = 0.14088$	$\angle 123 = \angle 143 = 110.25$ $\angle 234 = \angle 214 = 69.75$	1 0.403989 2 0.596011 3 0.403989 4 0.596011	150.612747
5		$C_{2v}({}^3B_2)$	$R_{12} = 0.15079$ $R_{23} = R_{24} = 0.14138$	$\angle 123 = \angle 124 = 150.67$ $\angle 324 = 58.66$	1 0.825426 2 0.055718 3 0.559428 4 0.559428	150.610708
6		$D_{\infty h}({}^3?)$	$R_{12} = R_{34} = 0.13837$ $R_{23} = 0.12710$		1 0.615372 2 0.384628 3 0.384628 4 0.615372	150.599337
7		$D_{2d}({}^3A_1)$	$R_{12} = R_{34} = 0.13488$ $R_{13} = R_{14} = R_{23} = R_{24} = 0.17214$	$\angle 123 = 66.93$ $\angle 1ab = 79.55$	1 0.500000 2 0.500000 3 0.500000 4 0.500000	150.452700
8		$C_{3v}({}^3A_1)$	$R_{12} = R_{23} = R_{13} = 0.13933$ $R_{14} = R_{24} = R_{34} = 0.19748$	$\angle 123 = 60.00$ $\angle 234 = \angle 324 = 124.41$ $\angle 124 = \angle 214 = 124.41$ $\angle 413 = \angle 134 = 69.34$	1 0.348451 2 0.348451 3 0.348451 4 0.954646	150.439723
9		$C_{2v}({}^3B_2)$	$R_{12} = R_{13} = R_{24} = R_{34} = 0.16207$ $R_{23} = 0.15232$ $R_{14} = 0.13437$	$\angle 123 = \angle 132 = 42.97$ $\angle 423 = \angle 432 = 61.97$ $\angle 1a4 = 56.02$	1 0.518960 2 0.481040 3 0.481040 4 0.518960	150.410427
10		$D_{4h}({}^3?)$	$R_{12} = R_{23} = R_{34} = R_{14} = 0.14217$		1 0.509277 2 0.490723 3 0.509227 4 0.490723	150.546167
11		$T_d({}^3?)$				Unstable

对于 D_{4h} 构型,按照 Jahn-Teller 效应分解的结果可以使体系变形为菱形和矩形两种构型.按表 4 的结果, D_{2h} 群中可能稳定存在的电子态有 B_{2g} , B_{2u} , B_{3g} , B_{3u} , B_{1u} 和 A_u .从表 5 优化的结果看,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,并且从 C_{2h} 构型的优化结果也可以看出,此处的 C_{2h} 就是 D_{2h} .

对于双原子分子,没有任何弯曲振动,但是离子电荷的微扰效应也可能消去简并.如果非线性分子处于轨道简并态,那么由于振动和电子运动的相互作用,体系将变形以去掉这种对称性和消去简并.这即是 Jahn-Teller 效应^[1,21]的一般规则.即使是线性分子也可能消去简并,这即是 Renner-Teller 效应^[22].除此之外,还有可能是因为离子电荷的微扰效应和质量效应引起了分子轨道的简并消去.对于 C_4^{2+} 分子,

振动和电子运动的相互作用较强,而离子电荷的微扰效应和质量效应相对来说,可能要小得多.因此,我们认为 C_4^{2+} 分子的简并消去主要是因为振动和电子运动的相互作用,使对称性和简并消去,即是 Jahn-Teller 效应的结果,这也符合群的分解原理.

4 结 论

由群的分解和直积导出了 Jahn-Teller 效应引起的分子几何构型变化后的可能的电子状态.由从头计算法计算优化出了 C_4^{2+} 分子 T_d 构型的几种畸变稳定构型,所得电子状态与群论导出的结果一致,说明 C_4^{2+} 分子的 Jahn-Teller 效应相当明显. D_{4h} 构型也具有 Jahn-Teller 效应.在 QCISD/6-311G* 水平上 C_s 为最稳定构型.

- [1] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc.*, **A 161**(1937), 220.
- [2] C. C. Chancey, M. C. O'Brien, *The Jahn-Teller Effect in C_{60} and Other Icosahedral Complexes*, Princeton, NJ, 1997.
- [3] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter., *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed. (Harper Collins, New York, 1993).
- [4] M. D. Kaplan, B. G. Vekhter, *Cooperative Phenomena in Jahn-Teller Crystals* (Plenum; New York, 1995).
- [5] L. R. Falvello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **23**(1997), 4463.
- [6] H. Z. Köppel, *Phys. Chem.*, **200**(1997), 3.
- [7] T. A. Miller, V. E. Bondybey, *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure, and Chemistry*, T. A. Miller, V. E. Bondybey, Eds (North-Holland, Amsterdam, 1983).
- [8] T. A. Miller, *Science*, **223**(1984), 545.
- [9] Y. Y. Lee, G. H. Wann, Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **99**(1993), 9465.
- [10] J. G. Goode, J. D. Hofstein, P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **107**(1997), 1703.
- [11] G. Herzberg, J. T. Hougen, J. K. G. Watson, *Can. J. Phys.*, **60**(1982), 1261.
- [12] G. Herzberg, H. Lew, J. J. Sloan, J. K. G. Watson, *Can. J. Phys.*, **59**(1981), 428.
- [13] N. Ohasshi, M. Tsuura, J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.*, **184**(1997), 22.
- [14] M. D. Morse, J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **79**(1983), 5316.
- [15] M. Z. Atanasov, *Phys. Chem.*, **200**(1997), 57.
- [16] W. T. Borden, E. R. Davidson, *Acc. Chem. Res.*, **29**(1996), 67.
- [17] A. Barckholtz, T. A. Miller, *J. Phys. Chem.*, **103**(1999), 2321.
- [18] Hong-yan Wang, Gang Jiang, Zheng-he Zhu, *Chinese Journal of Chemical Physics*, **6**(1997), 519 [Chinese] 王红艳、蒋刚、朱正和, *化学物理学报*, **6**(1997), 519].
- [19] G. Jiang, H. Y. Wang, Z. H. Zhu, *Chem. Phys. Lett.*, **284**(1998), 267.
- [20] R. G. Pearson, *Symmetry Rules for Chemical Reactions: Orbital Topology and Elementary Process*, Wiley, 1976, Translated by Bao-lin Shi, Ji-kang Feng, Zhi-ru Li (Science Press, Beijing, 1986) [美] Pearson R G 著, 石宝林、封继康、李志如译, *化学反应对称规则—轨道拓扑学和基元过程* [科学出版社, 北京, 1986].
- [21] U. Öpik, M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc.*, **A 238**(1937), 425.
- [22] R. Renner, *Z. Phys.*, **92**(1934), 172.

GEOMETRY OF C_4^{2+} AND THE JAHN-TELLER EFFECT^{*}

WANG RONG ZHU ZHENG-HE YANG CHUAN-LU

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

(Received 25 February 2001 ; revised manuscript received 20 April 2001)

ABSTRACT

10 stable geometrical configurations of electronic states for C_4^{2+} are found with QCISD/6-311G^{*} method. These configurations are C_s , $C_{\infty v}$, C_{2v} , D_{2h} , $D_{\infty h}$, D_{4h} , D_{2d} and C_{3v} , etc. The Jahn-Teller distortions from the configurations $C_4^{2+}(T_d)$ and $C_4^{2+}(D_{4h})$ exist. 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. The most stable electronic state of C_4^{2+} is ${}^3A''$ of the planar C_s configuration.

Keywords : geometrical configuration, C_4^{2+} , Jahn-Teller effect

PACC : 3100, 3120, 3120D, 3190

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 19974026).