

B₄ 分子的稳定构型和电子结构特征*

杨传路, 张志红, 徐 强, 龚玉兵, 任廷琦

(烟台师范学院物理系, 山东 烟台 264025)

摘 要: 在 QCISD/6-311G* 水平上研究了 B₄ 分子的各种稳定构型. 首先通过从头计算优化出可能的稳定构型, 再通过振动频率的计算判断所得构型是局部极小或鞍点. 同时讨论了 Jahn-Teller 效应. 通过比较发现从头计算得到的各种构型与群论的结果一致, 并得出一些文献中报道的构型实际上是鞍点. 首次报道了非平面的 C_{2v} 构型.

关键词: B₄ 分子; 从头计算; Jahn-Teller 效应

中图分类号: O561.1 **文献标识码:** A

1 引言

硼具有高的 $\Delta H_{\text{combustion}}$ 和合理的密度, 是一种令人特别感兴趣的火箭推进剂. 从理论意义方面看, 尽管硼原则上是一个简单的体系, 但事实证明对它的理论处理相当困难. Langhoff 等^[1] 利用扩展 Gaussian 基和 MRCI 方法计算了 B₂ 的光谱常数. Hanley 等^[2] 和 Ray 等^[3] 计算了小团簇 B_n 和 B_n⁺ 的稳定性, 离解产物和电离势. 也有分子动力学模拟中性 B 硼团簇的报道^[4]. 硼的特殊化学性质能否使微小硼团簇能抗住 Coulomb 爆炸而稳定存在是令人感兴趣的课题. Bruna 等^[5] 在 1990 年用 MRD-CI 方法和由(6s4p2d) 收缩而成的 AO 基集合对 B₂²⁺ 的 25 个电子态进行了计算和研究. 1997 年 Niu 等^[6] 用 B3LYP 和 MP4 方法扩展 B 的(10s, 5p, 1d/3s, 2p, 1d) 基集合(NRJ) 计算了一些硼及富硼团簇的中性、+ 1 和 + 2 价的离子, 讨论了 B₂₋₆ 团簇的平衡几何构型、垂直和绝热电离势及离解产物. 1992 年 Martin 等^[7] 优化了 B₂₋₄ 的构型, 得出了 B₄ 的 5 个稳定构型的 8 个电子态, 但没有讨论立体结构. 同年 Ray 等^[3] 对 B₄ 和 B₄⁺ 给出了几种构型, 但并没有意识到这是 Jahn-Teller 效应的结果, 而且没有给出电子态. 最近我们对 B₂ 和 B₃ 的中性分子和分子离子进行了研究^[8, 9]. 本文在 QCISD/6-311G* 水平上对 B₄ 分子的各种构型进行优化, 并计算其振动频率, 分

析各优化结构究竟是鞍点还是局部极小, 同时还分析了 Jahn-Teller 效应.

2 计算方法

全部计算采用全电子的从头计算(QCISD) 方法和标准高斯基函数 6-311G*. 它们均包含于 Gaussian 98^[10] 程序包中. QCISD 方法对电子相关能给予了充分的考虑, 可以计算出可靠的 B₄ 分子的结构. 优化计算中仅对分子点群对称性进行限制, 各个结构参量都参加优化. 共考虑了正方形、正四面体、矩形、菱形、C_{2v} 结构(含平面和非平面的)、C_{3v} 结构和线性结构等. 为了确定优化所得到的结构是局部极小还是鞍点, 采用与优化计算完全相同的基函数和计算方法计算了振动频率.

3 结果与讨论

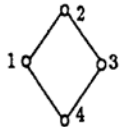
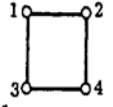
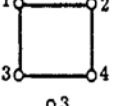

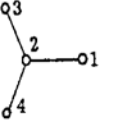
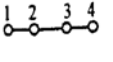
通过优化计算得到了 B₄ 分子的 4 种稳定构型. 它们是平面和非平面的 C_{2v}、菱形 D_{2h} 和线性 D_{∞h} 3 种结构. 我们尝试了优化正四面体(T_d) 和 C_{3v} 结构, 但没有得到收敛结果. 正方形和矩形虽然优化出了稳定点, 但随后的频率计算结果证明它们均是鞍点而非局部极小. 各种结构的结构参数和能量计算结果列于表 1. 频率计算结果列于表 2 和表 3.

由于 Jahn-Teller 效应, 正四面体(T_d) 和正方形(D_{4h}) 结构都可能发生畸变, 采用群的分解可导

* 收稿日期: 2002 - 02 - 27; 修改日期: 2002 - 05 - 24

作者简介: 杨传路(1965 -), 男(汉族), 四川泸县人, 教授, 博士, 从事原子分子碰撞、分子结构和势能函数、物理力学计算和物质结构的计算机模拟等方面的研究.

表 1 B₄ 分子的结构、对称性和能量计算结果(QCISD/6-311G* 水平)

分子的结构	对称性和态	键长/(\AA)	键角/($^\circ$)	$E/(\text{ato. unit})$
	$D_{2h}(^2A_g)$	$R_{12}= R_{23}= R_{34}$ $= R_{41}= 1.569\ 1$	$\angle 123= \angle 143= 99.15$ $\angle 214= \angle 234= 80.85$	- 98.459 720 5
	$D_{4h}(^2A_{1g})$	$R_{12}= R_{23}= R_{34}$ $= R_{41}= 1.564\ 3$	$\angle 123= \angle 143= 90.0$ $\angle 214= \angle 234= 90.0$	- 98.459 165 2
	$D_{2h}(^2A_g)$	$R_{12}= R_{43}= 1.564\ 7$ $R_{23}= R_{41}= 1.564\ 8$	$\angle 123= \angle 143= 90.0$ $\angle 214= \angle 234= 90.0$	- 98.459 164 8
	$C_{2v}(^2B_1)$ (non planar)	$R_{12}= R_{13}= R_{34}$ $= R_{24}= 1.732\ 6$ $R_{32}= 1.563\ 6$ $R_{41}= 1.571\ 8$	$\angle 142= \angle 143= 63.02$ $\angle 123= \angle 132= 63.18$	- 98.419 775 2
	$C_{2v}(^2A_1)$ (planar)	$R_{12}= 1.595\ 6$ $R_{23}= R_{24}= 1.589\ 2$	$\angle 123= \angle 124= 116.79$ $\angle 423= 126.42$ $\angle D(\text{二面键角})= 180.0$	- 98.369 793 9
	$D_{\infty h}(^2\Sigma_u)$	$R_{12}= R_{43}= 1.569\ 3$ $R_{23}= 1.505$	$\angle 123= 180.0$ $\angle 432= 180.0$	- 98.322 107 8

出畸变后可能的电子态. 本文工作并未优化出 T_d 结构, 说明它有畸变发生. 我们优化出了两种 C_{2v} 结构, 进一步计算出的振动频率均是实的, 说明它们是局部极小而非鞍点, 其电子态也与群论结果一致, 说明它们确实是 T_d 结构的变形. 从表 3 中可以看出, 正方形 D_{4h} 和矩形 D_{2h} 结构都有一个振动频率是虚的, 说明它们是鞍点. 按照 Jahn-Teller 定理, D_{4h} 结构可变形为矩形 D_{2h} 或菱形 D_{2h} . 由从头计算的结果看, 变形为矩形 D_{2h} 结构实际上不存在. 因为矩形 D_{2h} 结构的能量、结构参数和振动频率都与 D_{4h} 结构十分接近, 分析 GAUSSIAN 程序包的工作过程可

知, 优化矩形 D_{2h} 结构只能无限接近, 而不能得出 D_{4h} 结构的结果, 这是因为计算过程中分子的对称性不允许改变的缘故. 也就是说, D_{4h} 结构的 Jahn-Teller 只有菱形的变形, 而没有矩形的变形. 在文献 [3] 中, 由于没有计算振动频率, 把正方形 D_{4h} 和矩形 D_{2h} 结构都认为是局部极小. 从表 1 中还可看出, 菱形 D_{2h} 结构的能量最低, 为最稳定的结构, 这与众多文献一致. 另外还有一个线性的结构存在, 但它的能量高出菱形 D_{2h} 结构许多, 说明它是激发态, 因此它的稳定存在并不违背 Renner-Teller 畸变规则.

表 2 B₄ 分子的局部极小结构的振动频率计算结果(QCISD/6-311G* 水平)

D_{2h} (rhombus)	对称性	B_{3u}	A_g	B_{2u}	B_{3g}	A_g	B_{1u}
	频率	269.2	292.7	1 025.4	1 065.1	1 097.5	1 139.4
	IR 强度	0.0	0.0	15.7	0.0	0.0	0.0
C_{2v} (planar)	对称性	B_1	A_1	B_2	A_1	B_2	A_1
	频率	73.3	149.1	191.3	699.3	1 149.1	1 166.1
	IR 强度	24.6	2.2	31.9	0.8	212.9	266.3
C_{2v} (non planar)	对称性	B_2	A_1	A_2	B_1	A_1	A_1
	频率	302.9	386.3	509.6	687.0	852.9	1 126.4
	IR 强度	19.2	10.1	0.0	40.7	39.6	2.6
$D_{\infty h}$	对称性	Π_u	Π_u	Π_g	Π_g	Σ_g	Σ_u
	频率	66.6	66.6	174.8	174.8	655.7	958.9
	IR 强度	33.8	33.8	0.0	0.0	0.0	26.7

表 3 B_4^+ 分子的鞍点结构的振动频率计算结果(QCISD / 6-311G* 水平)

D_{4h}	对称性	B_{1g}	A_{2u}	E_u	E_u	B_{2g}	A_{1g}
	频率	- 232.3	222.7	1 106.9	1 106.9	1 118.9	1 132.2
	IR 强度	0.0	0.0	19.3	19.3	0.0	0.0
D_{2h} (rectangle)	对称性	B_{3g}	A_u	B_{2u}	B_{1u}	A_g	A_g
	频率	- 233.0	223.9	1 105.7	1 105.9	1 117.6	1 131.1
	IR 强度	0.0	0.0	19.3	19.3	0.0	0.0

总之, B_4^+ 分子的正四面体(T_d) 和正方形(D_{2h}) 结构都有明显的 Jahn-Teller 效应, 但线性结构能以

激发态的形式稳定存在.

参 考 文 献:

- [1] Langhoff S R, Bauschlicher C W. Theoretical Study of the Spectroscopy of B_2 [J]. J Chem Phys, 1991, **95**(8): 5 882.
- [2] Hanley L, Whitten J L, Anderson S L. Collision induced Dissociation and *ab initio* Studies of Boron Cluster Ions: Determination of structures and stabilities[J]. J Phys Chem, 1988, **92**(20): 5 803.
- [3] Ray A K, Howard I A, Kanal K M. Structure and Binding in Small Neutral and Cationic Boron Clusters[J]. Phys Rev, 1992, **B45**: 14 247.
- [4] Kawai R, Sung M W, Weare J H. In Physics and Chemistry of Finite Systems: From clusters to crystals[M]. Dordrecht: Kluwer, 1992.
- [5] Bruna P J, Wright J S. Strongly Bound Metastable States of B_2^{2+} [J]. J Chem Phys, 1990, **93**(4): 2 617.
- [6] Niu J, Rao B K, Jena P. Atomic and Electronic Structures of Neutral and Charged Boron and Boron-rich Clusters[J]. J Chem Phys, 1997, **107**(1): 132.
- [7] Martin J M L, Francois, Gijbels R. Potential Energy Surface of B_4 and Total Atomization Energies of B_2 , B_3 and B_4 [J]. Chem Phys Lett, 1992, **189**(6): 529.
- [8] Yang C L, Zhu Z H, Wang R, *et al.* Analytical Potential Energy Functions of the Neutral and Cationic B_2 [J]. J Mol Struct (Theochem), 2001, **548**: 47.
- [9] Yang C L, Zhu Z H. The Ground Singlet and Low-lying Triplet Electronic States of B_3^+ [J]. J Mol Struct(Theochem), 2001, **571**: 227.
- [10] Frisch M J. Gaussian 98, Revision A. 9, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

Stable Configuration of B_4^+ Molecule and Structure of Electron

YANG Chuan lu, ZHANG Zhi hong, XU Qiang, GONG Yu bing, RENG Ting qi

(Department of Physics, Yantai Normal University, Yantai 264025, China)

Abstract: An *ab initio* study is made of the Jahn-Teller distortion of the B_4^+ molecule using quadratic configuration interaction with all single and double substitutions (QCISD) and 6-311G* basis set. For this cation, the D_{2h} (rectangle and rhombus), D_{4h} , C_{2v} (planar and non-planar), $D_{\infty h}$ structure are full optimized and analyzed using energies, bond lengths and angles, harmonic frequencies and group theory. The present results predict a new stationary point structure of B_4^+ cluster, i. e., C_{2v} configuration (non-planar) for the first time. At the same time, it is pointed out that the rectangle and square structures are not minima but saddle points. It is found that there are the Jahn-Teller distortions in both B_4^+ (T_d) and B_4^+ (D_{4h}) geometries, and the symmetries of the distortions are in agreement with the results from resolution of group representations. The most stable configuration of B_4^+ is D_{2h} (rhombus). Based on this, the dissociation energies are also computed and compared with other theoretical and experimental work.

Key words: Jahn-Teller distortion; QCISD method; harmonic frequency; stationary point