研究简报

LaCO 几何、电子结构和化学键的研究

林宪杰* 洪功义 黎乐民

(北京大学希土材料化学和应用国家重点实验室, 北京 100871)

关键词: LaCO 几何 电子结构 化学键

长期以来, 人们对希土羰基化合物的存在一直持怀疑态度[1], 尽管 Slater[2]等用基质隔离法合成部分希土羰基化合物的成功消除了这种疑问, 但由于此类化合物高度的不稳定性, 其几何结构至今尚未确定, 希土羰基化合物的电子结构和化学键更是困扰人们的重要课题。希土羰基化合物是具有 Ln-C 键的最简单希土有机金属化合物, 其结构和性能具有一定的代表性, 探讨其化学键合本质及其不稳定的原因对深入了解希土金属有机化合物结构和性能的关系具有十分重要的意义。

一. 研究方法

本文采用洪功义、黎乐民等[3]改进的高精度求解密度泛函理论方程的方法和程序进行研究。其中, 电荷分割采用 Becke 方案[4], 径向积分和球面积分分别选择杨伟涛[5]和 Lebedev[6]求积公式。积分取样点对 C、O、La 分别为3300、3300和5500。原子轨道基函数用数值基加 Slater 基, 对 C, O 原子另加3*d* 极化基组。分子、原子均采用自旋极化计算。全部计算在北京大学希土中心的 HP/ 6000机上完成。

二. 计算结果和讨论

1. 平衡几何、力常数和振动频率

用能量最低化方法优化得到的 LaCO 平衡几何为直线型结构, 在此基础上求出的平衡键长, 力常数、振动频率及自由 CO 分子的相关数据列于表1。可以看出, 计算得到的自由 CO 分子的平衡键长、力常数、振动频率与实验值符合得相当好。据此推测, 尽管 LaCO 没有实验数据可资对照, 其计算结果应基本合理。另外, LaCO 中 C-O 键的伸缩振动频率(1844 cm^{-1}) 与其他希土单羰基化合物中 C-O 键伸缩振动频率的实验值(1830～1841 cm^{-1}) 的一致性也支持我们的预测结果。

计算得到 LaCO 中 CO 的束缚能为384. 77 kJ/ mol, 即使考虑 X_α 方法往往过高估计金属羰基化合物中羰基束缚能的倾向[8], LaCO 中 CO 的束缚能仍与过渡金属羰基化合物中 CO 的束缚能处于同一水平, 这说明单从 CO 的束缚能考虑, LaCO 的热力学稳定性应与大多数过渡金属羰基化合物相近。因此我们推测希土羰基化合物的高度不稳定性主要来自对氧和

* 收稿日期: 1995-05-08。

国家自然科学基金和国家科委攀登计划项目。

* 通讯联系人。北京大学访问学者, 现在菏泽师专化学系。

第一作者: 林宪杰, 男, 37岁, 副教授。研究方向: 应用量子化学。

表1 LaCO 和 CO 的化学键参数

Table 1 Bond Parameters of LaCO and CO

	LaCO		CO	
	La-C	C-O	calculated value	experimental value[7]
Re(nm)	0.2273	0.1179	0.1130	0.1128
k(N/m)	623.2	1373	1908	1900
ν(cm^{-1})	664	1844	2173	2170

水的高度亲和性, 这与大多数希土金属有机化合物不稳定的原因可能一致。

2. 电子结构和化学键

(1) 布居数分析

LaCO 的布居数分析结果列于表2和表3。由表2可以看出, 与自由 La 原子相比, LaCO 中 La 的5d、6s 和4f 轨道上的电子布居数发生了显著变化, 这从一个侧面说明 La 原子参与成键的主要为上述轨道。从 La、C 原子间的轨道重叠布居亦可得出同样结论, 按键级计算, La 原子5d、6s 和4f 轨道对 La-C 键的贡献分别占77.6%、15.4% 和4.9%, 其总和达97.9%。对于希土元素的4f 轨道是否参与成键, 目前的认识还不尽一致, 但根据我们的计算结果, 至少 La 原子的4f 轨道在 LaCO 中是参与成键的。

表2 LaCO 中各原子及价轨道的电子布居数

Table 2 ELectron Population of Atoms and Valence Orbitals of LaCO

	C	O	La		
orbital	2s(1.453)	2s(1.868)	5s(2.000)	5p(5.921)	5d(1.604)
	2p(2.470)	2p(4.486)	6s(0.789)	6p(0.083)	4f(0.203)
atom	5.992	8.405	56.603		

表3 La、C 原子价轨道间的重叠布居和键级

Table 3 Atom Valence Orbital Overlap Population and Bond Order between La and C

	2s	2p	C	total bond order
4f	0.013	0.029	0.042	
5d	0.201	0.465	0.666	0.858
6s	0.111	0.021	0.132	

根据 LaCO 中各原子上的电荷分布, 参照 Matcha[9] 计算化学键离子性百分数的方法, 可求出 La-C 键的共价性约占90.3%, 这说明羰基与镧之间形成的化学键基本上属于共价键。

(2) 键合机制

LaCO 部分占据分子轨道(自旋轨道)的对称性、组成列于表4。可以看出, LaCO 三个能级最高的占据分子轨道主要由 La 原子的5d、5p、6s、6p 和 CO 的5σ轨道(主要成份为2s(C)、2p(C)和2p(O))构成。由于5d 轨道缺少电子, 这种组合相当于形成了由 CO 的5σ轨道提供电子的σ型配键 La←CO。LaCO 的两个π型轨道主要来自 La 原子的5d、4f 和 CO 的2π轨道(主要成份为2p(C)和2p(O)), 由于 CO 的2π轨道为空轨道, 故这种组合相当于形成了由 CO 的2π轨道接受电子的反馈π键 La→CO。LaCO 的另外四个能级较低的π型轨道基本上不含 La 原子轨道的成份, 主要由 CO 的1π轨道分裂而来, 综合前面的讨论可以看出, 在 LaCO 中, La 与

CO 之间形成了 σ-π 配键,这与羰基与过渡金属的键合方式类似。另外,无论从分子轨道的布居数分析还是从分子轨道的构成均可看出,希土元素的4f 轨道在一定程度上参与了化学键的形成。

表4　**LaCO** 主要占据分子轨道的对称性、键型和构成

Table 4　Symmetry, Bond Type and Component of Main Occupied Molecular Orbitals of LaCO

MO	s[1)]	B. T. [2)]	Orbital coefficient			
			La	C	O	
71	A_1	σ	6s(0.749) 6p(0.207) 5d(0.340)	2s(0.173)	2p(0.073)	
70	E_1	π	5d(0.660) 4f(0.225)		2p(0.287)	2p(0.355)
69	E_1	π	5d(0.660) 4f(0.225)		2p(0.287)	2p(0.355)
68	A_1	σ	5p(0.309) 5d(0.302) 6s(0.163)	2s(0.479)	2p(0.327)	2p(0.456)
67	A_1	σ	5p(0.321) 5d(0.287) 6s(0.224)	2s(0.465)	2p(0.324)	2p(0.461)
66	E_1	π			2p(0.325)	2p(0.537)
65	E_1	π			2p(0.325)	2p(0.537)
64	E_1	π			2p(0.388)	2p(0.485)
63	E_1	π			2p(0.388)	2p(0.485)

1) s-symmetry　　2) B. T. -bond type

参 考 文 献

[1] 沈　琪, 金属有机化学进展, 431, (1987).

[2] Slater, J. L., Devore, T. C., Calder, V., *Inorg. Chem.*, **12**(8), 1918(1973).

[3] 洪功义, 北京大学博士论文, (1995).

[4] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **88**, 2457(1988).

[5] Yang, W., *J. Chem. Phys.*, **94**, 1208(1991).

[6] Lebedev, V. I., *Zh. Vychisl. Mat. Fiz.*, **15**, 48(1975).

[7] Sheline, R. K., Slater, J. L., *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **14**(5), 309(1975).

[8] Dellley, B., *J. Chem. Phys.*, **100**(8), 5785(1994).

[9] Matcha, R. et al, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 3415(1976).

STUDY ON THE GEOMETRY, ELECTRONIC STRUTURE AND BOND OF LaCO

Lin Xianjie　Hong Gongyi　Li Lemin

he State Key Laboratory of Rare Earth Material Chemistry and Application, Beijing University, Beijing　100871)

The geometry, electronic stucture and bond of LaCO, one of the rare earth carbonyl compounds, have been studied with SCM-DV-X_α method. From the results it is certified that the LaCO is a linear molecule, in which the bond length of La-C and C-O are 0.2273 nm and 0.1179 nm respectively, the σ coordinate bond and the π-back bond are formed between La and CO. It is also showed that the La-C bond has about more than 90% covalent character and the 4f orbitals play a certain role in the bonding of LaCO.

Keywords:　**LaCO**　**geometry**　**electronic structure**　**bond**