

Al₈P₈ 团簇环状结构与性质的密度泛函理论研究*

张材荣^{1,2} 陈宏善³ 陈玉红¹ 冯旺军¹ 李维学¹ 许广济² 寇生中²

(¹ 兰州理工大学理学院; ² 有色金属新材料国家重点实验室, 兰州 730050;

³ 西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070)

摘要 用密度泛函理论(DFT)中的杂化密度泛函 B3LYP 方法, 在 6-31G* 水平上对 Al₈P₈ 团簇的环状结构进行了几何结构优化, 并在同一水平上计算了 Al₈P₈ 团簇的电子结构、振动特性及极化率和超极化率. 用自然键轨道(NBO)方法分析了成键性质, Al₈P₈ 团簇中离子键和共价键共存, 而且在不同轨道中原子间成键有不同的杂化方式. 计算结果表明: 优化后的 Al₈P₈ 团簇为双层环状结构; 价电子态密度显示其电子结构具有半导体的性质; 最强的 IR 和 Raman 谱峰分别位于 530.65 cm⁻¹ 和 366.54 cm⁻¹ 处.

关键词: Al₈P₈ 团簇, 密度泛函理论, 结构与性质
中图分类号: O561.1, O641

III-V 族化合物半导体奇特的光电性质和潜在的应用价值已引起物理、化学和材料等领域的广泛兴趣, 也使得 III-V 化合物团簇成为团簇领域的研究热点之一. 块体 AlP 是禁带宽度为 2.42 eV 的白色闪锌矿结构半导体材料. 对 AlP 团簇的研究工作主要有: Liao 等^[1] 用高精度的从头计算研究了 III-V 化合物四原子团簇及其正离子的电子结构; Mohammad 等^[2-3] 用从头计算法研究了 Al_nP_n (n=1~3), Al₄P₄ 团簇的电子结构、成键性质和稳定性; Feng 等^[4-6] 用多参考态单双组态相互作用方法(multi-reference singles+doubles configuration interaction, MRSDCI) 研究了 Al₃P 和 AlP₃ 团簇及其正离子, Al₂P 和 AlP₂ 团簇及其正离子以及 Al₃P₂、Al₂P₃ 团簇及其负离子的几何结构、电子态和势能面; 武海顺等^[7-10] 用杂化密度泛函 B3LYP/6-311G(d) 方法研究了 Al_nP_m (n=1~2, m=1~7) 团簇正负离子的结构、电子态和稳定性; Costales 等^[11] 用密度泛函方法研究了 (AlP)_n (n=1~3) 团簇的结构和振动特性; Gómez 等^[12] 研究了 Al_xP_y (x, y ≤ 4) 团簇负离子的光电子谱. Sun 等^[13] 报道了 Ga₈As₈ 团簇的纳米环状结构和光学性质, 鉴于 GaAs 和 AlP 具有相似的性质, 本文运用密度泛函方法研究了 Al₈P₈ 团簇的环状结构和性质.

1 计算方法

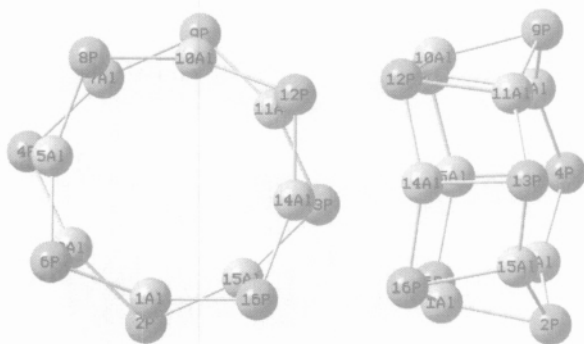
2005-05-09 收到初稿, 2005-07-06 收到修改稿. 联系人: 张材荣(E-mail: zhcrxy@lut.cn; Tel: 0931-3811773, 0931-2756955). * 国家自然科学基金(10347007, 50371016)及兰州理工大学科研发展基金资助项目

根据文献[13]报道的 Ga₈As₈ 团簇的纳米环状结构, 考虑到 GaAs 和 AlP 具有相同的价电子数和相似的成键性质, 设计了不同的 Al₈P₈ 团簇的纳米环状结构. 用密度泛函中杂化密度泛函 B3LYP^[14-15], 在双ξ 价基组 LANL2DZ 的水平进行几何结构优化, 将所得最稳定结构再用 B3LYP/6-31G* 进行几何结构优化, 计算中对称性没有限制, 并对最稳定构型的电子结构、振动特性、极化率和超极化率进行了分析. 电子结构的计算采用 Gaussian98 软件^[16]完成.

2 结果与讨论

2.1 Al₈P₈ 团簇的环状结构

将所设计的不同初始构型用 B3LYP/LANL2DZ 进行几何结构优化, 以结合能为判据, 将最稳定结构又用 B3LYP/6-31G* 优化. 所得结构如图 1 所示, Al₈P₈ 团簇中各原子的坐标列于表 1 中. Al₈P₈ 团簇是双层环状结构, 每个 P(Al) 原子都与三个 Al(P) 成键, 而且 Al 原子比 P 原子更接近团簇中心, 这主要是由于 P 原子的孤对电子使其排斥作用较强导致的. 层内 Al—P 键长为 0.232 nm, 层间 Al—P 键长为 0.238 nm. 层内 P—Al—P 键角约为 151°, 层内 Al—P—Al 键角约为 107°, 侧面为四边形, 两个键角分别约为 103°、72°. 相对于自由原子, 团簇的结合能为 47.32 eV, 考虑零点能修正后的结合能为 46.55

图1 Al_8P_8 团簇优化后的环状结构(B3LYP/6-31G*)Fig.1 The ring like structure of optimized Al_8P_8 cluster (B3LYP/6-31G*)

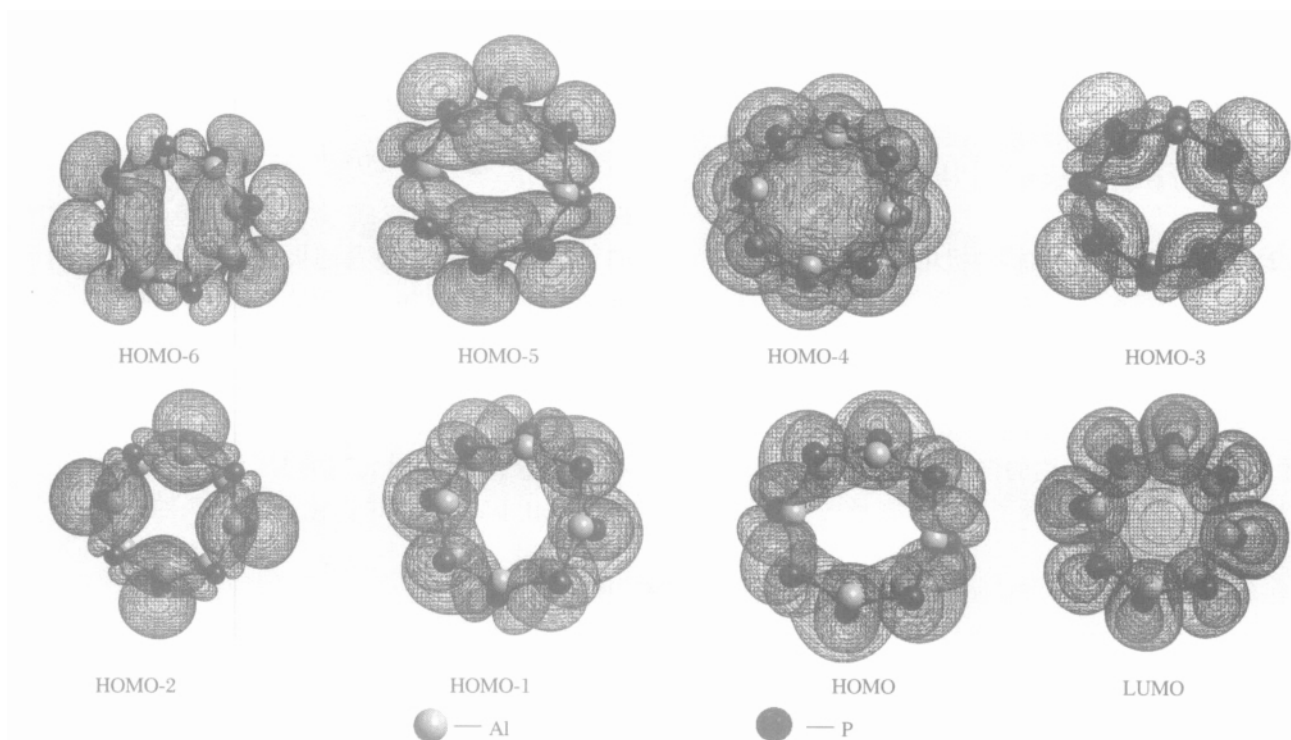
eV(B3LYP/6-31G*).

电荷布居是理解成键性质的关键. 用自然键轨道(natural bond orbital, NBO)方法分析了 B3LYP/6-31G* 优化后 Al_8P_8 团簇环状结构的电荷布居特性和成键性质. NBO 结果给出 P 原子的价电子布居数为 6.02, 其中 3s 是 1.65, 3p 为 4.37; Al 原子的价电子布居数为 1.89, 其中 3s 是 0.79, 3p 为 1.1; Al、P 原子的净电荷分别是 1.03e 和 -1.03e, 说明 P、Al 原子间成键显示出较强的离子性. 对分子轨道的分析有助于理解成键性质, 图 2 给出了 Al_8P_8 团簇环状结构的部分分子轨道图. LUMO 是由 Al、P 原子的 s、p

表 1 Al_8P_8 团簇优化后的坐标(B3LYP/6-31G*)Table 1 The coordinates of optimized Al_8P_8 cluster (B3LYP/6-31G*)

Atomic index	Atomic symbol	Coordinates (nm)		
		x	y	z
1	Al	-0.0476	-0.2592	0.0941
2	P	-0.0573	-0.3121	-0.1378
3	Al	-0.2173	-0.1499	-0.0942
4	P	-0.3122	0.0573	-0.1378
5	Al	-0.2593	0.0475	0.0941
6	P	-0.2614	-0.1803	0.1378
7	Al	-0.1498	0.2172	-0.0941
8	P	-0.1803	0.2613	0.1378
9	P	0.0573	0.3121	-0.1378
10	Al	0.0476	0.2595	0.0941
11	Al	0.2172	0.1498	-0.0941
12	P	0.2612	0.1802	0.1378
13	P	0.3122	-0.0573	-0.1378
14	Al	0.2595	-0.0476	0.0941
15	Al	0.1499	-0.2172	-0.0941
16	P	0.1803	-0.2613	0.1378

轨道组成, 可分为两部分, 一是 P—Al 之间的反键轨道, 另一是 P 原子以 sp^2 杂化在环面内的两瓣形成 P 原子之间的离域 π 成键轨道, 另一瓣沿顶角方向伸出, 由 P 的孤对电子占据. HOMO 和 HOMO-1

图 2 Al_8P_8 团簇的环状结构的部分分子轨道图Fig.2 The shape of partial molecular orbitals for the ring-like Al_8P_8 cluster

主要是P的孤对电子所占据的3*p*非键轨道. HOMO-2和HOMO-3是一层P原子在环面内的*p*轨道与Al原子*sp*杂化轨道之间形成σ成键轨道和另一层P原子的孤对电子所占据的非键轨道组成. HOMO-4是由P、Al原子*sp*²杂化,形成P、Al原子间π键,环面内形成离域大π键的成键轨道, HOMO-5和HOMO-6主要是由Al和P的3*p*轨道组成的π成键轨道. 一般认为,象该体系HOMO和HOMO-1这样形貌的轨道对成键没有贡献. 实际上,对Al₈P₈体系,存在较大的电荷转移,象HOMO和HOMO-1这样的轨道只是对原子间的共价相互作用没有贡献,电荷转移以后原子的价电子组态变化很大,布局于这些轨道的电子使原子间相互作用主要表现为电荷相互作用,这正是离子键的特征,所以这样的轨道只是对共价键没有贡献,对离子键是有贡献的. 从HOMO-2到HOMO-6都是对共价键有贡献的成键轨道. 总之,Al₈P₈团簇的环状结构的成键表明是共价键和离子键共存的混合键. 此外,以上分析还表明,同一原子在不同的轨道中会有不同的杂化方式.

Al₈P₈团簇环状结构的价电子态密度如图3所示. 在图中,每个分立能级按照高斯分布展宽0.05 eV. 团簇中尽管只有16个原子,态密度却表现出带结构的特征. 第一个能带从-18.01 eV到-15.50 eV是由P原子的3*s*电子构成的;从-11.11 eV到-6.3837 eV的电子态则由Al的3*s*3*p*和P的3*p*电子所占据; -3.61 eV以上的电子态是由空轨道所构成的导带. 由最高占据轨道和最低未占据轨道的能量差得其能隙为2.78 eV,这表明Al₈P₈团簇环状结构的电子结构呈现出半导体的性质.

2.2 Al₈P₈团簇环状结构的极化率和超极化率

极化率和超极化率表征着体系对外电场的响应,决定了体系的非线性光学特性,同时它还能够影响分子间诸如诱导力、色散力等长程相互作用以及碰撞过程中的散射截面等重要的物理量^[13]. 表2列出了Al₈P₈团簇环状结构的极化率和超极化率张量的各个分量. 此外,还计算了极化率张量的平均值,其

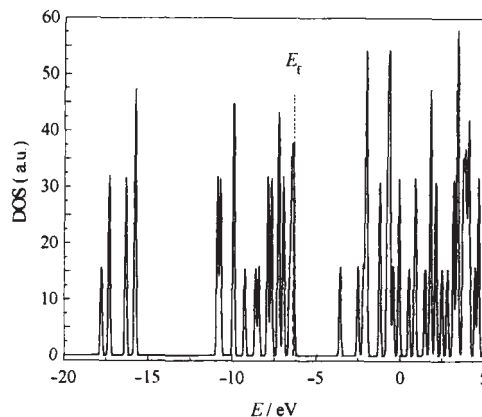


图3 Al₈P₈团簇环状结构的价电子态密度

Fig.3 Valence electronic density of states for the ring-like structure of Al₈P₈ cluster calculated by using B3LYP/6-31G*

The Fermi energy level E_f is located at -6.3837 eV, plotted with dash lines.

定义为^[17]

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

极化率的各向异性不变量 (the polarizability anisotropy invariant)

$$\Delta\alpha = \left[\frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

和超极化率的平均值

$$\beta_{||} = \frac{1}{5} \sum_i (\beta_{ii} + \beta_{zz} + \beta_{zi})$$

极化率张量的平均值、平均每原子的极化率、极化率的各向异性不变量以及超极化率的平均值分别是 $\alpha = 409.25$, $\alpha/n = 25.26$, $\Delta\alpha = 102.11$, $\beta_{||} = 1.89$ (a.u.). 具有相似结构的Ga₈As₈团簇的α和β_{||}分别是333、0.037 (a.u.)^[13], Al₈P₈团簇环状结构的α和β_{||}均比相似结构的Ga₈As₈团簇的值大.

2.3 Al₈P₈团簇环状结构的IR和Raman谱

在B3LYP/6-31G*优化结构的基础上,计算了

表2 Al₈P₈团簇环状结构的极化率和超极化率

Table 2 The polarizability (α) and hyperpolarizability (β) of ring-like structure of Al₈P₈ cluster (in a.u., B3LYP/6-31G*)

	XX	YY	ZZ	XY	XZ	YZ				
α	443.396	443.176	341.181	-0.002	0.009	0.002				
	XXX	XXY	XYY	YYY	XXZ	XYZ	YYZ	XZZ	YZZ	ZZZ
β	0.8961	-0.7144	0.4313	-0.2130	1.1846	-0.0239	1.2478	0.0330	-0.0413	0.7194

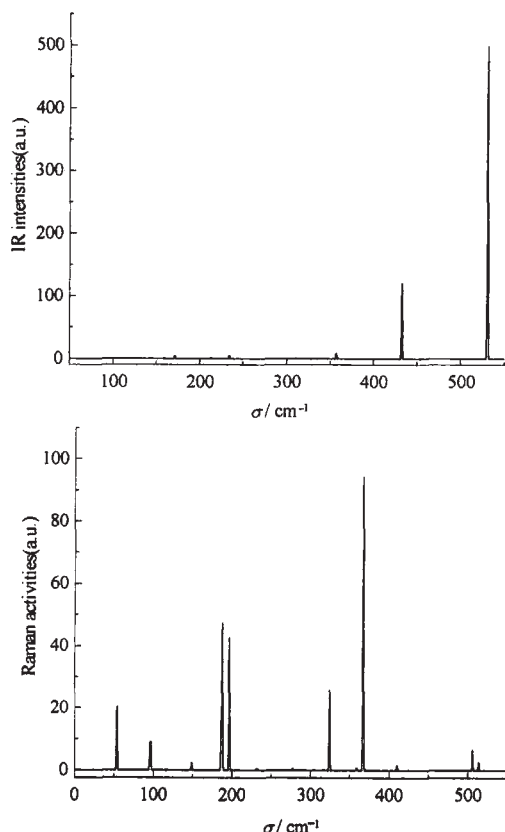


图4 Al_3P_8 团簇环状结构的 IR 和 Raman 谱
Fig.4 The IR and Raman spectra of ring-like structure of Al_3P_8 cluster(B3LYP/6-31G⁺)

Al_3P_8 团簇环状结构的 IR 和 Raman 谱. 其 IR 和 Raman 谱如图 4 所示. 计算结果表明: 总共有 42 个振动模式, 有两个较强的 IR 吸收峰, 最强峰位于 530.65 cm^{-1} , 该振动模式是两层原子沿相反的方向在环面内的伸缩振动, 次强峰位于 432.44 cm^{-1} , 该振动模式是 P 原子、Al 原子沿相反的方向在垂直于环面的方向上振动; Raman 谱有六个较强的峰, 其中 187.40 cm^{-1} 和 187.44 cm^{-1} 处的两个峰靠得很近, 最强峰位于 366.54 cm^{-1} , 该振动模式是层间的伸缩振动, 次强峰位于 196.35 cm^{-1} , 该振动模式是环的呼吸振动.

3 结论

(1) Al_3P_8 团簇是双层环状结构, 每个 P(Al) 原子都与三个 Al(P) 成键, 而且 Al 原子比 P 原子更接近团簇中心. 层内 Al—P 键长为 0.232 nm , 层间 Al—P 键长为 0.238 nm .

(2) Al_3P_8 团簇环状结构的价电子态密度显示出半导体的性质.

(3) Al_3P_8 团簇环状结构的极化率张量平均值和超极化率的平均值分别是 $\alpha=409.25$, $\beta_{\parallel}=1.89$ (a.u.).

(4) Al_3P_8 团簇环状结构的 P 原子、Al 原子沿相反的方向在环面内的振动是位于 530.65 cm^{-1} 最强 IR 吸收峰的振动模式, 层间的伸缩振动是位于 366.54 cm^{-1} 的 Raman 最强峰的振动模式.

References

- Liao, D. W.; Balasubramanian, K. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**: 8938
- Mohammad, A. A.; Gary, W. T.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**: 1137
- Mohammad, A. A.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 8770
- Feng, P. Y.; Balasubramanian, K. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **318**: 417
- Feng, P. Y.; Balasubramanian, K. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **301**: 458
- Balasubramanian, K.; Feng, P. Y. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 11295
- Guo, L.; Wu, H. S.; Jin, Z. H. *Journal of Molecular Structure (Theochem.)*, **2004**, **680**: 121
- Wu, H. S.; Guo, L.; Jin, Z. H. *Journal of Molecular Structure (Theochem.)*, **2004**, **683**: 43
- Guo, L.; Wu, H. S.; Jin, Z. H. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2004**, **23**: 918 [郭玲, 武海顺, 金志浩. 结构化学(Jiegou Huaxue), **2004**, **23**: 918]
- Guo, L.; Wu, H. S.; Jin, Z. H. *Chinese J. Atom. Molecular Phys.*, **2004**, **21**: 335 [郭玲, 武海顺, 金志浩. 原子与分子物理学报(Yuanzi Yu Fenzi Wuli Xuebao), **2004**, **21**: 335]
- Costales, A.; Kandalam, A. K.; Franco, R.; Pandey, R. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 1940
- Gómez, H.; Taylor, T. R.; Neumark, D. M. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 6886
- Sun, Y. L.; Chen, X. S.; Sun, L. Z.; Guo, X. G.; Lu, W. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **381**: 397
- Lee, C.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A. *et al.* Gaussian 98, Revision A. 9. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 1998
- Christiansen, O.; Gauss, J.; John, F. S. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **305**: 147

Density Functional Theory Study on the Ring-like Structure and Properties of Al_8P_8 Cluster*

ZHANG, Cai-Rong^{1,2} CHEN, Hong-Shan³ CHEN, Yu-Hong¹ FENG, Wang-Jun¹ LI, Wei-Xue¹ XU, Guang-Ji²
KOU, Sheng-Zhong²

¹School of Science, Lanzhou University of Technology; ²State Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials, Lanzhou 730050;

³College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract The hybrid density functional B3LYP has been used with basis set 6-31G* to study the equilibrium geometry, electronic structure, vibrational properties, polarizability and hyperpolarizability of ring-like structure of Al_8P_8 cluster. The bond properties of the cluster were analyzed by using natural bond orbital (NBO) method, covalent bonds coexisted with ionic bonds in the cluster, P and Al atoms have different hybridizations in different orbitals. The optimized structure is two-layer ring-like structure. The density of states for Al_8P_8 cluster shows a semiconductor-like property. The primary IR and Raman vibration located at 530.65 cm^{-1} and 366.54 cm^{-1} respectively.

Keywords: Al_8P_8 cluster, Density functional theory, Structure and properties

Received: May 9, 2005; Revised: July 6, 2005. Correspondent: ZHANG, Cai-Rong (E-mail: zhcrxy@lut.cn; Tel: 0931-3811773, 0931-2756955). *The Project Supported by NSFC(10347007, 50371016) and Scientific Development Foundation of Lanzhou University of Technology

第四届东方胶化杯全国胶体化学研究生优秀成果奖评选通知

为促进中国的胶体化学发展,鼓励这一领域青年学生的进取精神,2002年起特设立全国胶体化学研究生奖学金,以表彰优秀的胶体化学专业研究生。

申请资格与范围:

全国范围内各大学、科研机构在读的胶体化学专业研究生(含博士生)均有资格申请。申请人应在胶体与界面化学领域取得较为突出的创新性结果。发表一定数量的优秀科研论文(含已接受)。申请人的所有成果必须是在研究生阶段进行或完成的。在职研究生不参与本奖学金评选。

评选程序:

- 1) 本人申请: 申请人须提交个人简历(含联系方式)、学术论文发表及已接受目录(含全部作者的正确顺序、期刊、年、卷(期)、页)、科研工作自评、论文工作概况。已接受文章须具备期刊的接收函(含 E-mail)。
- 2) 单位推荐: 申请人须有本单位两名副教授以上职称的老师(含导师)推荐。
- 3) 专家评审: 由中国化学会物理化学学科委员会胶体与界面化学学科组组织专家进行评审,确定获奖名单。

评选进程:

2006年1月31日前递交个人申请与推荐材料(含电子版),经专家评审后于2006年3月正式公布并举行颁奖仪式。

联系人: 黄建滨 Tel: 010-62753557 E-mail: JBHuang@pku.edu.cn

邮寄地址: 北京大学化学与分子工程学院 100871

本奖学金的设立获得了北京东方德菲胶体化学仪器有限公司的大力支持与独家赞助。

本奖学金评选工作的最终解释权在中国化学会物理化学学科委员会胶体与界面化学学科组。

全国胶体与界面化学学科组

2005年11月