

# Al<sub>n</sub>Cl(n=2-14)团簇结构与光谱性质的 密度泛函理论研究

白音布和<sup>1</sup> 孙伟国<sup>2</sup> 崔家武<sup>2</sup> 张 帅<sup>2</sup> 李根全<sup>2</sup>

<sup>1</sup>通辽职业学院机电工程学院, 内蒙古 通辽 028000

<sup>2</sup>南阳师范学院物理与电子工程学院, 河南 南阳 473061

**摘要** 在卡里普索(CALYPSO)结构预测方法的基础上,运用密度泛函理论(DFT)中的杂化密度泛函B3LYP,在6-311G+(d)基组水平上,对Al<sub>n</sub>Cl(n=2~14)团簇进行了几何构型优化与电子性质计算。同时,讨论了Al<sub>n</sub>Cl(n=2~14)团簇的平均结合能、能级间隙、二阶能量差分、解离能等性质随着团簇尺寸的演化规律以及红外、拉曼光谱的性质。研究表明Al<sub>n</sub>Cl(n=2~14)团簇基态结构由平面结构向三维立体结构演化,形成Cl原子戴帽的Al<sub>n-1</sub>Cl团簇基态结构,Al<sub>7</sub>Cl是团簇的幻数结构,Al<sub>n</sub>Cl(n=2~14)团簇的红外振动峰在高频段上只有一个较强的振动峰,而拉曼活性谱图显示,拉曼强振动峰个数较多,并且在低频段内活性较高。

**关键词** 光谱学; Al<sub>n</sub>Cl(n=2~14)团簇; 基态结构

中图分类号 O641

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.1202001

## Density-functional Theory Study of the Structural and Spectrum properties for Al<sub>n</sub>Cl(n=2~14) Clusters

Baiyin Buhe<sup>1</sup> Sun Weiguo<sup>2</sup> Cui Jiawu<sup>2</sup> Zhang Shuai<sup>2</sup> Li Genquan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Mechanical and Electric Engineering, Tongliao Technical College, Inner Mongolia, Tongliao 028000, China

<sup>2</sup>Department of Physics & Electronic Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang, Henan 473061, China

**Abstract** The geometrical structure and electronic properties of the Al<sub>n</sub>Cl(n=2~14) clusters have been investigated by using the density functional theory (DFT) at B3LYP 6-311G+(d) level, based on the crystal structure analysis by particle swarm optimization(CALYPSO). The binding energies, energy-gaps, second-order energy difference, fragmentation energy of the clusters and the properties of infrared and Raman spectrum are also discussed. The calculated results indicate that: the most stable structures of Al<sub>n</sub>Cl(n=2~14) clusters develop from planar to three-dimensional structure; the Al<sub>n-1</sub>Cl structure capped with one Cl atom is the dominant growth behavior for different sized Al<sub>n</sub>Cl(n=2~14) clusters; Al<sub>7</sub>Cl is the magic cluster. The Al<sub>n</sub>Cl(n=2~14) clusters exhibit stronger infrared intensity at the higher frequency band. On the contrary, Al<sub>n</sub>Cl(n=2~14) clusters have more Raman vibrational peaks and it exhibits stronger Raman activity at the lower frequency band.

**Key words** spectroscopy; Al<sub>n</sub>Cl cluster (n=2~14); geometrical structure

**OCIS codes** 020.1335; 160.2100; 160.4760; 160.6000

## 1 引 言

原子团簇近年来已经逐步发展成为物理学领域的一个重要分支,对它的深入研究有助于解释从微观领域向凝聚态的变化规律,为微观尺度材料的合理设计和广泛应用提供理论支持<sup>[1-2]</sup>。团簇的物理和化学性质

收稿日期: 2015-07-09; 收到修改稿日期: 2015-08-17

基金项目: 中国博士后科学基金(20110491317, 2014T70280)、河南省高校创新人才支持计划 (15HASTIT020)、国家重点实验室开放课题(201405)

作者简介: 白音布和(1963—),男,学士,副教授,主要从事团簇电子结构方面的研究。Email: BYBH@163.com

\*通信联系人。E-mail: cug\_zhang@163.com

决定了金属团簇要比其他团簇更重要,故而在过去的几十年间理论和实验方面得到了广泛关注和研究,如:金属团簇经常可用来做化学反应的催化剂,诸如碱金属锂(Li)、钠(Na)以及过渡金属铁(Fe)等。铝(Al)作为自然界最多的金属元素,位于简单金属和复杂过渡金属之间,具有相对简单的电子结构,且随着电子数的增加表现出过渡性,此外铝作为一种常见的廉价轻质量金属,在传统物理化学领域广泛应用,因此人们对于纯铝及其掺杂团簇进行了深入研究<sup>[3-7]</sup>。如Deshpande等<sup>[3]</sup>运用自旋极化局域密度近似方法研究 $Al_n(n=2\sim 13)$ 的吸收光谱,结果表明其吸收光谱性质取决于团簇结构,在小尺寸范围内,吸收光谱表现离散谱,随着团簇结构对称性增加,吸收光谱呈现连续谱;Sun等<sup>[4]</sup>研究了 $Al_n$ 和 $Al_nO(n=2\sim 10)$ 团簇的几何结构、稳定性等性质,结果表明 $Al_n$ 基态结构由简单平面结构向空间立体结构演化, $Al_5^+$ 等团簇比相邻团簇稳定性更强。Bai等<sup>[5]</sup>计算了 $Al_nN(n=1\sim 19)$ 团簇的几何结构与电子性质,发现 $Al_7N$ 和 $Al_{13}N$ 表现出较高的稳定性, $Al-N$ 键表现出离子键和共价键的性质。Zope等<sup>[6]</sup>通过密度泛函理论(DFT)研究 $Na_nAl(n\leq 10)$ 的几何结构及相关电子性质,计算结果与LSDA方法进行了比较,得到闭壳层结构 $Na_5Al$ , $Na_7Al$ 是较稳定结构,Al在 $Na_nAl$ 掺杂中表现出不同于纯Al团簇的三价性质。Majumder等<sup>[7]</sup>基于分子动力学计算了 $Al_nLi(n=1\sim 13)$ 的基态结构及其能量,得到单个Li的掺杂对小团簇( $n\leq 6$ )的几何结构影响大于大尺寸 $Al_nLi$ 团簇,Li原子在基态结构中由表面逐渐内嵌。卤族元素氯(Cl)的化学性质活泼,常用于化学工业,尤其是有有机合成工业,如氯化物 $AlCl_3$ 常用于有机合成的催化剂、制造农药等,因此研究氯(Cl)掺杂铝(Al)团簇对于以后铝合金及氯化物的广泛应用具有重要意义。但是研究发现关于Cl掺杂Al团簇的几何结构以及光谱性质的理论报道很少,其中Lide<sup>[8]</sup>通过实验在高温下分析 $ClAl$ 的微波光谱,最终得到 $ClAl$ 的键长(0.213 nm)、磁性以及振动频率等物理化学性质;Marchal等<sup>[9]</sup>在理论上通过全局搜索最小值方法(GSAM)和DFT计算并分析 $Al_nL_{n+2}$ , $Al_nL_n^{0/2-}(L=H,Cl)$ 团簇的结构和稳定性,表明 $Al_4H_8$ , $Al_4Cl_8$ 在团簇中较所邻近的团簇更稳定。由于DFT已经成功的应用于团簇结构与光谱性质的研究<sup>[10-13]</sup>,本文在卡里普索(CALYPSO)结构预测的基础上,从第一性原理出发,基于DFT,对 $Al_nCl(n=2\sim 14)$ 团簇的几何结构进行优化,确定基态构型,并分析了 $Al_nCl$ 团簇的稳定性、红外及拉曼光谱性质,为以后深入研究Al团簇和掺杂 $Al_nCl$ 团簇提供理论基础。

## 2 理论与计算方法

CALYPSO结构预测方法是一种基于粒子群优化算法的结构预测方法,现已广泛应用于晶体及团簇的研究<sup>[14-16]</sup>。采用CALYPSO结构预测方法对 $Al_nCl(n=2\sim 14)$ 团簇的几何结构进行了结构搜索。在得到的预测结构的基础上,采用杂化泛函B3LYP,选用6-311G+(d)基组,使用Gaussian 09程序包<sup>[17]</sup>对 $Al_nCl(n=2\sim 14)$ 团簇进行了再次的结构优化与频率分析。计算过程中,保证能量收敛精度达到 $10^{-6}$  a.u.,将体系中能量最低且不含虚频的结构确定为团簇的基态结构。为进一步验证计算方法的合理性,计算了 $Al_2$ 和 $AlCl$ 的键长和振动频率。理论计算结果(0.256 nm, 299.42  $cm^{-1}$ 和0.217 nm, 450.58  $cm^{-1}$ )与实验结果(0.270 nm, 286  $cm^{-1}$ , 0.213 nm, 481  $cm^{-1}$ )<sup>[18,8]</sup>基本一致,说明本方法适用于 $Al_nCl(n=2\sim 14)$ 团簇的各种性质计算。

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 团簇的平衡几何构型分析

利用上述计算方法得到 $Al_nCl(n=2\sim 14)$ 团簇的异构体较多,为讨论方便,仅列出团簇最低能量结构,如图1所示,其中最低能量结构构型随团簇尺寸依次命名为图1(n-a), $n$ 代表Al原子的个数。

对于 $Al_nCl$ 团簇,当 $n\leq 3$ ,其基态结构均为平面构型。 $Al_2Cl$ 的基态结构为具有 $C_{2v}$ 对称性的等腰三角形[图1(2-a)],可视为 $Al_3$ <sup>[13]</sup>(Al-Al键长为0.254 nm)的替换结构,其Al-Cl键长为0.247 nm,键长比较可知Cl原子掺杂增加团簇的稳定性。 $Al_3Cl$ 基态构型[图1(3-a)]是 $C_i$ 对称性的平面菱形结构,Al原子位于菱形的端点。当 $n\geq 4$ , $Al_nCl$ 团簇的结构趋于立体构型。 $Al_4Cl$ 的基态结构[图1(4-a)]可看作在一个不规则三角锥上戴帽一个Cl原子。 $Al_5Cl$ 的基态构型[图1(5-a)],形成Cl原子戴帽双三角锥结构,对称性为 $C_i$ 。 $Al_6Cl$ 基态结构构型如图1(6-a)所示,它可以看作是在 $Al_5Cl$ 的结构基础上戴帽一个Cl原子而得到的。当 $n\geq 7$ , $Al_nCl$ 团簇的结构呈现棱柱的生长模式。 $Al_7Cl$ 的最低能量构型[图1(7-a)]是一个戴帽三角反棱柱,可看作在 $Al_6$ <sup>[9]</sup>的构型基础上戴帽一个Cl原子。 $Al_8Cl$ , $Al_9Cl$ 和 $Al_{10}Cl$ 的基态构型[图1(8-a)、(9-a)和(10-a)]分别是戴两个帽的三角反棱柱,

戴三个帽的三角反棱柱和戴4个帽的三角反棱柱。基态  $Al_1Cl$  为  $C_1$  立体结构构型如图 1(11-a)所示,在变形的棱锥结构上戴帽 Cl 原子,  $Al_{11}N^{[5]}$  基态结构与之类似。从  $n=12$  开始,  $Al_nCl$  团簇的基态构型发生了明显的变化,即出现了 Al 原子内嵌形成的笼形结构。 $Al_{12}Cl$  的最稳定的结构构型[图 1(12-a)]可以描述为 Al 原子内嵌到双戴帽五棱柱结构中,它与  $Al_{12}Mg^{[6]}$  的团簇基态结构相类似。 $Al_{13}Cl$  的基态结构[图 1(13-a)]是 Al 原子占据中心的三戴帽五棱柱结构,Cl 原子戴帽在  $Al_{13}^{[6]}$  团簇基态结构的顶端。 $Al_{14}Cl$  的基态结构[图 1(14-a)]是在  $Al_{13}Cl$  的构型基础上形成一个 Al 位于中心的类富勒烯结构。

通过上述分析发现:  $Al_nCl(n=2\sim 14)$  团簇的基态结构由平面结构向立体结构演化;  $n\geq 5$  后,  $Al_nCl$  团簇基态构型可以视为在  $Al_{n-1}Cl$  的基础上戴帽 Cl 原子,形成稳定的戴帽结构;  $n\geq 12$ ,  $Al_nCl$  团簇的基态构型呈现 Cl 原子戴帽 Al 原子形成的笼状内嵌结构。

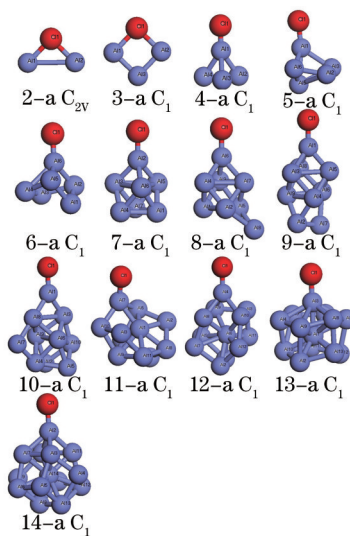


图 1  $Al_nCl(n=2\sim 14)$  团簇的基态结构

Fig.1 Lowest energy structures of  $Al_nCl(n=2\sim 14)$  clusters

### 3.2 团簇的稳定性分析

为了进一步分析  $Al_nCl(n=2\sim 14)$  团簇基态结构的稳定性,计算了  $Al_nCl$  团簇的平均结合能( $E_b$ )、解离能 [ $D(n, n-1)$ ]、能隙( $E_g$ )和二阶能量差分( $\Delta_2E$ ),并给出其稳定性随着团簇尺寸变化的规律(见图 2)。其中  $E_b$ 、 $D(n, n-1)$ 、 $E_g$  与  $\Delta_2E$  定义如下:

$$E_b = [nE(Al) + E(Cl) - E(Al_nCl)] / (n + 1), \quad (1)$$

$$D(n, n-1) = [E(Al_{n-1}Cl) + E(Al) - E(Al_nCl)], \quad (2)$$

$$E(g) = E(LUMO) - E(HOMO), \quad (3)$$

$$\Delta_2E = E(Al_{n+1}Cl) + E(Al_{n-1}Cl) - 2E(Al_nCl), \quad (4)$$

式中  $E(Al)$ ,  $E(Cl)$ ,  $E(Al_nCl)$  与  $E(Al_{n-1}Cl)$  分别表示对应于原子或团簇的最低能量;  $E(HOMO)$  和  $E(LUMO)$  对应团簇基态结构的最高占据轨道和最低未占据轨道的能量。

$Al_nCl$  团簇的平均结合能由于基组函数在体系中相互重叠,导致计算结果偏大,因此利用 Boys 等<sup>[19]</sup>提出的均衡校正法(CM)进行了基组叠加误差校正,结果如图 2(a)所示。 $Al_nCl$  团簇的平均结合能总体上随着团簇尺寸增大而增大,在当  $n=2\sim 3$  时,平均结合能曲线显著减小;当  $n\geq 4$  时,平均结合能曲线迅速增长。 $Al_nCl$  团簇的平均结合能变化与  $Al_nN$ 、 $Al_nMg$  团簇<sup>[5-6]</sup>有明显的不同,表明不同元素的掺杂对 Al 团簇的结合能影响存在差异。二阶能量差分  $\Delta_2E$  的定义在团簇物理中是一个能够较敏感反映团簇稳定性的物理量,图 2(b)中,  $Al_nCl$  团簇的二阶能量差分呈现明显的谷峰振荡,当  $n=5, 7, 13$  时,  $Al_nCl$  团簇  $\Delta_2E$  出现明显的峰值,表明  $Al_5Cl$ 、 $Al_7Cl$ 、 $Al_{13}Cl$  团簇稳定性相对其邻近团簇较强;其中  $Al_7Cl$  团簇二阶差分值最大,这可能是由于电子配对效应的影响,导致具有封闭的电子壳层结构的奇数团簇比具有开放电子壳层结构的偶数团簇更加稳定。如图 2(c)所示,解离能  $D(n, n-1)$  随团簇尺寸变化曲线在  $n=7, 13$  时,出现极大值,说明从  $Al_7Cl$ 、 $Al_{13}Cl$  团簇中分离出一个 Al

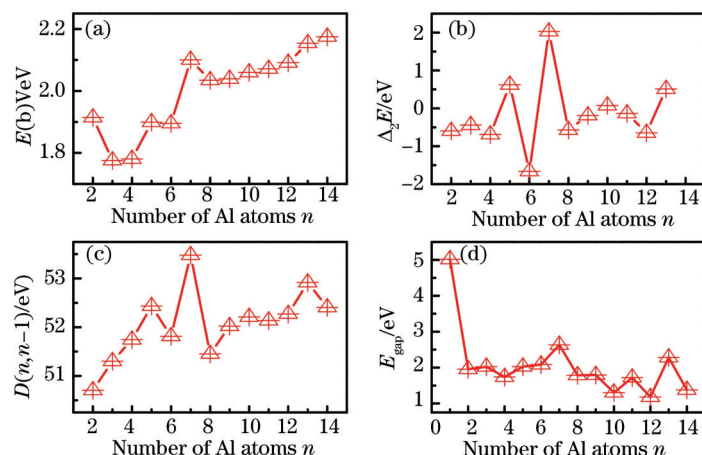


图2  $Al_nCl(n=2\sim 14)$ 团簇基态结构的平均结合能  $E_b$ , 二阶能量差分  $\Delta_2E$ , 裂解能  $D(n, n-1)$ 和能隙  $E_{gap}$ 随尺寸变化的规律

Fig.2 Size dependence of the averaged binding energy  $E_b$ , second-order energy difference  $\Delta_2E$ , fragmentation energy  $D(n, n-1)$  and HOMO-LUMO energy gap  $E_g$  of the lowest energy structures for  $Al_nCl(n=2\sim 14)$  clusters

原子所需要的能量较大。其中  $Al_7Cl$  的解离能最大, 即  $Al_7Cl$  是  $Al_nCl(n=2\sim 14)$  团簇中稳定性最强的。图 2(d) 给出最高占据轨道 HOMO 和最低未占据轨道 LUMO 的差值能隙  $E_g$  随着 Al 原子的变化曲线, 图中可以看出能隙总的变化也是峰谷振荡, 曲线出现的峰值为  $n=1, 3, 7, 11, 13$ , 由于能隙在一定程度上反应了团簇分子参与化学反应的能力, 当  $n=1, 7$  时, 曲线出现较大值, 表明  $AlCl, Al_7Cl$  团簇激发电子到未占据态比较困难,  $AlCl, Al_7Cl$  具有较强的化学稳定性。由图 2(b), 2(c), 2(d) 分析可知:  $Al_7Cl$  团簇不仅具有较高的二阶能量差分 and 分裂能, 而且能隙较大, 表明  $Al_7Cl$  团簇相对于其他团簇的稳定性更强, 因此  $Al_7Cl$  是  $Al_nCl(n=2\sim 14)$  团簇的幻数结构。

### 3.3 团簇基态结构的光谱分析

红外光谱 (IFS) 和拉曼光谱都属于分子光谱, 能够详细描述分子的结构特征。当团簇的偶极矩和极化率发生较大改变时, 团簇中的分子吸收红外光发生振动, 产生红外吸收强峰; 偶极矩和极化率发生较小的改变, 红外吸收峰较弱。拉曼光谱是由键上电子云分布产生的瞬间变化引起暂时极化, 导致极化率发生变化, 当返回基态时形成的散射<sup>[20-22]</sup>。对于  $Al_nCl(n=2\sim 14)$  团簇体系, 计算了基态结构对应的红外和拉曼光谱。图 3-5 给出基态结构的红外光谱和拉曼光谱图, 其中红外光谱中横坐标的单位是  $(cm^{-1})$ , 纵坐标表示强度其单位是  $(km/mol)$ ; 拉曼光谱中横坐标的单位是  $(cm^{-1})$ , 纵坐标是活性, 单位是  $(\text{\AA}^4 \cdot amu^{-1}, 1 \text{\AA}=0.1 \text{ nm})$ 。(附属材料给出团簇基态结构图, 图 1, 2, 3)

如图 3 可以看出,  $Al_2Cl$  的红外光谱出现较明显的峰值有 3 个, 其中最强吸收峰所对应的频率为  $f=301.88 \text{ cm}^{-1}$  其振动模式为 3 个原子做呼吸振动;  $f=153.81 \text{ cm}^{-1}, 177.10 \text{ cm}^{-1}$  时, 红外光谱的吸收峰较弱, 其对应的是 Cl 原子围绕  $Al_1-Al_2$  原子轴线分别做上下和摇摆振动;  $Al_2Cl$  的拉曼光谱对应的活性最强峰在  $f=177.10 \text{ cm}^{-1}$ , 振动模式为  $Al_1-Al_2$  原子之间伸缩振动。对比可以发现:  $Al_2Cl$  的红外光谱和拉曼光谱是互补的, 当出现最强的红外吸收峰时 ( $f=301.88 \text{ cm}^{-1}$ ), 拉曼活性强度较低。

$Al_3Cl$  团簇的红外光谱最强吸收振动峰对应频率为  $f=322.35 \text{ cm}^{-1}$ , 振动模式为  $Cl_1, Al_1$  和  $Al_2$  原子以  $Cl_1-Al_3$  的轴做伸缩振动; 当  $f=97.05 \text{ cm}^{-1}$  时, 红外吸收峰强度远小于最强峰, 此时对应  $Al_1-Al_2$  和  $Cl_1-Al_3$  之间做伸缩振动; 当  $f=244.90 \text{ cm}^{-1}$ , 振动模式为 4 个原子做呼吸振动, 此时所对应的拉曼活性最强; 此外拉曼光谱还有 3 个弱峰, 其活性远低于最强主峰。

$Al_4Cl$  团簇红外吸收峰有 2 个峰, 其中  $f=520.79 \text{ cm}^{-1}$  时, 最顶端的  $Cl_1$  原子和  $Al_1$  原子一起做上下伸缩振动, 其对应的拉曼活性为较强; 另一个红外吸收峰的频率为  $f=253.50 \text{ cm}^{-1}$ , 对应的吸收峰值较  $f=520.79 \text{ cm}^{-1}$  时较低, 但拉曼活性最强, 对应所有原子做呼吸振动; 而拉曼光谱图中还有 2 个较弱峰, 对应振动分别为  $Cl_1-Al_1, Al_2-Al_4$  做伸缩振动。

$Al_5Cl$  团簇在频率为  $f=551.84 \text{ cm}^{-1}$  时, 红外吸收峰有最强峰,  $Cl_1$  原子与相连接的  $Al_1$  原子做上下伸缩振动, 当  $f=305.26 \text{ cm}^{-1}$  时, 出现一个较弱的红外振动峰, 此时  $Cl_1$  原子与  $Al_5$  原子做伸缩振动;  $Al_5Cl$  团簇的拉曼活



性在频率 46.85~305.26  $\text{cm}^{-1}$  频段有较高的活性,当  $f=273.31 \text{ cm}^{-1}$  时,  $\text{Al}_2, \text{Al}_3, \text{Al}_5, \text{Al}_6$  原子做呼吸振动, 团簇有最大拉曼活性。

当  $n=6$  时,  $\text{Al}_6\text{Cl}$  团簇红外光谱的最强吸收峰出现在  $f=503.97 \text{ cm}^{-1}$ , 振动模式为  $\text{Cl}$  原子和  $\text{Al}_6$  原子做上下伸缩振动;  $\text{Al}_6\text{Cl}$  团簇的拉曼活性在  $f=118.42\sim 282.92 \text{ cm}^{-1}$  频率范围内较强, 较容易被观测; 在  $f=282.92 \text{ cm}^{-1}$  时,  $\text{Al}_6, \text{Al}_2, \text{Al}_3$  原子做呼吸振动, 拉曼活性最高。

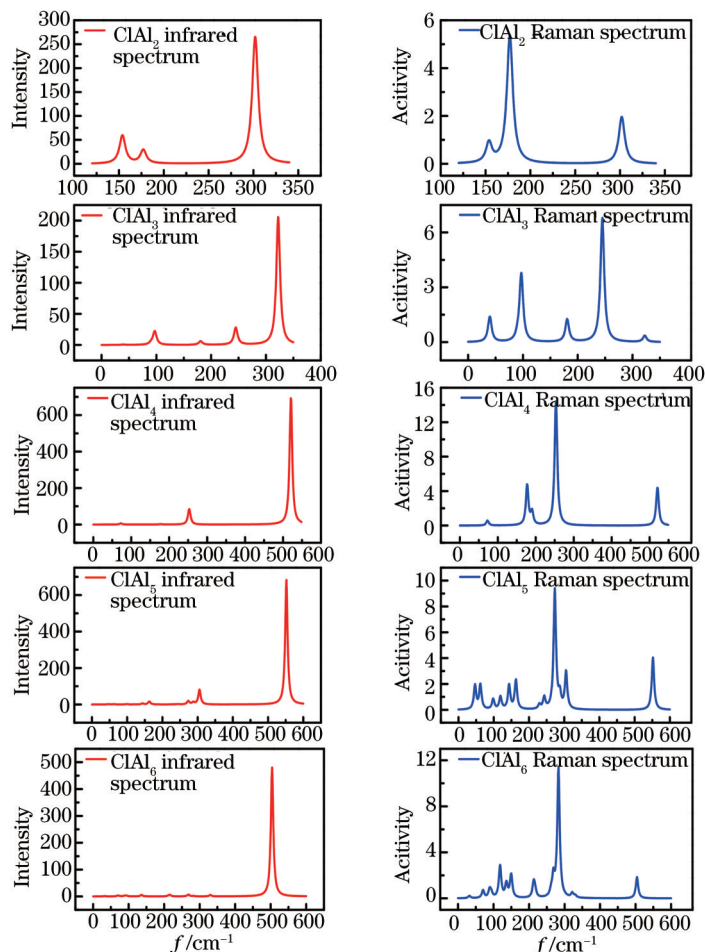


图3  $\text{Al}_n\text{Cl}(n=2\sim 6)$  团簇的红外及拉曼光谱

Fig.3 Infrared and Raman spectra of  $\text{Al}_n\text{Cl}(n=2\sim 6)$  clusters

如图4所示, 当  $f=528.01 \text{ cm}^{-1}$  时,  $\text{Al}_7\text{Cl}$  团簇出现红外光谱最强峰, 振动模式为  $\text{Cl}$  与  $\text{Al}_2$  原子做上下伸缩振动; 在  $f=157.26\sim 346.42 \text{ cm}^{-1}$  频率范围内拉曼活性较高, 能够观测到4个较为明显的振动峰, 分别为: 当  $f=346.42 \text{ cm}^{-1}$  时, 拉曼活性最高, 振动模式为所有原子做呼吸振动; 当  $f=278.17, 236.78, 157.26 \text{ cm}^{-1}$  时, 出现较强的拉曼振动峰, 对应的振动模式分别为  $\text{Al}_1, \text{Al}_4, \text{Al}_7$  原子之间摇摆振动, 呼吸振动和伸缩振动。

$\text{Al}_8\text{Cl}$  团簇红外谱在  $f=536.69 \text{ cm}^{-1}$  出现的最强峰的振动模式和  $\text{Al}_7\text{Cl}$  团簇类似, 均为  $\text{Cl}$  原子和  $\text{Al}_6$  原子做上下伸缩振动; 而在  $f=39.31\sim 355.49 \text{ cm}^{-1}$  频率范围内,  $\text{Al}_6, \text{Al}_4\text{-Al}_2$  原子之间做呼吸振动和伸缩振动, 拉曼活性峰值较高, 当  $f=262.70 \text{ cm}^{-1}$  时, 对应的  $\text{Al}_2, \text{Al}_3, \text{Al}_4, \text{Al}_5$  组成四边行做摇摆振动, 拉曼活性最高; 当  $f=355.49 \text{ cm}^{-1}$  时, 拉曼活性表现出次强峰, 振动模式为底端所有  $\text{Al}$  原子做呼吸振动。

$\text{Al}_9\text{Cl}$  团簇的红外光谱如图4所示, 在  $f=543.01 \text{ cm}^{-1}$  时,  $\text{Cl}$  与  $\text{Al}_1$  原子做上下伸缩振动, 出现最强的红外吸收峰; 拉曼光谱图中, 在  $f=60.04\sim 356.98 \text{ cm}^{-1}$  的频率范围内, 出现连续的较强峰; 当  $f=290.91 \text{ cm}^{-1}$  时, 以  $\text{Al}_4, \text{Al}_6, \text{Al}_9$  为所在位置为中心, 所有原子做呼吸振动, 此时对应拉曼活性最高。

$\text{Al}_{10}\text{Cl}$  和  $\text{Al}_{11}\text{Cl}$  团簇的红外光谱可观测到明显的吸收振动峰, 所对应的振动频率为  $f=550 \text{ cm}^{-1}$  左右, 其振动模式为顶端戴帽的  $\text{Cl}$  原子与  $\text{Al}$  原子上下伸缩振动;  $\text{Al}_{10}\text{Cl}$  和  $\text{Al}_{11}\text{Cl}$  团簇的拉曼光谱区别较大,  $\text{Al}_{10}\text{Cl}$  团簇的拉曼活性在  $f=69.73\sim 300.25 \text{ cm}^{-1}$  之间表现较好, 频率为  $f=300.25 \text{ cm}^{-1}$  时,  $\text{Al}_6\text{-Al}_9$  作伸缩振动, 其他原子呼吸

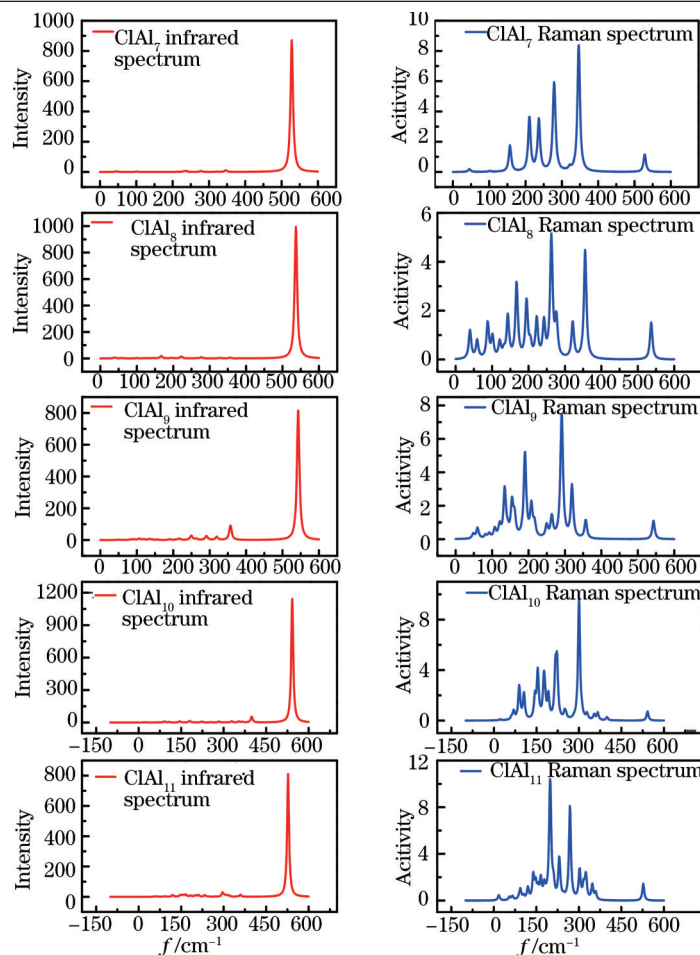


图 4  $Al_nCl(n=7\sim 11)$  团簇的红外及拉曼光谱

Fig.4 Infrared and Raman spectra of  $Al_nCl(n=7\sim 11)$  clusters

振动,拉曼活性最高;在其他拉曼活性出现的较高振动峰时, $Al_4$ ,  $Al_7$ ,  $Al_8$ 原子和  $Cl_1$ 原子之间作摇摆振动或呼吸振动。 $Al_{11}Cl$ 团簇在  $f=147.69\sim 347.47\text{ cm}^{-1}$ 之间的拉曼活性较高,其中在  $f=198.28\text{ cm}^{-1}$ 时,  $Al_5$ 和其他原子之间作呼吸振动;在  $f=527.31\text{ cm}^{-1}$ 时,对应相同模式的  $Al_1$ - $Al_3$ 伸缩振动,但是红外强度和拉曼活性却大不相同。

$Al_nCl(n=12\sim 14)$ 团簇的红外及拉曼光谱如图 5 所示,  $Al_{12}Cl$ ,  $Al_{13}Cl$ 和  $Al_{14}Cl$ 在  $f=500\text{ cm}^{-1}$ 左右时,红外光谱出

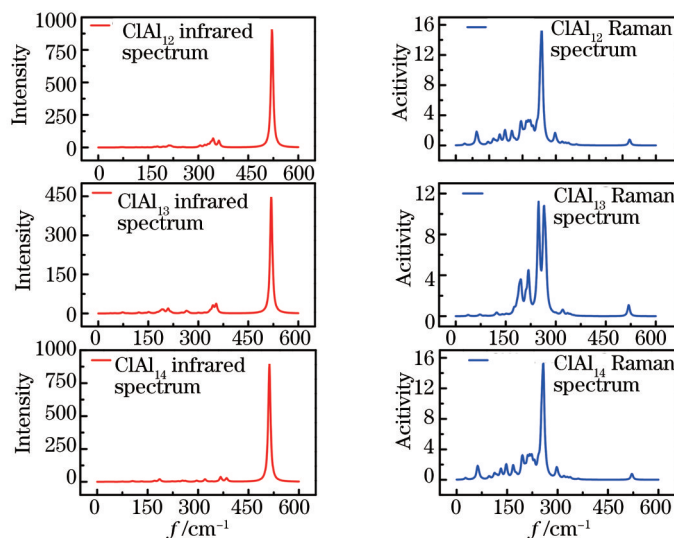


图 5  $Al_nCl(n=12\sim 14)$  团簇的红外及拉曼光谱

Fig.5 Infrared and Raman spectra of  $Al_nCl(n=12\sim 14)$  clusters

现明显的振动峰,该处的振动模式为Cl-Al原子做上下伸缩振动;观察其拉曼光谱可以发现在一定的频率段范围之间出现多个拉曼峰。对于 $\text{Al}_2\text{Cl}$ ,当 $f=258.01\text{ cm}^{-1}$ 时,拉曼活性最大,而在 $f=62.24\sim 301.14\text{ cm}^{-1}$ 之间出现连续拉曼峰,表明在此频段内团簇的拉曼活性较强。 $\text{Al}_3\text{Cl}$ 拉曼活性也在同频率段表现较好, $f=248.14\text{ cm}^{-1}$ 时,以中间的Al原子为中心,其他原子绕其作呼吸振动;在其他连续弱峰处,振动模式为摇摆振动。对于 $\text{Al}_4\text{Cl}$ 的拉曼谱图,在频率为 $240.84\text{ cm}^{-1}$ 和 $262.56\text{ cm}^{-1}$ 时出现两个较强峰,其中 $f=262.56\text{ cm}^{-1}$ 时,振动峰最强,其振动模式为以Al为中心,所有原子做呼吸振动。

由以上分析可知, $\text{Al}_n\text{Cl}(n=2\sim 14)$ 的红外强振动峰只有一个,其他弱峰强度与之相差较大,且最高吸收峰所对应的频率都处在高频段(约为 $323.35\sim 543.05\text{ cm}^{-1}$ ),对应振动方式为Cl-Al原子做伸缩振动;对于拉曼活性, $\text{Al}_n\text{Cl}$ 团簇在 $n=2\sim 4$ 时,其拉曼谱图对应振动峰是单峰,拉曼活性较高,在 $n\geq 5$ 时,在中频段(约为 $153.81\sim 300.25\text{ cm}^{-1}$ )内拉曼谱图出现较多的连续振动峰,对应的振动模式基本为原子之间做呼吸振动;其中 $\text{Al}_7\text{Cl}$ 团簇的拉曼活性出现几个较大的振动峰,其原因可能是 $\text{Al}_7\text{Cl}$ 是幻数团簇。

## 4 结 论

运用CALYPSO结构预测方法与DFT,研究了 $\text{Al}_n\text{Cl}(n=2\sim 14)$ 团簇的结构生长方式、稳定性与光谱性质,结果表明:

1)  $\text{Al}_n\text{Cl}(n=2\sim 14)$ 团簇的基态结构随着团簇尺寸增大,由平面结构向Cl原子戴帽结构发展; $n\geq 5$ 后, $\text{Al}_n\text{Cl}$ 团簇基态构型可以视为在 $\text{Al}_{n-1}\text{Cl}$ 的基础上戴帽Cl原子; $n\geq 12$ , $\text{Al}_n\text{Cl}$ 团簇的基态构型呈现Cl原子戴帽Al原子形成的笼状内嵌结构;

2)  $\text{Al}_n\text{Cl}$ 团簇的二阶能量差分、解离能、能隙反应出奇数团簇比与之相邻的团簇稳定;其中 $\text{Al}_7\text{Cl}$ 具有相对较高的稳定性;

3) 红外拉曼光谱分析显示:在对应的频率为 $f=323.35\sim 543.05\text{ cm}^{-1}$ 的较高频率段内,可以明显的观测到 $\text{Al}_n\text{Cl}(n=2\sim 14)$ 团簇红外光谱有一个明显的较强振动峰,而拉曼活性光谱则仅在 $f=153.81\sim 300.25\text{ cm}^{-1}$ 的中低频段内活性较高。

## 参 考 文 献

- 1 Sun W M, Li Y, Wu D, *et al.*. Evolution of the structural and electronic properties of beryllium-doped aluminum clusters: Comparison with neutral and cationic aluminum clusters[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(47): 16467-16475.
- 2 Ju M, Lv J, Kuang X Y, *et al.*. Systematic theoretical investigation of geometries, stabilities and magnetic properties of iron oxide clusters  $(\text{FeO})_n^\mu$  ( $n=1-8, \mu=0, \pm 1$ ): Insights and perspectives[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(9): 6560-6570.
- 3 Deshpande M D, Kanhere D G, Vasiliev I, *et al.*. Ab initio absorption spectra of  $\text{Al}_n(n=2\sim 13)$  clusters[J]. *Phys Rev B*, 2003, 68(3): 035428.
- 4 Sun J, Lu W C, Wang H, *et al.*. Theoretical study of  $\text{Al}_n$  and  $\text{Al}_n\text{O}(n=2\sim 10)$  Clusters[J]. *J Phys Chem A*, 2006, 110(8): 2729-2738.
- 5 Bai Q G, Song B, Hou J, *et al.*. First principles study of structural and electronic properties of  $\text{Al}_n\text{N}(n=1\sim 19)$  clusters[J]. *Phys Lett A*, 2008, 372(25): 4545 - 4552.
- 6 Zope R R, Blundell S A, Guet C, *et al.*. Density-functional study of electronic structure and related properties of aluminum-doped sodium clusters[J]. *Phys Lett A*, 2001, 63(4): 43202.
- 7 Majumder C, Das G P, Kulshrestha S K, *et al.*. Ground state geometries and energetics of  $\text{Al}_n\text{Li}(n=1\sim 13)$  clusters using ab initio density-based molecular dynamics[J]. *Chem Phys Lett*, 1996, 261(4): 515-520.
- 8 Jr D R L. High-temperature microwave spectroscopy:  $\text{AlF}$  and  $\text{AlCl}$ [J]. *J Chem Phys*, 1965, 42: 1013-1018.
- 9 Marchal R, Manca G, Kahlal S, *et al.*. Structures and stabilities of small, ligated  $\text{Al}_n\text{L}_m^{0/2-}$  and  $\text{Al}_n\text{L}_{m+2}$  clusters (L=H, Cl) - A theoretical study[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2012, 2012(30): 4856-4866.
- 10 Zhang Shuai, Zhang Yingying, Zhang Ping, *et al.*. Theoretical study of the structural properties of  $\text{Ca}_2\text{Si}_n(n=1\sim 9)$  clusters[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(11): 1116003.  
张 帅, 张颖颖, 张丽萍, 等.  $\text{Ca}_2\text{Si}_n(n=1\sim 9)$ 团簇结构、稳定性与光谱性质的理论研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(11): 1116003.
- 11 Ma Deming, Shi Wei, Li Enling, *et al.*. Structure and photoelectron energy spectrum of  $\text{Ga}_2\text{As}_n$  on clusters[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(4): 1032-1038.  
马德明, 施 卫, 李恩玲, 等.  $\text{Ga}_2\text{As}_n$ 离子团簇结构及其光电子能谱研究[J]. *光学学报*, 2009, 29(4): 1032-1038.

- 12 Zhang Shuai, Liu Xuyan, Wang Zhuo, *et al.*. Density-functional theory study of the structural, stability and spectrum properties for  $Mg_2Si_n$  ( $n=1\sim 9$ ) clusters[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(3): 0316002.  
张 帅, 刘旭焱, 王 卓, 等.  $Mg_2Si_n$  ( $n=1\sim 9$ )团簇结构、稳定性与光谱性质的密度泛函理论研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(3): 0316002.
- 13 Paranthaman S, Hong K, Kim J, *et al.*. Density functional theory assessment of molecular structures and energies of neutral and anionic  $Al_n$  ( $n=2\sim 10$ ) clusters[J]. *J Phys Chem A*, 2013, 117(38): 9293–9303.
- 14 Lv J, Wang Y C, Zhu L, *et al.*. A particle-swarm structure prediction on clusters[J]. *J Chem Phys*, 2012, 137(8): 084104.
- 15 Wang Y C, Miao M S, Lv J, *et al.*. An effective structure prediction method for layered materials based on 2D particle swarm optimization algorithm[J]. *J Chem Phys*, 2012, 137(22): 224108.
- 16 Lv J, Wang Y C, Zhu L, *et al.*. Predicted novel high-pressure phases of lithium[J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 106(1): 015503.
- 17 Frisch M J, Clemente F R, Trucks G W, *et al.*. Gaussian 09 Rev C.01[CP]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 2009.
- 18 Fu Z, Lemire G W, Bishea G A, *et al.*. Spectroscopy and electronic structure of jet-cooled  $Al_2$ [J]. *J Chem Phys*, 1990, 93(12): 8420–8441.
- 19 Boys S F, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors[J]. *Mol Phys*, 1970, 19(4): 553–566.
- 20 Shao P, Kuang X Y, Ding L P, *et al.*. Probing the structural and electronic properties of small aluminum deuteride clusters[J]. *J Mol Graph Model*, 2014, 53: 168–178.
- 21 Zhang Xiurong, Wu Liqing, Rao Qian. Theoretical study of electronic structure and optical properties of  $(Os_nN)^{0\pm}$  ( $n=1\sim 6$ ) clusters[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(8): 083601.  
张秀荣, 吴礼清, 饶 倩.  $(Os_nN)^{0\pm}$  ( $n=1\sim 6$ )团簇电子结构与光谱性质的理论研究[J]. *物理学报*, 2011, 60(8): 083601.
- 22 Zhang Xiurong, Li Yang, Yi Lin, *et al.*. Theoretical study on polarities and spectrum properties of  $W_nNi_m$  ( $n+m=8$ ) clusters[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(2): 023601.  
张秀荣, 李 杨, 尹 琳, 等.  $W_nNi_m$  ( $n+m=8$ )团簇的极性和光谱性质的理论研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(2): 023601.

栏目编辑: 张浩佳