

文章编号:1004-4213(2011)02-0321-6

AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 团簇结构和红外振动光谱研究*

李莉莎¹, 刘甫^{1,2}, 孙久雨^{1,2}, 何金龙^{1,2}, 张冯望东^{1,2}, 王俊斐², 姜振益²

(1 西北大学 物理学系, 西安 710069)

(2 西北大学 现代物理研究所, 西安 710069)

摘 要:用密度泛函理论的 B3LYP 方法在 6-311G(d) 水平上对 AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 团簇几何结构、稳定性、电子结构和成键特性进行了系统理论研究, 得到了 AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 团簇的最稳定结构. 结果表明, 硼原子间容易聚集, 铝原子处于整个硼原子集团的外围. 与相应中性 AlB_n 团簇相比, Al-B 键作用变弱, 使正价团簇 ($n=6$ 和 10 除外) 结构变化较大; 对 AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 和相应中性团簇能隙的计算分析表明, AlB_n^+ 团簇的稳定性有所增强, 其中 AlB_3^+ 、 AlB_5^+ 和 AlB_8^+ 团簇尤为显著; 通过对最稳定构型红外振动光谱的研究分析表明, 硼原子间对称或非对称振动、铝原子不动的振动模式更容易出现较强谱峰, 即硼原子间更容易成键.

关键词: AlB_n^+ 团簇; 密度泛函理论; 结构与稳定性; 红外振动光谱

中图分类号: O641.1

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114002.0321

0 引言

团簇集成材料制造依赖于寻找到恰当的团簇作为结构单元, 这种团簇应具有较强的化学稳定性且与同种材料团簇之间相互作用较弱. 由于悬挂键的普遍存在, 使得纯硼团簇在化学上呈现活性, 不适宜作为团簇自组材料的构建单元. 这种状况激发人们去想办法稳定硼团簇, 而最有成效的一个办法就是在硼团簇中掺入一个金属原子^[1], 由于许多含铝化合物都有非常优良的化学物理性质^[2-7], 于是想到将铝原子掺入硼团簇中^[8], 这也就要求我们对硼化铝团簇分子的物理和化学性质作深入研究. 团簇的一些物理性质如能级结构、光学性质、磁学性质, 以及热力学性质都呈现从原子特性向块体材料特性转变的趋势^[9].

对于硼团簇, 研究工作主要集中在硼的非金属及金属混合团簇方面, 如: 纯硼团簇^[10-11]、硼化氮^[12-13]、硼化碳^[14]、硼化氢^[15]、硼化锌^[16]、硼化镍团簇^[17]等等. 从这些报道中可以看出 B 原子总是趋向于独自形成扁平锥体空间网络状结构, 这一特征很大程度上决定了整个团簇的稳定性. Feng 等人在密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 基础上运用局域密度近似方法计算了 AlB_n ($n=2\sim$

10)^[8] 团簇结构.

经查阅, 目前还没有关于 AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 团簇性质理论计算研究的报道. 为了弄清 AlB_n ($n=2\sim 10$) 团簇在失去一个电子后稳定结构的变化规律, 本文在充分考虑自旋多重度基础之上, 利用密度泛函理论对 AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 团簇的几何结构和电子结构以及红外振动光谱进行探讨, 这对进一步理解 Al-B 二元混合团簇的性质以及合成新的功能材料都有一定意义.

1 计算方法

采用密度泛函理论进行研究, 所有计算都用高斯量子化学计算软件 (Gaussian03). 程序中通过自洽迭代法求解 Kohn-Sham 方程, 优化过程分为三步. 第一步采用 B3LYP/6-31G(d) 方法和基组对所有可能结构进行初次计算. 团簇每个稳定构型对应着势能面上一个局域最小. 计算得到的每一个局域最小都要通过计算它的振动频率来检验其稳定性. 有虚频的构型可以沿最低振动频率的振动方向调整原子坐标, 直到找到局域最小, 最终通过振动频率验证计算构型的稳定性. 第二步是将第一步计算所得能量较低的结构进行点群调整. 第三步是将第二步

基金项目: 西北大学物理学系基金和西北大学研究生自主创新项目 (No. 09YSY06)、省部共建光电技术与功能材料国家重点实验室培育基地和国家级光电技术与功能材料及应用国际科技合作基地项目资助

第一作者: 李莉莎 (1965-), 讲师, 硕士, 主要研究方向为凝聚态计算. Email: lilishaa@nwn.edu.cn

通讯作者: 姜振益 (1965-), 教授, 博导, 主要研究方向为凝聚态计算. Email: jiangzy@nwn.edu.cn

收稿日期: 2010-06-01; **修回日期:** 2010-12-11

优化所得能量较低的结果用更精确的基组 B3LYP/6-311G(d) 进行进一步优化和频率计算, 最终确定 AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 团簇的基态结构.

2 结果与讨论

2.1 几何结构分析

通过对 AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 不同几何结构的计算比较得出其基态结构和亚稳态结构, 如图 1 所示. 为进一步研究, 用同样的方法计算并得出 AlB_n ($n=$

$2\sim 10$) 的基态结构, 用以比较说明其失去电子后的变化规律. 在图 1 中, 实心黑圈表示铝原子, 空心黑圈表示硼原子. 硼-铝和硼-硼原子间距离在小于 0.250 00 nm 范围时就用实线连接起来. 文中叙述的 Al-B 键指的是结构中所有 Al-B 键中最短键, 幕利肯布居数为最大值, 同时 B-B 键指的是结构中所有 B-B 键中最短键, 幕利肯布居数为最大值, 如表 1.

表 1 AlB_n^+ 和 AlB_n ($n=2\sim 10$) 团簇基态结构的几何参量

Table 1 Optimized geometric parameters for ground-state structures of AlB_n^+ and AlB_n ($n=2\sim 10$) clusters

Cluster	$R_{\text{Al-B}}$	BO	$R_{\text{B-B}}$	BO	Cluster	$R_{\text{Al-B}}$	BO	$R_{\text{B-B}}$	BO
AlB_2^+	2.069 8	0.629 0	1.552 2	1.313 3	AlB_2	2.024 5	0.276 5	1.553 0	0.550 0
AlB_3^+	2.171 3	0.469 7	1.529 5	1.565 0	AlB_3	2.185 5	0.452 5	1.514 7	1.712 4
AlB_4^+	2.263 6	0.373 0	1.548 6	1.401 6	AlB_4	2.072 0	0.720 2	1.534 0	1.364 3
AlB_5^+	2.081 5	0.433 2	1.540 6	1.298 0	AlB_5	2.205 8	0.498 5	1.541 9	1.387 4
AlB_6^+	2.088 4	0.758 5	1.581 3	1.212 5	AlB_6	2.072 5	0.754 0	1.561 3	1.249 2
AlB_7^+	2.172 5	0.411 2	1.564 9	1.168 9	AlB_7	1.720 9	0.274 4	1.575 3	1.233 8
AlB_8^+	2.423 4	0.158 5	1.554 1	1.257 0	AlB_8	1.831 4	0.210 1	1.542 8	1.331 7
AlB_9^+	2.017 3	0.410 0	1.546 3	1.224 2	AlB_9	2.252 6	0.275 7	1.541 6	1.457 6
AlB_{10}^+	2.402 1	0.186 2	1.600 5	1.161 1	AlB_{10}	2.038 7	0.406 9	1.515 5	1.328 4

AlB_2^+ : 基态结构 a(+) 为铝在最外面的 $C_{\infty v}$ ($^5\Sigma$) 线性结构, Al-B 键长为 0.217 13 nm, 幕利肯布居数为 0.9020, B-B 键长为 0.152 95 nm, 幕利肯布居数为 1.750 2, 说明 Al-B 键相对于 B-B 键相互作用较弱, 强度相当于范德华力. 中性最稳定的 C_{2v} (2A_1) 平面三角形结构 2a 失去一个电子后, Al-B 键增加了 2.23%, 铝原子和最邻近铝原子间最高占据轨道 (Highest Occupied Molecule Orbital, HOMO) 是反键轨道, 说明硼铝原子间的作用力减小, 两者间的键长增加, 从而使 2a 结构中一个 Al-B 键断裂, 形成 2a(+) 结构. 另外由能隙 (Highest Occupied Molecular Orbital-Lowest Unoccupied Molecular Orbital, HOMO-LUMO) 可以看出, 线性结构 2a(+) 比平面结构 2b(+) 的能隙大, 说明其更加稳定.

AlB_3^+ : 和中性的 AlB_3 团簇相比, 正价基态结构 3a(+) 与中性基态结构 3a 相比没有太大的变化, 即铝原子和由三个硼原子组成的三角形在顶点相连, 点群和电子态分别为 C_{2v} 和 2A_1 , Al-B 键长为 0.226 36 nm, 幕利肯布居数为 0.469 7, B-B 键长为 0.154 86 nm, 幕利肯布居数为 1.565 0, 说明 B-B 键强化学键较强, 可知硼原子间更容易成键, 这解释了基态结构中铝原子处于硼团簇外围的原因, 同时也验证了 AlB_2^+ 的成键规律. 3a(+) 结构相对 3a 结构 (C_{2v}) 的 HOMO-LUMO 能隙变大, 这符合当去除一个电子后, 团簇更难电离的基本规律. 对于铝原子和三个硼原子均成键的 C_{3v} 立体结构 3b(+) 和与两

个硼原子成键的 C_{2v} 平面结构 3c(+), 其结合能分别比 3a(+) 低出 0.276 5 eV 和 0.652 3 eV, 说明 3a(+) 结构更稳定, 同时可以看出, 硼团簇容易聚集, 再与铝原子结合成混合团簇.

AlB_4^+ : 4a(+) 结构相当于给 3a(+) 结构中硼原子集团多加一个硼从而形成四边形. 这个 C_{2v} (1A_1) 结构的 B 原子间仍有较强的化学作用, 这也与已经得到的“B 集团对团簇稳定性的影响较大”结论相一致. 中性的基态 4a 结构失去一个电子后, 铝原子和最近邻的硼原子间最高占据轨道 (HOMO) 是反键轨道, 使两者的距离增大, 从而使其中一个 Al-B 键断裂, 形成 4a(+) 结构. 值得注意的是, 4a(+) 与 4a 相比, 其 HOMO-LUMO 能隙变小. 而对于 4b(+) 结构, 硼铝原子组成一个扭曲的 C_s 五边形, 其中 B-B 间有连键, 和 4a 结构相似, 但 B-B、Al-B 键长都稍微变短, 使其更加紧凑. 因此, 得失电荷对 AlB_4 的能量排序和几何构型都有影响. 对于 4c(+) 结构, 趋向于 Al-B 易成键, 和所得规律不符, 因此其能量较高.

AlB_5^+ : C_s ($^2A'$) 基态结构 5a(+), 硼原子组成一个扭曲的五边形, 铝原子和其中一个硼连键, Al-B 键长为 0.208 15 nm, 幕利肯布居数为 0.433 2, B-B 键长为 0.154 06 nm, 幕利肯布居数为 1.298 0, 说明 Al-B 键比 B-B 键弱. 对应于前面所述的“硼原子集团对最稳定结构的影响较大”的结论, 由于硼铝间相互作用弱, 使整个结构更依赖硼原子集团, 从而达到第一电离态的相对最稳定构型, 5a(+) 结构并不是

预测的 C_{2v} 的高对称性,其原因是由于 John Teller 效应^[17],降低结构对称性使得简并能级分裂从而降低总能量.可以初步得出的结论是:失去电子对 AlB_5 团簇的几何结构影响不是很大,因此对结构的稳定性也没有太大改变.虽然整体结构有微小变化,但和相应中性结构的成键规律相似,即 B-B 间更容易成键,使硼铝团簇中硼原子相对更容易聚集.

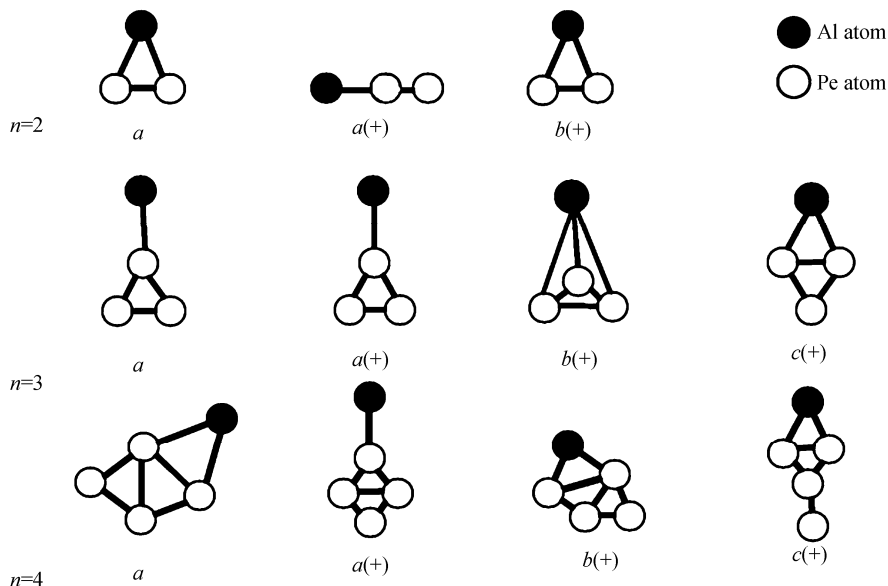
AlB_6^+ : $\text{Cs}(^1\text{A}')$ 基态结构 $6a(+)$ 为硼铝原子组成的一个七边形,其 Al-B 键键长为 0.208 84 nm, 幕利肯布居数为 0.758 5, B-B 键长为 0.158 13 nm, 幕利肯布居数为 1.212 5, 说明 B-B 键更强,这和前面讨论的成键规律相同.和中性 $\text{Cs}(^2\text{A})$ 基态结构 $6a$ 相比,键长变化幅度不太明显,都接近 0.002 0 nm. 因此这一结构保持原来的几何构型. $6b(+)$ 次稳定结构为硼铝原子形成 C_{5v} 的五角锥体,铝原子在其中一顶点处,结合能比 $6a$ 低出 0.236 6 eV, $6c(+)$ Cs 平面结构相当于铝原子在硼原子形成的六圆环外围,结合能比 $6a$ 低出 0.553 0 eV. 可以看出,平面结构和立体结构结合能均低于准平面结构能量,可以解释为当硼原子增加时,团簇稳定几何结构从平面向立体的过渡过程.另外这三种较稳定结构有一个共同的特点,就是硼原子间容易聚集,铝原子在整个硼原子集团的外围.

AlB_7^+ : $\text{Cs}(^2\text{A}')$ 基态结构 $7a(+)$ 为铝原子加在硼原子组成六角锥的一个顶点外.和中性 $C_{6v}(^3\text{A})$ 基态结构 $7a$ 比较,对称性降低,失去一个电子后, Al-B 键长由 0.172 09 nm 变为正价 0.217 25 nm,而两者之间最高占据轨道(HOMO)是反键轨道,所以使键长增加,从而使 $7a$ 中一些 Al-B 键断裂,形成 $7a(+)$ 结构.另外 $7a(+)$ 结构比 $7a$ 结构的 HOMO-LUMO 能隙要高,说明这样一个结构比 $7a$ 稳定.对于其他

几个相对稳定的 AlB_7^+ ,由于铝原子和硼原子成键较多,和所得规律有所偏离,因此 $7b(+)$ 、 $7c(+)$ 结构结合能均低于 $7a(+)$ 结构.从前面叙述的成键规律可以进行说明.虽然正价团簇最稳定结构的几何构型发生了变化,但其成键规律和中性团簇相同.

AlB_8^+ : $\text{Cs}(^3\text{A}_2)$ 基态结构 $8a(+)$ 是铝原子加在由 8 个硼子组成 7 圆环网状结构的外围,和中性 $\text{Cs}(^2\text{A}')$ 基态结构 $8a$ 相比, $8a(+)$ 结构更趋于立体, Al-B 幕利肯布居数由中性 0.210 1 变为正价 0.158 5,说明失去电子后 Al-B 键化学作用变弱,从而使中性基态结构中 Al-B 键断裂,使铝原子处于硼原子集团的外围,而对于 $8b(+)$ 、 $8c(+)$ 结构,是 $8a(+)$ 的变种,只是 B-B 键键长发生变化,从而使结构发生细微的变化.由前面可知,铝原子并不和更多的硼原子成键,所以两者的能量比 $8a(+)$ 高,同时也验证了前面的成键规律,增加的硼原子加到原来的硼原子集团中,形成新的集团,铝原子在硼原子集团外围.

AlB_n^+ ($n=9\sim 10$): $9a(+)$ 的构型与 $8c(+)$ 结构相似,相当中心硼和铝之间多加一个硼,这一点和中性团簇有较大差别,中性基态结构是高度对称 D_{3h} 圆环状结构,铝原子处于中心位置,受到价电子的影响,铝原子易处于硼原子集团的外围. $10a(+)$ $\text{Cs}(^1\text{A}')$ 几何形状与前面结构有较大的区别,硼原子构成两个五圆环相嵌套,铝原子在硼原子集团外围,而 $10b(+)$ 由于较低的 C_1 对称性使结合能降低,对于 $10c(+)$ 结构,相当于铝原子与硼原子均成键,和前面得出结论不符,因此结合能较低,这都说明正价硼铝团簇中硼原子易成键聚集,铝原子在整个团簇的外围,这和 Feng 等人所得中性团簇规律相似^[8].



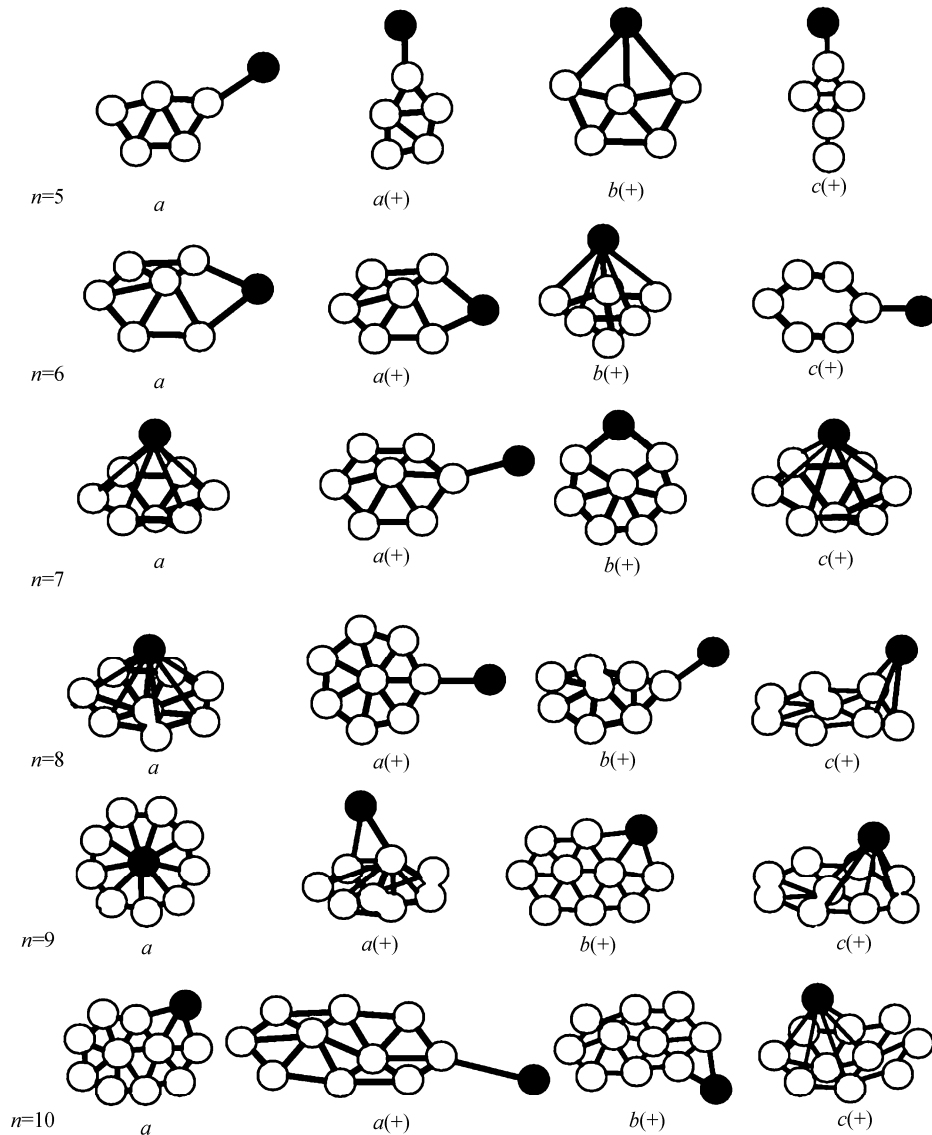


图1 基态 AlB_n ($n=2\sim 10$) 和 AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 团簇的几何结构

Fig. 1 Ground state structures of AlB_n ($n=2\sim 10$) clusters and structures of AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) clusters

由以上讨论可得,对于 AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 团簇,由相应的幕利肯布居数可知 B-B 键比 Al-B 键幕利肯布居数大,说明硼原子间的作用力更大,从而使硼原子之间易成键形成原子集团,而铝原子处于集团外围,说明硼原子对几何结构的稳定性影响较大,这和中性团簇规律相似.在 $n=3, 5, 8$ 时, AlB_n^+ 团簇 B-B 键和 Al-B 键幕利肯布居数均有一极大值,说明这几个结构比其他正价基态结构稳定.另外,中性团簇失去一个电子后总体 Al-B 键键长增加,说明失去电子后 Al-B 间化学作用变弱,从而导致一些 Al-B 键断裂,使基态结构发生变化,而变化后规律性更明显.

2.2 稳定性分析

计算了 AlB_n^+ 团簇的垂直电离能 (E_{vip}). 垂直电离能为

$$E_{\text{vip}} = E(\text{AlB}_n^+) - E(\text{AlB}_n)$$

其中 $E(\text{AlB}_n^+)$ 指的是 AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 团簇中能

量最低结构的总能量, $E(\text{AlB}_n)$ 指的是经计算得到的 AlB_n ($n=2\sim 10$) 团簇最稳定结构总能量. 图 2 给出了 AlB_n 和 AlB_n^+ 的 E_{vip} 的尺度依赖曲线. 可以看出,当 $n=3, 5, 8$ 时团簇的垂直电离势比较大,说明 AlB_3^+ 、 AlB_5^+ 和 AlB_8^+ 基态团簇不易电离,具有较弱的化学活性,即相对于其他基态团簇稳定性更强.

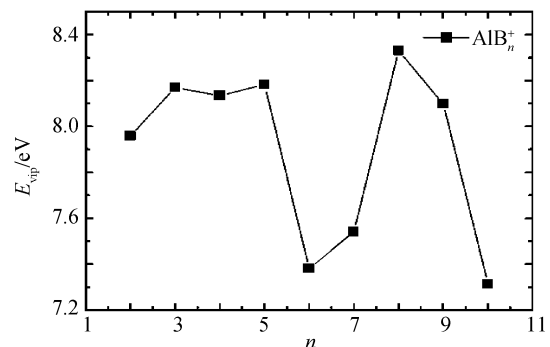


图2 AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 基态团簇的垂直电离能 E_{vip}

Fig. 2 Vertical ionization potential of AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) clusters

HOMO-LUMO 能隙大小反映了电子从 HOMO 向 LUMO 发生跃迁的能力,在一定程度上代表了团簇分子参与化学反应的能力,通过计算可知 AlB_n^+ 团簇的 HOMO-LUMO 能隙普遍要比相应中性团簇的高,表明 AlB_n^+ 团簇的稳定性比相应的中性团簇有所增强.限于篇幅,能隙数据此处从略.

表 2 AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 团簇基态结构的振动频率和红外振动谱强度

Table 2 Vibrational frequencies and infrared vibration spectra of possible ground states of AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) clusters

Cluster	Frequencies/ cm^{-1} [IR intensities ($\text{km}/\text{mol}^{-1}$)]
AlB_2^+	150.210[4.580 4], 460.086[27.068 0], 1 229.36[190.583 0]
AlB_3^+	131.292[9.661 1], 895.326[57.808 1], 1 246.970[19.322 8]
AlB_4^+	99.608[4.400 5], 613.087[23.653 2], 1 229.530[76.973 0]
AlB_5^+	99.608[4.400 5], 613.087[23.653 2], 1 229.530[76.973 0]
AlB_6^+	202.961[4.273 7], 1052.090[151.744]
AlB_7^+	250.781[17.214 3], 999.827[154.625 0], 1 230.500[57.393 1]
AlB_8^+	169.536[92.378 7], 700.677[103.616 0], 943.071[67.486 2]
AlB_9^+	290.858[17.953 3], 625.594[43.928 6], 947.543[37.573 5]
AlB_{10}^+	181.399[93.676 0], 746.307[117.366 0], 1 166.480[36.355 6]

$n=2$ 时,在 460.086 cm^{-1} 处出现谱峰,是由于 B-Al 键的伸缩振动产生的,另外在 $1 229.36 \text{ cm}^{-1}$ 处出现谱峰,且谱峰值最大,由两硼原子之间的相对振动造成. $n=3$ 时,在 131.292 cm^{-1} 处出现谱峰,在 895.326 cm^{-1} 出现最大谱峰,是由于在团簇几何中心的硼原子前后和左右摇摆造成的. $n=4$ 时,由于铝原子和硼原子集团的相对振动和硼原子间 B-B 键的伸缩振动分别导致在 250.174 cm^{-1} 和 $1 146.15 \text{ cm}^{-1}$ 处出现谱峰.在 $n=5$ 时,在 329.337 cm^{-1} 和 613.087 cm^{-1} 处由于硼原子集团之间的相互对称弯曲振动使产生谱峰,在 $1 075.23 \text{ cm}^{-1}$ 处由于硼原子集团之间非对称弯曲振动使产生最大谱峰.在 $n=6$ 时,由于对称和非对称的振动分别在 804.975 cm^{-1} 和 $1 052.091 \text{ cm}^{-1}$ 处出现极大和最大谱峰. $n=7$ 时,在 250.781 cm^{-1} 处出现谱峰,是由于整体的硼原子集团和铝原子相对运动造成的,另外在 999.827 处,成环硼原子集团中间原子的非对称扭曲使出现最大谱峰. $n=8$ 时,光谱谱峰分布规律和 $n=7$ 时相似,分别在 169.536 cm^{-1} 和 700.677 cm^{-1} 处出现极大谱峰和最大谱峰. $n=9$ 时,在 290.858 cm^{-1} 处出现谱峰,是由于七圆环中心硼原子和铝原子整体的振动产生的,在 971.071 cm^{-1} 处出现最强谱峰的原因是七圆环硼原子之间的不对称伸缩振动. $n=10$ 时,在 746.307 cm^{-1} 出现谱峰,是由于硼原子集团的对称振动造成的.综上所述,谱峰主要由以下三点产生,第一,由铝原子和硼原子集团之间整体的振动或由 B-Al 键的伸缩振动产生;第二,由硼原子集团的对称弯曲振动或硼原子集团的面内摇摆振动产生;

3 红外振动光谱分析

表 2 为 AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 团簇基态较强红外光谱强度和相应谱峰频率,中括号内是红外谱线强度,最小振动频率反映了所得结构是否有虚频,从表 2 中可知所有谐振频率均为正值,表明各个结构均为势能面上的极小点,相应的结构处于能量局域最低态.

第三,由硼原子集团的非对称弯曲振动产生.振动强度取极大值对应的频率可以反映较强吸收峰的位置.随着原子数的增多,B-B 键的伸缩振动更容易出现最强谱峰,所以 B-B 键更容易成键,说明了正价硼铝团簇中硼原子易成环聚集.

4 结论

利用密度泛函理论对 AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 团簇的几何结构、稳定性、电子和成键特性进行了系统研究.与中性 AlB_n 团簇相比,对于 $n=2\sim 10$ (除 $n=6$ 和 10 之外) 小团簇结构变化较大,HOMO-LUMO 能隙普遍增大,说明失去电子使 AlB_n 团簇几何结构的相对稳定性增强,对 AlB_n^+ 团簇的几何结构影响相对较小,而对电子结构影响较大.相对稳定性研究表明,对于小的硼铝混合团簇,中性 AlB_n 团簇在硼原子数为 $n=3,5,9$ 是幻数团簇,而带电的团簇中 AlB_n^+ ($n=3,5,8$) 相对更稳定.对正价团簇最稳定几何结构的分析可知,硼原子间相互作用更强,从而使硼原子易成键聚集,铝原子在整个硼原子集团的外围,同中性团簇相比,其 Al-B 键总体变长,幕利肯布居数变小,使 Al-B 间化学作用变弱.此外,经对稳定结构的红外振动光谱分析,硼原子集团的对称弯曲振动、硼原子集团的面内摇摆振动及硼原子集团的非对称弯曲振动的模式下易出现较强光谱谱峰,而硼原子之间对称或非对称振动峰值普遍高于硼原子整体相对于铝原子的振动峰值,也说明了硼原子间更容易成键.

致谢:感谢西北大学现代物理研究所文振翼教授课题组在计算机软件使用方面所提供的帮助。

参考文献

- [1] SUN Qing, GONG Xin-gao, ZHANG Qing-qi, WANG Guang-hou, The first-principle study on the structures and magnetic properties of Fe-B clusters[J]. *Chin Phys Soc*, 1996, **45**(7): 1147-1151.
孙强, 龚新高, 郑庆祺, 王广厚. Fe-B 团簇的结构与磁性的第一性原理研究. 物理学报, 1996, **45**(7): 1147-1151.
- [2] PENG Dong-sheng, FENG yu-chun, LIU Wen, *et al.* Effects of surface treatment for sapphire on GaN optical properties[J]. *Acta photonica Sinica*, 2008, **37**(6): 1161-1164.
彭东生, 冯玉春, 刘文, 等. 蓝宝石表面处理对氮化镓光学性质的影响[J]. 光子学报, 2008, **37**(6): 1161-1164.
- [3] KANDALAM A K, BLANCO M A, PANDEY R. Theoretical study of structure and vibrational properties of Al_3N_3 , Ga_3N_3 and In_3N_3 [J]. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(26): 6080-6084.
- [4] KANDALAM A K, BLANCO M A, PANDEY R. Theoretical study of structure and vibrational properties of Al_nN_n , Ga_nN_n and In_nN_n ($n=4\sim 6$) clusters[J]. *J Phys Chem B*, 2002, **106**(8): 1945-1953.
- [5] WANG B L, ZHAO J J, SHI D, *et al.* Density-functional study of structural and electronic properties of Al_nN ($n=2-12$) clusters[J]. *Phys Rev A*, 2005, **72**(3): 023204-023208.
- [6] TIAN Yang, JING Qun, WANG Yuan-xu, Structure, stability and magnetism of Sc_nAl ($n=1-8, 12$) clusters: Density Functional theory investigations[J]. *Phys Rev A*. 2008, **77**(1): 235-243.
- [7] FAN Long, HAO Yue, FENG Qian, *et al.* The relation of yellow band luminescence of undoped GaN epitaxial grown on AlN/6H-SiC(001) substrate with thin film defects [J]. *Acta photonica Sinica*, 2003, **32**(8): 977-980.
范隆, 郝跃, 冯倩, 等. SiC/SAIN 上外延 GaN 薄膜的黄带发光与晶体缺陷的关系[J]. 光子学报, 2003, **32**(8): 977-980.
- [8] FENG Xiao-juan, LUO You-hua. Structure and stability of Al-Doped boron clusters by the density-Functional theory[J]. *J Phys Chem A*, 2007, **111**(5): 2420-2425.
- [9] LI En-Ling, ZHU Hong, LI Li-Sha, *et al.* Structures and Photoelectron Energy Spectroscopy about Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) Clusters[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(3): 470-476.
李恩玲, 朱红, 李莉莎, 等. Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) 团簇几何结构及光电电子能谱的研究[J]. 光子学报, 2010, **39**(3): 470-476.
- [10] TIAN Fu-yang, WANG Yuan-xu. The competition of double-, four-, and three-ring tubular B_{3n} ($n=8-32$) nanoclusters[J]. *J Phys Chem A*, 2006, **23**(23): 145-147.
- [11] ABDURAHMAN A, SHUKLA A, SEIFERT G. Ab initio many-body calculations of static dipole polarizabilities of linear carbon chains and chainlike boron clusters[J]. *Phys Rev B*, 2002, **66**(15): 155423-155429.
- [12] GUERINI S, PIQUINI P. Systematic study of small BN cluster[J]. *Eur Phys J D*, 2001, **16**(23): 17-20.
- [13] SLANINA Z, MARTIN J M L, FRANCOIS J P, *et al.* The structure, energetics and harmonic vibrations of B_3N [J]. *Chem Phys Lett*, 1993, **201**(23): 54-58.
- [14] WANG Ruo-xi, ZHANG Dong-ju, ZHU Rong-xiu, *et al.* Density functional theory study of B_nC ($n=1\sim 7$) clusters [J]. *J Mol Struct: THEOCHEM*, 2007, **81**(7): 119-123.
- [15] MUSTAFA B, CEM O, ZIYA B. G. An investigation of hydrogen bonded neutral B_4H_n ($n=1\sim 11$) and anionic $B_4H_n^-$ clusters: Density functional study[J]. *J Mol Struct: THEOCHEM*, 2007, **80**(5): 91-100.
- [16] YAO Jian-guo, WANG Xian-Wei, WANG Yuan-xu. A theoretical study on structure and electronic properties of Zr-doped B clusters: ZrB_n ($n=1-12$) [J]. *J Phys Chem B*, 2008, **35**(1): 1-6.
- [17] LEI Xue-ling, ZHU Heng-jiang, GE Gui-xian, *et al.* Structures and magnetism of B_nNi ($n=6-12$) clusters from density-functional theory [J]. *Chin Phys Soc*, 2008, **57**(9): 5492-5499.
雷雪玲, 祝恒江, 葛桂贤, 等. 密度泛函理论研究 B_nNi ($n=6-12$) 团簇的结构和磁性 [J]. 物理学报, 2008, **57**(9): 5492-5499.

Theoretical Study of Structure and Infrared Vibration Spectra about AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) clusters

LI Li-sha¹, LIU Fu^{1,2}, SUN Jiu-yu^{1,2}, HE Jin-long^{1,2}, ZHANG Feng-wangdong^{1,2},
WANG Jun-fei², JIANG Zhen-yi²

(1. Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, P. R. China)

(2. Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an 710069, P. R. China)

Abstract: The geometrical structures, relative stabilities, electronic structures and bonding properties of AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) clusters have been investigated by using the density functional theory at the level B3LYP/6-311G(d). With the most stable structures obtained, it shows that the boron atoms are more likely to get together, remaining the Al atom lying around the boron-atom group. Compared to the neutral clusters, the effect of Al-B bonds becomes weaker, which leading to a relative bigger change of geometry to neutral clusters when $n=2\sim 4$ and $n=7\sim 10$. Via calculating the energy gap for both positive charged and neutral clusters, we found that the stability of AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) clusters enhances, especially for AlB_3^+ , AlB_5^+ and AlB_8^+ clusters. Infrared vibration spectra of the most stable structures are also investigated. The vibration mode with symmetrical or no-symmetrical vibration between B atoms and fixed Al atom are easier to perform a more intense spectral peak. This result indicates that the B atoms should be preferential to bond.

Key words: Clusters of AlB_n^+ ($n=2\sim 10$); Density Functional Theory (DFT); Structures and stability; Infrared vibration spectra