

doi:10.3788/gzxb20134206.0692

硼化铝团簇 Al-B_n ($n=2\sim 9$) 的密度泛函理论研究

张炜¹, 陈文周², 张小东², 姜振益²

(1 西安邮电大学 理学院, 西安 710121)

(2 西北大学 现代物理研究所, 西安 710069)

摘 要: 基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT), 对中性硼化铝团簇 AlB_n ($n=2\sim 9$) 的几何结构、稳定性以及红外振动光谱进行了理论研究, 讨论了他们的不同点及 AlB_4 、 AlB_5 、 AlB_6 和 AlB_7 的基态构型和相对稳定性. 对于中性 AlB_n ($n=2\sim 9$) 基态构型, 对比讨论了其失去 $[\text{AlB}_n^+ (n=2\sim 9)]$ 和得到 $[\text{AlB}_n (n=2\sim 9)]$ 一个电子后化学键强度的变化、掺入铝原子的影响以及团簇几何结构的演化. 计算结果表明: 虽然掺入 Al 之后, 团簇的稳定性差异变小, 但是硼团簇和硼化铝团簇都趋向于形成平面、准平面结构以获得更大的稳定性; 硼团簇的构型对硼化铝团簇的结构和稳定性起着决定性的作用; AlB_3 、 AlB_5 和 AlB_8 更稳定; 红外光谱的振动模式倾向于 B 原子和对称性优先的趋势.

关键词: 硼化铝团簇; 结构与稳定性; 密度泛函; 红外振动光谱

中图分类号: O469

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2013)06-0692-7

Theoretical Study of Structure and Infrared Vibration Spectra about AlB_n ($n=2\sim 9$) Clusters

ZHANG Wei¹, CHEN Wen-zhou², ZHANG Xiao-dong², JIANG Zhen-Yi²

(1 School of Science, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China)

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

Abstract: The geometry structures, stabilities and infrared vibration spectra of AlB_n ($n=2\sim 9$) Clusters were investigated based on density functional theory. The ground state structures of AlB_4 , AlB_5 , AlB_6 and AlB_7 clusters and their relative stabilities were discussed in detail. For the AlB_n ($n=2\sim 9$) ground states, their chemical bonds were evaluated by considering the structures, which obtain and loss one electron. The effect of doping Al atom and the revolution of geometry structures were also discussed. It was found that the difference of stabilities becomes smaller after doping Al atom; however, the group of B atoms still plays a dominant role in the whole cluster, especially for the stability; AlB_3 , AlB_5 and AlB_8 clusters are local stable among all the clusters studied; for infrared vibration spectra, the modes of vibration, which have higher symmetry and more B atoms involved in, are prior.

Key words: AlB_n clusters; Structures and stability; Density functional theory(DFT); Infrared vibration spectra

0 引言

团簇具有许多与尺寸相关的奇异结构和性质,

特别是可以作为团簇集成材料的结构单元^[1-2]. 作为周期表中第三主族的第一个元素, 硼(特别是硼团簇)由于其特殊的性能而受到广泛的研究. Boustani

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 10647008, 50971099)、高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20096101110017)和陕西省自然科学基金基础研究计划重点项目(No. 2010JZ002)资助

第一作者: 张炜(1974-), 讲师, 硕士, 主要研究方向为凝聚态计算. Email: imphy@nwu.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@nwu.edu.cn; jiang_zhenyi@hotmail.com

收稿日期: 2013-03-29; 录用日期: 2013-06-03

利用 Hartree-Fock 自洽场方法研究了 B_n ($n\leq 14$) 团簇的几何结构和电子结构^[3], Zhai 等计算研究了中性和负离子形式的 B_3 和 B_4 团簇^[4]. 文献[3-4]的研究结果表明,许多纯硼团簇趋于形成平面或准平面的原子几何排布,以达到最稳定的基态结构,形成一种具有一定芳香性的体系^[3-12].

掺杂可以改变硼团簇的性质, Zhai 等人通过掺入 Au, 用光谱和从头算方法研究了 B_7Au_2 和 B_7Au_2^- 团簇的电子结构和化学键情况^[13]. 对于同样处于第三主族的 Al 元素, 硼铝混合团簇自然也是受到了高度的重视. Jiang 等人对硼掺杂铝团簇的结构和稳定性做了研究^[14]. Bonacic 和 Koutechy 从实验上对铝掺杂硼团簇 AlB_n 进行了研究, 认为掺入 AlB_n 可以提高半导体的导电性能^[15]. 基于 Hartree-Fock 近似计算, 武海顺等研究了 AlB_n ($n=1\sim 5$) 的结构^[16]. Feng 和 Luo 又扩展研究了 this 系列团簇 AlB_n ($n=2\sim 12$)^[17]. 然而, 关于 AlB_4 和 AlB_5 团簇的基态构型, 武海顺小组和 Feng 和 Luo 等人的研究结果却存在着分歧. 关于 Al 掺杂 B_n 团簇的研究工作还存在着不足, Feng 等人的研究结果显示, 最高占据和最低空轨道(HOMO-LUMO)的能隙曲线表现出奇特的趋势, 但却没给出解释. 另外, 这两项研究工作都没有详细研究 B_n 团簇掺杂 Al 后性质的变化, B_n 团簇和 AlB_n 团簇稳定性方面的工作也没有涉及. 本文研究了该系列团簇的几何结构、电子结构、相对稳定性和红外振动光谱, 通过分析得出了更可靠的结果.

1 计算方法

能量和几何优化的计算均采用 B3LYP(Becke' three-parameter hybrid exchange functional and the Lee-Yang-Parr correlation functional) 杂化泛函和 6-311(d) 基组. 该泛函和基组在处理几何结构优化方面, 可以给出很好的结果^[18]. 为了节省计算量, 初始的设计构型均采用 6-31(d) 基组优化, 每个构型会依次计算多个多重度, 以确定电子态. 在排除一些能量较高的构型之后, 换用 6-311(d) 基组进一步进行较高精确度的计算, 从而确定能量较低的构型. 在采用同一组模型参数的前提下, 分析了该团簇的振动频率, 确保每一种振动模式的频率都是非负的, 以此检验团簇设计构型的稳定性^[19-23]. 对于 B_n ($n=2\sim 9$) 团簇, 直接采用文献[17]中的对应基态构型进行计算, 所有计算在 GAUSSIAN03 量化计算软件包中完成.

2 结果与分析

2.1 几何结构

文献[16-17]研究了该系列团簇, 本文讨论了

AlB_4 、 AlB_5 、 AlB_6 和 AlB_7 团簇. 由于采用的计算方法不同, 计算得到的结构参量等自然存在着误差, 例如键长、能量等等. 表 1 为计算结果, 包括点群对称性、电子态、键长、总能量和最低振动频率. 图 1 给出了团簇的几何构型, 包括纯硼团簇的基态构型, 硼化铝团簇的基态构型, 以及 AlB_n 团簇的一些亚稳构型, 并按照能量从低到高顺序排列.

表 1 AlB_n 团簇基态构型的几何结构、电子结构、最短 Al-B、B-B 键长和最低振动频率

Table 1 Geometry symmetry, Electronic state, Shortest Al-B and B-B bond lengths, and Lowest vibrational frequencies of AlB_n and B_n Clusters for the lowest-energy structures

Cluster	Sym	State	Bond	R/nm	E (Hartree)	Freq/ cm^{-1}
AlB_2	C_{2v}	2A_1	Al-B	0.202 5	-291.927 8	521.72
			B-B	0.155 3		
AlB_3	C_{2v}	1A_1	Al-B	0.218 6	-316.780 6	105.295
			B-B	0.151 5		
AlB_4	C_s	$^2A'$	Al-B	0.204 1	-341.624 3	209.608
			B-B	0.153 4		
AlB_5	C_s	$^1A'$	Al-B	0.220 6	-366.471 6	81.631
			B-B	0.154 2		
AlB_6	C_s	$^2A'$	Al-B	0.207 3	-391.304 3	220.531
			B-B	0.156 1		
AlB_7	C_{6v}	3A	Al-B	0.273 8	-416.171 7	176.163
			B-B	0.157 5		
AlB_8	C_{7v}/C_s	$^2A'$	Al-B	0.212 1	-441.057 7	144.879
			B-B	0.154 3		
AlB_9	D_{3h}	$^1A'$	Al-B	0.225 3	-465.896 1	143.124
			B-B	0.154 1		

对于 $n=2$, 计算结果与文献[16-17]得到的基态构型相同, 即图 1 中的 2a 结构. 2a 结构是一个平面三角构型, 具有 C_{2v} 对称性. 相比于 2b 构型, 2a 具有更短的 Al-B 键长, 表明了 Al 和 B 之间形成了两个更强的 Al-B 化学键. 另外, 更低的能量和更大的 HOMO-LUMO 能隙(2.3 eV 对 1.39 eV)也说明了 2a 是基态构型. 中性 AlB_2 基态构型, Al-B 键长为 0.202 5 nm, 失去一个电子后(AlB_2^+), Al-B 键长为 0.206 9 nm, 得到一个电子后(AlB_2^-), Al-B 键长为 0.199 1 nm, 说明失去一个电子后, Al-B 键变弱, 得到电子后 Al-B 键增强.

AlB_3 团簇的基态构型(3a)也是一个具有 C_{2v} 对称性的结构. 对于图 1 所示的三个可能的基态构型, 首先排除了 3c, 因为它的能量较前两个高得多. 在前两个构型(3a 和 3b)之间, 发现 3a 的 Al-B 和 B-B 键长要比 3b 的短, 说明 3a 的原子间的相互作用更强. 由于 3a 具有更低的能量, 所以将 3a 作为 AlB_3 团簇的基态构型, 这与文献[16-17]一致. 对于中性 AlB_3 基态构型, Al-B 键长为 0.218 6 nm, 失去一个

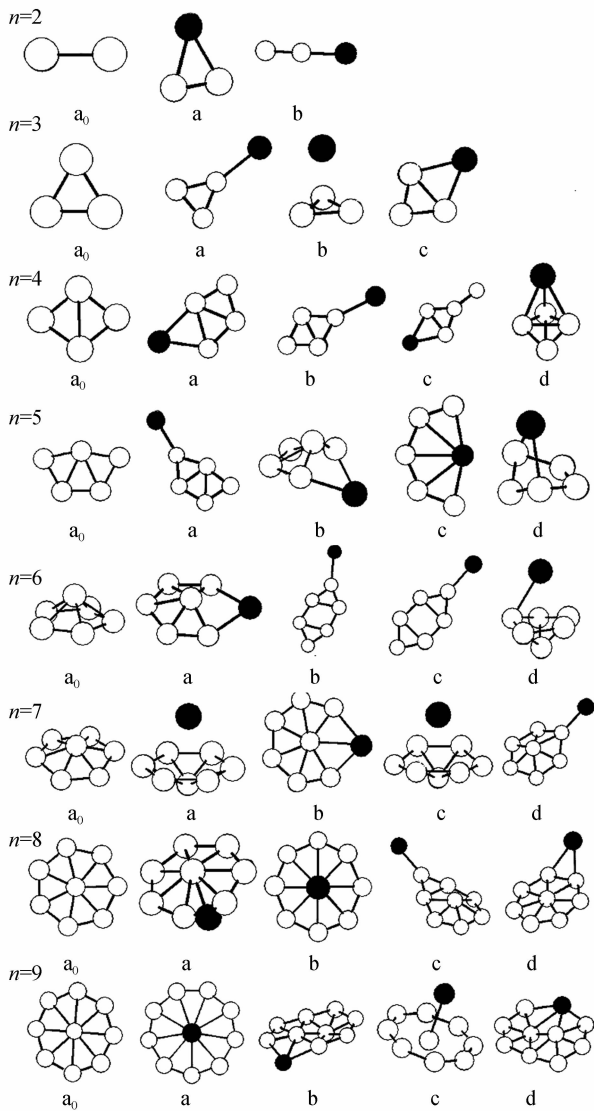


图1 硼团簇的基态构型、硼化铝团簇的基态构型和一些亚稳构型(黑色球代表Al原子,白色球代表B原子)

Fig. 1 Lowest-energy and some metastable structures of AlB_n clusters and lowest-energy structures of pure B_n clusters (the black ball stands for Al atom, and white ball stands for B atom)

电子后(AlB_3^+), Al-B键长为0.217 1 nm,得到一个电子(AlB_3), Al-B键长为0.206 7 nm,说明失去或得到一个电子,都会使Al-B键增强.当 $n=4$ 时,纯硼团簇的基态构型 B_4 是一个平面的菱形结构($4a_0$),具有 D_{2h} 点群对称性.对于 AlB_4 团簇,在硼团簇的外围加一个Al原子,并且结构发生一些形变,得到了 AlB_4 的能量最低的构型,即图1中的4a平面结构,具有 C_s 对称性,这与文献[17]一致,但是与文献[16]不同.文献[16]得到的最稳定构型是一个三维立体的三角双锥,即4d结构.由于 AlB_n 和 B_n 团簇都是缺电子体系,应该形成一个平面或准平面的结构,并具有一些芳香性,使得整个团簇更加稳定,这与文献[3-15]中的结果一致.文献[16]采用的是Hartree-Fock近似,相比本文的B3LYP杂化泛

函而言,未考虑电子的关联效应,故文献[17]和本文的4a平面结构是 AlB_4 团簇的基态构型.相比其他结果而言,4a结构具有最大的HOMO-LUMO能隙.中性 AlB_4 基态构型,Al-B键长为0.204 1 nm,失去一个电子后(AlB_4^+),Al-B键长为0.223 2 nm,得到一个电子(AlB_4),Al-B键长为0.205 4 nm,说明失去或得到一个电子后,都会使Al-B键变弱.

在 $n=2\sim 4$ 的团簇中,枚举了所有可能的构型进行计算.在这些构型中,发现团簇的基态构型总是趋向于在相应的基态纯硼团簇的基础上增加一个Al原子,而对本身的硼团簇并不做大的变形.据此,从 $n=5$ 开始,优先考虑在基态纯硼团簇周围增加Al原子的构型,并考虑可以形成尽可能多化学键的构型,而对于链状的构型,不再考虑,因为此类构型中的化学键比较少.

团簇的基态构型是一个平面五元环结构($5a_0$),具有 C_{2v} 对称性.掺杂Al后,得到两个最可能的基态构型,5a和5b,这与文献[17]的前两个一致,都是 C_s 对称性.5a构型的能量比5b的低0.19 eV,但是5b的HOMO-LUMO能隙要比5a的大1.145 eV.文献[16]得到的是图1中的5c构型,这是本文的第三稳定构型和文献[16]中的第四稳定构型.这一构型对基态纯硼团簇的形变比较大,并且形成了较少的化学键.基于和 $n=4$ 时一样的理由,它是基态构型. AlB_5 团簇是该系列团簇由平面结构变为立体结构的转折点,中性 AlB_5 基态构型,Al-B键长为0.220 6 nm,失去一个电子后(AlB_5^+),Al-B键长为0.208 1 nm,得到一个电子(AlB_5),Al-B键长为0.208 3 nm,说明失去或得到一个电子后,都会使Al-B键增强.

如文献[17]所述,对于 B_6 团簇,有两个能量非常接近的构型,一个是五角锥结构(C_{5v} 点群,图1中 $6a_0$),另一个是六元环平面结构.相对于文献[17]中最稳定构型6d,得到了三个能量更低的结构,分别是6a、6b和6c.为了确认结果,换用文献[17]中的B3LYP/6-311G+(d)方法计算这一组构型,其结果还是支持本文计算中的能量排序.图1中的6a结构是所有构型中能量最低的,它是一个具有 C_s 点群对称的六角锥,其中Al原子和5个B原子形成六边底面,一个B原子占据六角锥顶点的位置.另外,6a这一结构可以看作是Al原子取代了下面 B_7 团簇的基态构型(图1中 $7a_0$)中的一个B原子.在6a构型中,形成了较6d构型更多的化学键,使得团簇更加稳定,而更高的对称性也支持本文的结果是该团簇的基态构型.中性 AlB_6 基态构型,Al-B键长为0.207 3 nm,失去一个电子后(AlB_6^+),Al-B键长为0.208 8 nm,

得到一个电子(AlB_6^-), Al-B 键长为 0.216 9 nm, 说明失去或得到一个电子后, 都会使 Al-B 键减弱.

对于 $n=7$, B_7 团簇的基态构型是一个具有 C_{2v} 对称的六角锥(图 1 中 $7a_0$). 图 1 给出的 $7a$ 构型是 AlB_7 团簇的最稳定构型, 可以看作是一个具有 C_{6v} 点群的六角双锥. 这一构型比文献[17]的 $7c$ 构型 C_{2v} 对称构型能量低 0.27 eV, 而换用文献[17]的 B3LYP/6-311G+(d)计算, 结果仍然是这一构型能量更低. 而且 $6a$ 结构的 HOMO-LUMO 能隙达到了 3.857 eV, 远远大于 $7c$ 的 2.109 eV. 另外, 更高的对称性和对于基态纯硼团簇更小的形变可以确信, $7a$ 结构是 AlB_7 团簇的基态构型. 中性 AlB_7 基态构型, Al-B 键长为 0.273 8 nm, 失去一个电子后(AlB_7^+), Al-B 键长为 0.217 2 nm, 得到一个电子(AlB_7^-), Al-B 键长为 0.263 2 nm, 说明失去或得到一个电子后, 都会使 Al-B 键增强.

当 $n=8$ 时, 纯硼团簇的基态构型是一个 C_1 对称的结构(图 1 中 $8a_0$), 其中一个 B 原子处于另外七个 B 原子组成的七元环中心位置. 文献[17]所报道的 AlB_8 团簇的能量最低构型是一个具有 C_s 对称的七角双锥结构(图 1 中 $8a$), 形状很像一把伞. 经计算, 发现了一个与之很相似的构型, 只是对称性由 C_s 提高到了 C_7 点群. 但是当换用文献[17]的 6-311G+(d)基组计算时, 发现这一结构的对称性只能保持在 C_1 点群, C_s 和 C_7 点群的两个结构都比这个 C_1 点群的能量高一些. 这一结果是加上弥散、

极化基组之后导致的计算偏差, 总的来说, 这种伞状结构是 AlB_8 团簇的基态构型. 另外, $8b$ 结构是一个与之前的硼化铝团簇都不一样的构型方式: Al 原子占据了 8 个 B 原子形成八元环的中心, 而纯硼团簇 $9a_0$ 是用一个 B 原子取代了中心的 Al 原子. 中性 AlB_8 基态构型, Al-B 键长为 0.212 1 nm, 失去一个电子后(AlB_8^+), Al-B 键长为 0.242 3 nm, 得到一个电子(AlB_8^-), Al-B 键长为 0.236 8 nm, 说明失去或得到一个电子后, 都会使 Al-B 键减弱.

B_9 团簇的基态构型是图 1 中的 $9a_0$, 这与文献[3]的实验结果一致. 对于 AlB_9 团簇, 计算结果与文献[17]有较大不同. 计算得到的能量最低构型是一个平面结构(图 1 中 $9a$), 其中 Al 原子处于硼原子的九元环中心. 这一结构的点群对称性是 D_{3h} . 相比于文献[17]具有 C_1 对称的基态构型(未在图 1 中画出), $9a$ 结构的键长与之前的硼化铝团簇的键长非常相近(见表 2), 表明随着团簇尺寸的增加, 形成 9 元环时, 环的半径已经到了合适的尺寸, 能够很稳定的形成 Al-B 键, 并且外围的 B 原子之间的键长也处于合适的范围. 这样, 通过这种结构“重组”, 使得团簇形成更多相互作用强的化学键, 促进了整体团簇的稳定性. 中性 AlB_9 基态构型, Al-B 键长为 0.225 3 nm, 失去一个电子后(AlB_9^+), Al-B 键长为 0.201 7 nm, 得到一个电子(AlB_9^-), Al-B 键长为 0.202 0 nm, 说明失去或得到一个电子后, 都会使 Al-B 键增强.

表 2 比较中性 AlB_n ($n=2\sim 9$) 失去和得到一个电子后化学键强度的变化

Table 2 Evaluating the chemical bonds by considering the ground states [AlB_n ($n=2\sim 9$)], which obtain and loss one electron

Cluster	Bond	R /nm	Cluster	Bond	R /nm	Cluster	Bond	R /nm
AlB_2	Al-B	0.202 5	AlB_2^+	Al-B	0.206 9	AlB_2^-	Al-B	0.199 1
	B-B	0.155 3		B-B	0.155 2		B-B	0.150 1
AlB_3	Al-B	0.218 6	AlB_3^+	Al-B	0.217 1	AlB_3^-	Al-B	0.206 7
	B-B	0.151 5		B-B	0.152 9		B-B	0.152 5
AlB_4	Al-B	0.204 1	AlB_4^+	Al-B	0.223 2	AlB_4^-	Al-B	0.205 4
	B-B	0.153 4		B-B	0.152 4		B-B	0.151 4
AlB_5	Al-B	0.220 6	AlB_5^+	Al-B	0.208 1	AlB_5^-	Al-B	0.208 3
	B-B	0.154 2		B-B	0.154 0		B-B	0.157 1
AlB_6	Al-B	0.207 3	AlB_6^+	Al-B	0.208 8	AlB_6^-	Al-B	0.216 9
	B-B	0.156 1		B-B	0.158 1		B-B	0.158 2
AlB_7	Al-B	0.273 8	AlB_7^+	Al-B	0.217 2	AlB_7^-	Al-B	0.263 2
	B-B	0.157 5		B-B	0.156 4		B-B	0.157 0
AlB_8	Al-B	0.212 1	AlB_8^+	Al-B	0.242 3	AlB_8^-	Al-B	0.236 8
	B-B	0.154 3		B-B	0.154 5		B-B	0.154 4
AlB_9	Al-B	0.225 3	AlB_9^+	Al-B	0.201 7	AlB_9^-	Al-B	0.202 0
	B-B	0.154 1		B-B	0.154 6		B-B	0.154 7

2.2 稳定性和几何演化

为了研究 AlB_n ($n=2\sim 9$) 团簇的相对稳定性,

讨论了分裂能(E_f), 能量二次差分(E_s), HOMO-LUMO 能隙和 Al 原子相对于纯硼团簇的结合能

(E_b)及其几何演化性质.

$$E_{f1}(n) = E(B) + E(B_{n-1}) - E(B_n) \quad (1)$$

$$E_{f2}(n) = E(AIB_{n-1}) + E(B) - E(AIB_n) \quad (2)$$

式(1)和(2)分别定义了 B_n 和 AIB_n 团簇的分裂能 E_{f1} 和 E_{f2} . 图 2 给出了分裂能 E_f (E_{f1} 和 E_{f2}) 随幻数 n 变化的趋势.

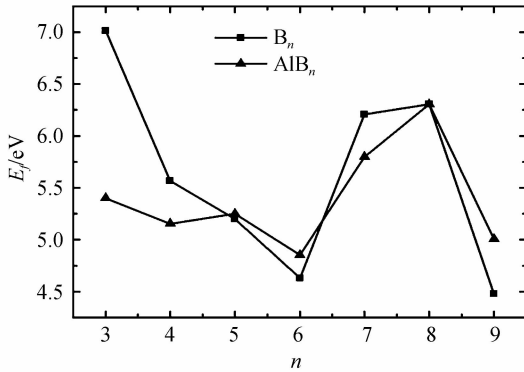


图 2 AIB_n 和 B_n 团簇基态构型的分裂能 (E_f)

Fig. 2 The size dependence of the fragmentation energy (E_f) of AIB_n and B_n clusters

图 2 中的 AIB_n 曲线在幻数 $n=3, 5, 8$ 时达到了峰值,说明 AIB_3 、 AIB_5 和 AIB_8 团簇相对比较稳定. 图中的两条曲线呈现出了大致相同的变化趋势,特别是在 $n>4$ 之后,说明 AIB_n 团簇的相对稳定性很大程度上依赖于 B_n 团簇.

$$E_{s1}(n) = E(B_{n+1}) + E(B_{n-1}) - 2E(B_n) \quad (3)$$

$$E_{s2}(n) = E(AIB_{n+1}) + E(AIB_{n-1}) - 2E(AIB_n) \quad (4)$$

B_n 和 AIB_n 团簇的能量二次差分 (E_s) 分别由式(3)和(4)定义,其随幻数 n 变化的趋势见图 3. 从图 3 可知, B_n 和 AIB_n 团簇表现出比分裂能更加相近的变化趋势,都在幻数 $n=3, 5, 8$ 时达到了局域的峰值,即: AIB_3 、 AIB_5 和 AIB_8 团簇相对比较稳定,说明 B_n 团簇对 AIB_n 团簇的相对稳定性有着决定性的作用, B_n 和 AIB_n 团簇的能量变化与文献[17]一致,由此也可以确定 3、5、8 是该系列团簇的“幻数”.

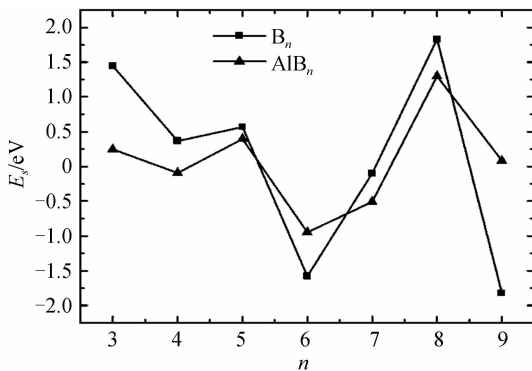


图 3 AIB_n 和 B_n 团簇基态构型的能量二次差分 (E_s)

Fig. 3 The second-order energy differences (E_s) of AIB_n and B_n clusters

对于最高占据轨道和最低空轨道 (HOMO-LUMO) 的能隙,其随 n 变化的曲线见图 4. 本文中图 2 的分裂能 (E_f) 和图 3 的能量二次差分 (E_s) 趋势都分别与文献[17]中相应的量吻合的很好,但是本文图 4 得到的曲线趋势与文献[17]却有很大不同. 图 4 中,对于纯硼 B_n 团簇,它的曲线与图 2 和图 3 中的纯硼 B_n 团簇,表现出的稳定性趋势一致,即幻数 $n=3, 5, 8$ 时达到了局域的峰值;但是图 4 中的 AIB_n 团簇,则表现出了类似于文献[17]中的“奇怪”趋势.

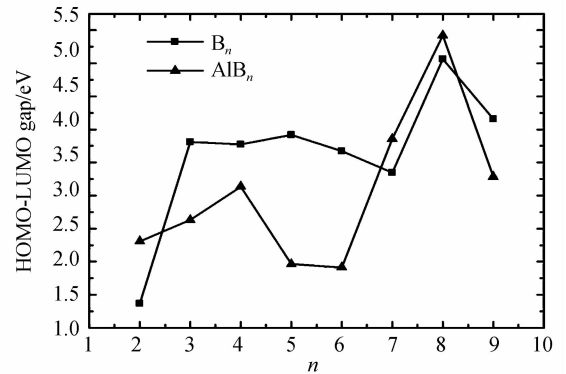


图 4 AIB_n 和 B_n 团簇基态构型的 HOMO-LUMO 能隙
Fig. 4 The size dependence of the HOMO-LUMO gaps of AIB_n and B_n clusters

这一现象可以由下面的几何演化分析给出解释. 另外,对于 AIB_n 团簇的曲线,本文结果得到了 $n=8$ 稳定的结论,而[17]没有,这表明本文的结果可靠性更好.

为了研究团簇结构的演化性质,考察了 Al 原子的结合能 (E_b), 定义为

$$E_b(n) = E(B_n) + E(Al) - E(AIB_n) \quad (5)$$

E_b 随 n 变化的曲线见图 5. 显然,与分裂能及能量二次差分相比较,该曲线呈现出了完全相反的趋势,即: Al-B 的结合能越小,相对应团簇的相对稳定性越高. 例如,相对稳定性最高的 AIB_8 团簇几乎达到了此曲线的底部,即 Al-B 结合能最小. 回顾图 2

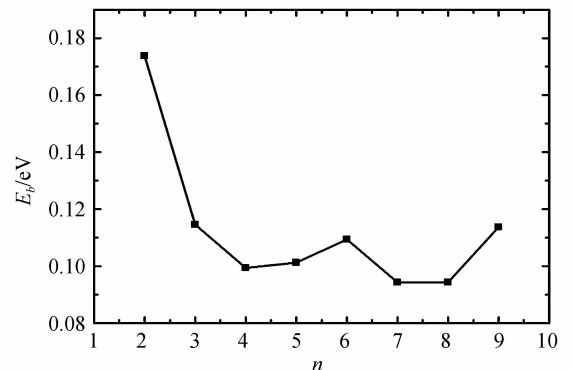


图 5 AIB_n 团簇基态构型的 Al 原子结合能 (E_b)

Fig. 5 The size dependence of the binding energies (E_b) for Al atom of AIB_n clusters

和图 3 发现,相应的 B_n 团簇曲线比 AlB_n 团簇的要更加“陡峭”,即相对稳定性差异更加明显.另外,由结构图可以看出,相对稳定的 AlB_3 、 AlB_5 和 AlB_8 团簇中的 Al 原子都只与一个 B 原子成键,即 Al 原子是相对独立于 B 原子“集团”之外的.这一结构是较小的 Al 结合能的特征,并且也是相对稳定的团簇的特征.

掺入 Al 之后,稳定性差异被弱化了.原来相对不稳定的纯硼团簇,通过更多地和 Al 原子成键,改善了自身稳定性;而原来稳定的纯硼团簇,则是将 Al 原子排出“中心集团”,维持自身的稳定性.掺入 Al 原子使得纯硼团簇的相对稳定性差异变小,并且影响了团簇的电子能级跃迁.

在相对稳定的团簇中,有着更多的 B-B 键,其原来的纯硼团簇的框架结构被保留,从而对稳定性起到了决定性的贡献;而在相对不稳的团簇中,加入 Al 原子以形成类似相邻 n 的纯硼团簇的基态构型,来达到更大的稳定性.另外,所有团簇基态构型无一例外采取了平面或准平面构型,这是为了形成更多的(键,以增加稳定性.

2.3 红外振动光谱

计算中保证每个基态构型都具有非负的最小振动频率,表 1 列出了每个团簇基态构型的最小振动频率.基于每个团簇的稳定构型,分析了团簇的微观振动形式与红外光谱的关系,并将其与 AlB_n^+ ($n=2\sim 9$) 团簇红外光谱^[22] 做比较.表 3 为 AlB_n ($n=2\sim 9$) 团簇基态构型的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,按谱峰强度排序.

表 3 AlB_n 团簇基态构型的振动频率和红外振动光谱强度
Table 3 Vibration frequencies and infrared vibration spectra of ground state AlB_n Clusters

Cluster	Frequencies/(cm^{-1})[IR intensities/($\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$)]		
AlB_2	1 051.41[5.155]	521.71[5.13]	561.96[0.58]
AlB_3	1 017.29[173.39]	1 275.00[64.99]	333.69[35.19]
AlB_4	472.00[28.34]	431.04[18.94]	1 311.58[14.99]
AlB_5	451.00[115.43]	1 192.51[49.15]	302.28[45.79]
AlB_6	1 041.81[109.25]	667.58[50.89]	1 188.20[48.55]
AlB_7	572.93[46.67]	255.11[28.12]	730.08[23.85]
AlB_8	688.93[33.89]	534.01[28.94]	343.85[16.31]
AlB_9	801.84[22.44]	408.99[3.70]	129.10[3.09]

$n=2$ 时,红外振动光谱的最强峰出现在 $1\,051.41\text{ cm}^{-1}$ 处,是由于两个硼原子 C_{2v} 对称地向外扩张性的振动引起的,并且 Al 原子保持不动.而对于 AlB_2^+ 团簇,其最强峰是由于两个硼原子非对称性的运动引起的,振动模式则是中性团簇的第二强峰.此现象说明团簇失去电子之后,其电子结构发生了显著的变化. $n=3$ 时,硼原子 C_{2v} 对称性的伸缩

运动在 $1\,017.29\text{ cm}^{-1}$ 处产生了红外光谱的最强峰,而 431.04 cm^{-1} 处的第二强度谱峰则由硼原子 C_{3v} 对称性的伸缩运动产生,同样 Al 原子也保持不动. $n=4$ 时,由于基态构型只是 C_s 对称,显然高对称性的振动变得不可能,同时导致谱峰强度变小.在谱峰强度前三的振动模式里,Al 原子都明显地参与到振动中来,并且硼原子仍然是振动的主体.而在正价团簇中,其最强谱峰仍然对应着 Al 原子不动的振动模式. $n=5$ 时,同 AlB_4 团簇,基态构型仍然是 C_s 点群,这也同样导致了谱峰强度的分散.与 AlB_4 团簇最强谱峰相应的振动模式不同的是,虽然 B 原子还是在其平面上伸缩振动,但是 Al 原子不参与振动.与 AlB_5^+ 团簇对照,在失电子之后,第一、第二强的谱峰位置交换. $n=6$ 时,虽然基态团簇本身的硼原子是可以产生镜像对称的振动方式,但是计算结果显示这一团簇的红外最强谱峰出现在 $1\,041.81\text{ cm}^{-1}$ 处,是一种非对称的振动模式.而在 667.58 cm^{-1} 处和 $1\,188.20\text{ cm}^{-1}$ 处的两个次强峰则是镜像对称的振动.这一结果与正价团簇的结果一致. $n=7$ 时,其最强峰是由于顶角的 B 原子沿着 C_6 对称轴的上下振动,伴随着其他 B 原子的微小振动且 Al 原子不动.但是在 255.11 cm^{-1} 处出现的次强峰则主要是由于 Al 原子相对 B 原子的上下振动产生的. $n=8$ 时,最强峰与 AlB_7 团簇类似,而第二、第三强谱峰交换,其次强峰是由于顶角的 B 原子垂直于 C_7 对称轴的左右振动引起的. $n=9$ 时,由于对称性,最强峰实际上可以理解为二重简并的振动,是由于 B 原子的九元环的拉伸振动引起的,如果环长度加大,将是一个一维声子振动,正一价团簇的最强峰也是这样的模式.其次强峰则是由于中心 Al 原子的振动产生的.

综上,硼化铝中性团簇的红外振动光谱主要有以下几个特点:1) B 原子团的振动是产生红外光谱的主体,特别是对于相对稳定性比较高的 AlB_3 、 AlB_5 和 AlB_8 团簇;2) 对称性更高的团簇,其振动模式也一般倾向于对称的,并且伴随着比较高的红外谱峰强度;3) 与正一价团簇相比,由于失电子导致的结构变化很大程度上也影响了团簇的红外光谱.

3 结论

本文用密度泛函 B3LYP/6-311G(d) 方法研究了硼化铝团簇的几何结构、电子结构、相对稳定性和红外振动光谱.结果表明:在所有的硼化铝团簇中, AlB_3 、 AlB_5 和 AlB_8 更稳定;硼团簇和硼化铝团簇都趋向于形成平面、准平面结构以获得更大的稳定性;掺入 Al 原子后,原来纯硼团簇的稳定性差异被弱化;对于稳定的硼团簇,加入的 Al 原子相对于硼原

子集团比较独立,而非稳的硼团簇则形成更多的 Al 键增加稳定性;硼团簇的构型对硼化铝团簇的结构和稳定性起着决定性的作用. 对于中性 AlB_n ($n=2\sim 9$) 基态构型,对比讨论了其失去 $[\text{AlB}_n^+ (n=2\sim 9)]$ 和得到 $[\text{AlB}_n^- (n=2\sim 9)]$ 一个电子后化学键强度的变化. 红外光谱的振动模式倾向于 B 原子和对称性优先的趋势,并且校正一价团簇有很大差别.

参考文献

- [1] WEI W, CHEN Y H, TAO H S, *et al.* Interacting dirac fermions on honeycomb lattice[J]. *Physical Review B*, 2010, **82**(24): 245102-245106.
- [2] CHEN Y H, TAO H S, YAO D X, *et al.* Kondo metal and ferrimagnetic insulator on the triangular kagome lattice[J]. *Physical Review Letters*, 2012, **108**(24): 246402-246406.
- [3] BOUSTANI I. Systematic ab initio investigation of bare boron clusters: Determination of the geometry and electronic structures of B_n ($n=2\sim 14$) [J]. *Physical Review B*, 1997, **55**(24): 16426-16438.
- [4] ZHAI H J, WANG L S, ALEXANDROVA A N, *et al.* Photoelectron spectroscopy and ab initio study of B_3^- and B_4^- anions and their neutrals [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, **107**(44): 9319 - 9328.
- [5] LI Q S, JIN H W. Structure and stability of B_5 , B_5^+ , and B_5^- clusters [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, **106**(30): 7042-7047.
- [6] MA J, LI Z H, FAN K N, *et al.* Density functional study of the B_6 , B_6^+ , B_6^- and B_6^{2-} clusters [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, **372**(5-6): 708-716.
- [7] LI Q S, GONG L F, GAO Z M. Structure and stability of B_7 , B_7^+ , and B_7^- clusters [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, **390**(1-3): 220-227.
- [8] RICCA A, BAUSCHLICHER C W. Structure and stability of B_7^+ clusters [J]. *Chemical Physics*, 1996, **208**(2): 233-242.
- [9] WYSS M, RIAPLOV E, BATALOV A, *et al.* Electronic absorption spectra of B_3 and B_3^- in neon matrices and ab initio analysis of the vibronic structure [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2003, **119**(18): 9703-9709.
- [10] CIAS P, ARAKI M, DENISOV A, *et al.* Gas phase detection of cyclic B_3 : 2E to $\text{X}2\text{A}_{11}$ electronic origin band [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004, **121**(14): 6776-6778.
- [11] LINGUERRI R, NAVIZET I, ROSMUS P, *et al.* Vibrations in the B_4 rhombic structure [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2005, **122**(3): 034301-034307.
- [12] AIHARA J I, KANNO H, ISHIDA T. Aromaticity of planar boron clusters confirmed [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(38): 13324 - 13330.
- [13] ZHAI H J, WANG L S, ZUBAREV D Y, *et al.* Gold Apes hydrogen. the structure and bonding in the planar B_7Au_2^- and B_7Au_2 clusters [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, **110**(5): 1689 - 1693.
- [14] JIANG Z Y, YANG C J, Li S T. Structures and stability of B-doped Al clusters: Al_nB and Al_nB_2 ($n=1\sim 7$) [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2005, **123**(20): 204301-204307.
- [15] BONACIC K J, FANTUCCI P, KOUTECKY J. Quantum chemistry of small clusters of elements of groups Ia, Ib, and IIa: fundamental concepts, predictions, and interpretation of experiments [J]. *Chemical Reviews*, 1991, **91**(5): 1035-1108.
- [16] WU Hai-shun, ZHOU Wei-liang, XU Xiao-hong. Ab initio molecular orbital calculation of AlB [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, **42**(4): 377-379.
武海顺,周伟良,许小红. 硼化铝结构的从头算分子轨道法 [J]. 科学通报, 1997, **42**(4): 377-379.
- [17] FENG X J, LUO Y H. Structure and stability of Al-doped boron clusters by the density-functional theory [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, **111**(12): 2420-2425.
- [18] ROSEN B. Spectroscopic data relative to diatomic molecules, Oxford: Pergamon Press, (1970).
- [19] LI En-ling, ZHU H, LI L S, *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.
李恩岭,朱红,李丽莎,等. Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) 团簇几何结构及光电子能谱的研究 [J]. 光子学报, 2010, **39**(3): 470-476.
- [20] LI En-ling, MA Hong, MA De-ming, *et al.* Structure and vibrational spectroscopy about Si_n-1N and Si_n-2N_2 ($n=3\sim 9$) clusters [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(10): 2024-2030.
李恩岭,马红,马德明,等. Si_n-1N 和 Si_n-2N_2 ($n=3\sim 9$) 团簇结构与光振动能谱 [J]. 光子学报, 2008, **37**(10): 2024-2030.
- [21] ZHANG Xiu-rong, GAO Cong-hua, HONG Ling-li. Theoretical study of geometrical structures and properties of Pt_nNi_m ($n+m=6, n, m\neq 0$) clusters [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **26**(1): 116-120.
张秀荣,高从花,洪伶俐. Pt_nNi_m ($n+m=6, n, m\neq 0$) 团簇结构与性质的理论研究 [J]. 光子学报, 2005, **26**(1): 116-120.
- [22] LI Li-sha, LIU Fu, SUN Jiu-yu, *et al.* Theoretical study of structure and infrared vibration spectra about AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) clusters [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(2): 321-326.
李莉莎,刘甫,孙久雨,等. AlB_n^+ ($n=2\sim 10$) 团簇结构和红外振动光谱研究 [J]. 光子学报, 2011, **40**(2): 321-326.
- [23] WANG Song, HAO Fei-xiang, LIN Ye, *et al.* Geometry and electronic structure theory of AlB_n^- ($n=2\sim 10$) clusters [J]. *Journal of Xi'an University of Posts And Telecommunications*, 2011, **16**(5): 87-91.
王松,郝飞翔,林叶,等. AlB_n^- ($n=2\sim 10$) 团簇几何及电子结构的理论研究 [J]. 西安邮电学院学报, 2011, **16**(5): 87-91.