

Al_mP_n 和 Al_mP_n⁻ 团簇结构和 稳定性的密度泛函理论研究

郭玲^{a,b}, 武海顺^{a*}, 贾文红^a, 金志浩^b

(a. 山西师范大学化学与材料学院, 临汾 041004 ;

b. 西安交通大学材料学院金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)中的B3LYP方法,在6-311G(d)水平上对Al_mP_n(m+n=2~6)团簇及其阴离子的几何构型、电子结构和振动光谱等性质进行了理论研究. 计算预测一些过去未知的团簇(例如Al₃P⁻和Al_mP_n(m+n≥5)),并认为单聚和二聚的AIP和(AIP)₂团簇呈类似Si₂和Si₄团簇的平面和立体结构,而较大的AIP团簇则完全不同于含相同电子数的Si_n团簇. 计算结果表明,单线态稳定结构的对称性比二重态稳定结构的高. 并在相同水平下计算了Al_mP_n⁻(m+n=2~6)的垂直电离能和Al_mP_n(m+n=2~6)的绝热电子亲和能,该结果合理的解释了最近由Gomez等人报道的磷化铝团簇的阴离子光电子能谱.

关键词: Al_mP_n和Al_mP_n⁻团簇;密度泛函理论;结构和稳定性;光电子能谱

中图分类号:O641 文献标识码:A

Investigation of Structures and Stabilities of

Al_mP_n and Al_mP_n⁻ (m + n = 2 ~ 6) Clusters by DFT

Guo Ling^{a,b}, Wu Haishun^{a*}, Jia Wenhong^a, Jin Zhihao^b

(a. School of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004 ;

b. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract The geometries, electronic states and energies of Al_mP_n(m+n=2~6) neutral and anionic clusters have been investigated using the density functional theory (DFT) method of Becke's three-parameter hybrid exchange functional with the nonlocal correlation of B3LYP. Structural optimization and frequency analyses are performed with the basis of 6-311G(d). The calculations predict the existence of a number of previously unknown isomers (i. e., Al₃P⁻ and Al_mP_n(m+n≥5)). The calculations have also predicted that small AIP and (AIP)₂ clusters adopt two- and three-dimensional structures characteristic of Si₂ and Si₄ clusters, while the structures of the larger AIP clusters are different completely from those of Si_n clusters with the same electrons. The results show that the structures with the singlet have higher symmetries, while those with the doublet have lower symmetries. The vertical detachment energy of Al_mP_n(m+n=2~6) are also discussed and the adiabatic electron affinities of Al_mP_n(m+n=2~6) and also discussed at the same level. The results agree satisfactorily with the anion photoelectron spectroscopy of aluminum phosphide clusters reported recently by Gomez *et al.*

Keywords Al_mP_n and $Al_mP_n^-$ clusters, Density functional theory, Structure and stability, Photoelectron spectroscopy

1 引言

Ⅲ ~ V 族半导体团簇随尺寸增大而发生的几何结构及电子结构向块体性质的过渡,引起基础研究和应用研究者的广泛关注^[1,2]. 与其它Ⅲ ~ V 族半导体团簇相比, AIP 团簇由于具有较高的振动频率、在光电子能谱(PES)中易于观察其振动过程以及较少的电子数使其更易于进行理论计算等优势而越来越多地受到科学家的关注. 目前,关于 AIP 团簇的实验研究较少, Gomez 和 Liu 等人在利用激光直接溅射第Ⅲ主族元素铝与第 V 主族元素磷的粉末混合物实验中,发现了 $Al_mP_n^-$ 负离子团簇的质谱峰^[3,4],证明了铝磷二元团簇的存在, Gomez 等人还首次报道了 $Al_xP_y^-$ ($x, y \leq 4$) 团簇的阴离子光电子能谱^[3],获得了这些团簇的基态和低能量电子态的电子亲和能(EA)、垂直电离能(VDE)及一些振动频率的数据. 随着对 AIP 团簇实验研究的不断深入和新的 AIP 团簇不断被发现,人们期望从理论上揭示 AIP 团簇的形成机理. 近年来已对 AIP 团簇的性质进行了系统的理论计算. Raghavachari 等人分别用(HF) Hartree-Fock方法、MP4 四级微扰理论及组态相互作用 QCISD(T)计算了 $(AIP)_n$ ($n = 1 \sim 3$) 的最低能量结构^[5]. Tomasulo 和 Ramakrishna 用 DFT 理论考察了 $(AIP)_n$ 团簇的结构直到 12 个原子,发现其与 Si_{2n} ($n \geq 3$) 的结构明显不同^[6]. Feng 等人用完全活化空间自洽场(CASSCF)和多参考单双组态相互作用方法(MRSDCI)对 Al_xP_y 中性和离子团簇($x + y \leq 4$)的基态和低能量电子态的几何构型和能量等性质进行了研究^[7-9]. Archibong 等用 B3LYP-DFT 和 CCSD(T)方法研究了 AIP_2 、 Al_2P_2 中性及阴离子团簇的结构、稳定性和振动频率^[10],发现 Al_2P_2 阴离子具有非平面基态结构,与 Balasubramanian 预测的平面菱型结构明显不同^[9]. 本工作对 Al_mP_n 和 $Al_mP_n^-$ ($m + n = 2 \sim 6$) 团簇进行了系统的理论研究,得到了相应团簇的基态结构,其中对 Al_3P^- 和 Al_4P 、 AIP_4 、 Al_5P 、 AIP_5 、 Al_2P_4 、 Al_4P_2 及其阴离子的研究尚未见报道. 并给出这些小团簇垂直电离能和绝热电子亲和能的计算值,且与实验结果进行对照. 本研究对进一步了解 $Al_mP_n^-$ 二元团簇的结构、成键特性及形成规律以及指导激光溅射反应产生新型团簇都有一定的意义.

2 理论与计算方法

用含有电子相关效应的密度泛函(DFT)中的 B3LYP 方法^[11],在考虑极化函数的 6-311G(d)水平上对 Al_mP_n ($m + n = 2 \sim 6$)及其阴离子团簇的几何构型进行了优化,为了确定得到的构型是势能面上的极小点,在相同水平上对振动频率进行了计算. 同时,在 B3LYP/6-311G(d)水平下计算了 Al_mP_n 和 $Al_mP_n^-$ ($m + n = 2 \sim 6$) 的绝热电子亲和势(AEA)和垂直电离能(VDE),所采用的计算公式分别为:

$$VED = E_{Al_mP_n}^V - E_{Al_mP_n^-}^L \quad (1)$$

$$AEA = E_{Al_mP_n}^L - E_{Al_mP_n^-}^L \quad (2)$$

其中, $E_{Al_mP_n^-}^L$ 和 $E_{Al_mP_n}^L$ 分别为 $Al_mP_n^-$ 和 Al_mP_n 的最稳定构型的总能量; $E_{Al_mP_n}^V$ 为 $Al_mP_n^-$ 的垂直电离后的总能量,并且与相应的实验结果进行了比较. 全部计算均采用 Gaussian-98 程序在山西师范大学材料化学研究所完成.

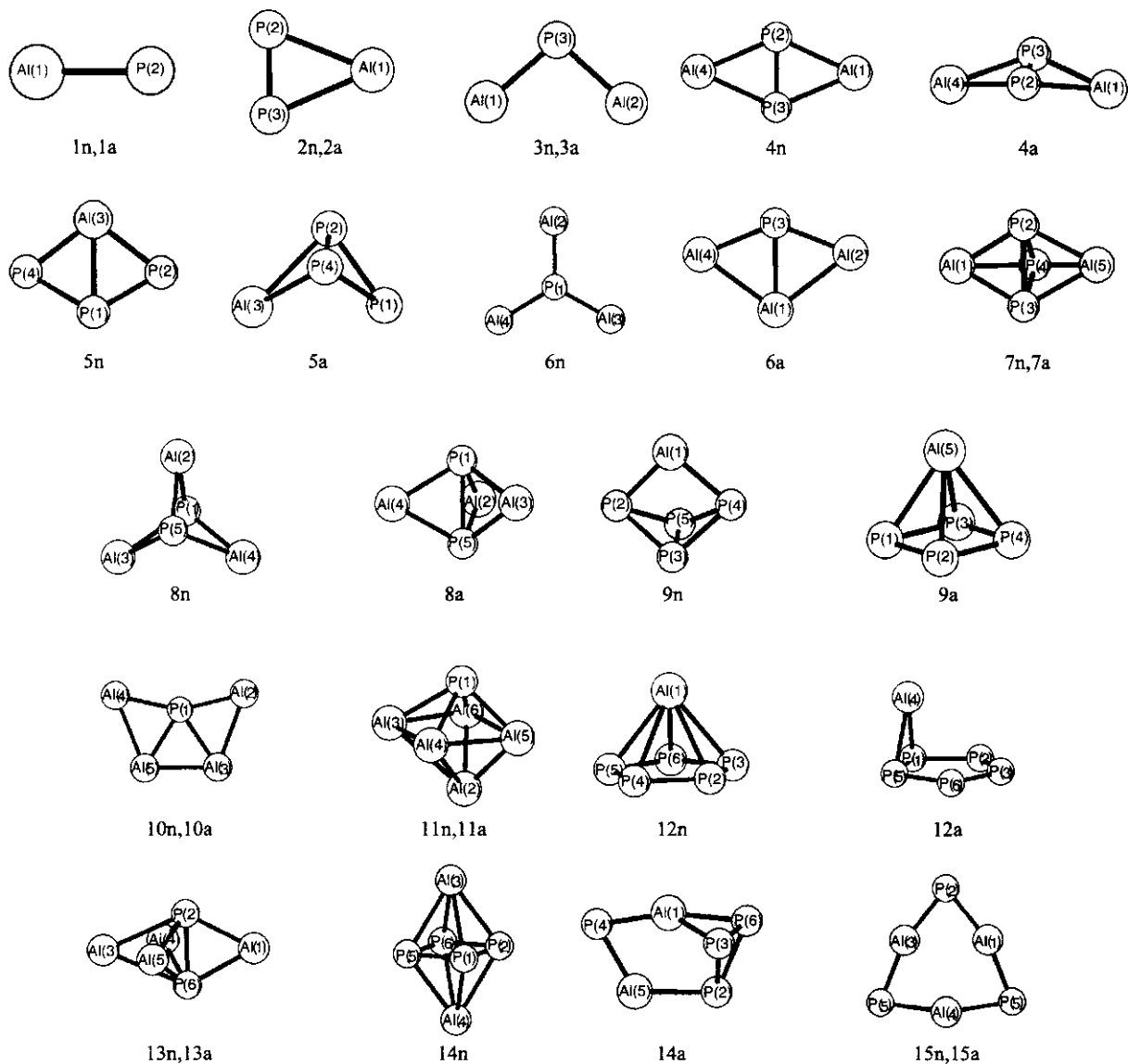
3 结果与讨论

3.1 几何构型

采用 B3LYP/6-311G(d)优化得到的 Al_mP_n 和 $Al_mP_n^-$ ($m + n = 2 \sim 6$) 团簇的基态结构如图 1 所示. 其中当中性和阴离子对称性相同时,只列出一种结构. 而对于对称性不同时,则用 n(neutral)和 a(anionic)分别表示中性和阴离子.

3.1.1 Al_mP_n ($m + n = 2 \sim 6$) 团簇的几何构型.

Al_mP_n ($m + n = 2 \sim 6$) 团簇相应于图 1 的几何参数列在表 1 中. 从表 1 看出, AIP 中 Al-P 电子态为开壳层三重态,是所有结构中自旋多重度最高的电子态,其中含有 2 个 Π 电子类似于等电子数的 Si_2 团簇. 用 B3LYP/6-311G(d)方法优化的 Al-P 键长为 0.2229 nm 与 Al-P 键长实验值 0.2360 nm^[6] 相近. Al_2P 是具有 C_{2v} (2B_2) 对称的 Al-P-Al 三角形结构,其它的线状和平面构型我们同时也进行了计算分析. 改变 Al-P-Al 键角,将易于形成线型结构($C_{\infty v}$),能量比 C_{2v} 升高 0.15 eV; 打断其中一个 Al-P 键的 Al-Al-P 线状异构体能量比 Al-P-Al 三角形结构升高 1.82 eV,可见 Al-Al 键的形成和 Al-P 键数目的减少均会降低团簇的稳定性,且线型结构不如 C_{2v} 结构稳定,因此 Al_2P 最稳定的构型

图1 $Al_m P_n$ 和 $Al_m P_n^-$ ($m+n=2\sim 6$) 的几何结构Fig.1 Geometries of $Al_m P_n$ and $Al_m P_n^-$ ($m+n=2\sim 6$)

为只存在 Al-P 键的 Al-P-Al 三角形结构. 其优化的 Al-P 键长(0.2239 nm)和 Al-P-Al 键角(96.7°)与 Feng 等人用 MRSDCI+Q/RECPS+3s3p 方法预测的 0.2250 nm 和 95.0° 相接近. 和 Al_2P 的结构相同, AlP_2 也为具有 C_{2v} (2B_2) 对称的三角形结构, 其 Al-P 键长为 0.2617 nm, 与 Feng 等人用 MRSDCI+Q/RECPS+3s3p 方法预测的 0.2599 nm^[7] 相近, 比 Al_2P 中相应的键长(0.2239 nm)长 0.0378 nm, 而 P-Al-P 键角仅为 44.4°, 远小于 Al-P-Al 键角(96.7°), 原因在于其中形成强的 P-P 键(0.1979 nm), 该键是所有构型中最短的

键, 而在 Al_2P 中不存在 Al-Al 键.

在 $m+n=4$ 的原子簇合物中, Feng 等人用完全活化空间自洽场(CASSCF)方法考察了 Al_2P_2 团簇的各种异构体, 如梯形、线形和菱形结构^[8], 我们在此基础上计算了这些和其它异构体的单线态和三线态. 我们支持其观点, Al_2P_2 的基态结构为平面菱形结构(D_{2h}), 其 4 个相同 Al-P 键的键长为 0.2538 nm, P-P 键为 0.2076 nm. 计算结果表明 Al_2P_2 的几何构型与 Si_4 相同^[6], 这是由于二者具有相同的电子数所致. Al_3P 是以 P 为中心周围与 3 个 Al 原子相配位的平面结构, 具有 D_{3h} 点群, 在确定

表 1 Al_mP_n ($m+n=2\sim 6$) 中性团簇的几何参数
 Table 1 Geometric parameters of neutral Al_mP_n ($m+n=2\sim 6$) clusters

Cluster	Structure	Symmetry	State	Bond length/nm		Bond angle/($^\circ$)				
AlP	1n	$C_{\infty v}$	$^3\Sigma$	Al - P	0.2229					
AlP ₂	2n	C_{2v}	2B_2	Al - P	0.2617	P - Al - P	44.4			
				P - P	0.1979					
Al ₂ P	3n	C_{2v}	2B_2	Al - P	0.2239	Al - P - Al	96.7			
Al ₂ P ₂	4n	D_{2h}	1A_g	Al - P	0.2538	Al - P - Al	131.7			
				P - P	0.2076					
AlP ₃	5n	C_{2v}	1A_1	P1 - P2	0.2105	P1 - P2 - Al3	68.0	P2 - P1 - P4	119.3	
				P1 - Al3	0.2295	P2 - Al3 - P4	104.7			
Al ₃ P	6n	D_{3h}	$^1A_1'$	Al - P	0.2362	Al2 - P1 - Al3	120.0			
Al ₂ P ₃	7n	D_{3h}	$^2A_2''$	Al1 - P2	0.2442	Al1 - P3 - P2	61.7	P2 - P4 - P3	60.0	
				P2 - P3	0.2313	Al1 - P2 - Al5	113.7			
				Al1 - Al5	0.4089					
Al ₃ P ₂	8n	C_{2v}	2A_1	P1 - Al2	0.2314	Al1 - P3 - Al2	96.1	Al2 - P3 - P4	60.4	
				P1 - Al3	0.2521	P3 - Al1 - P4	65.1	Al3 - P1 - Al4	96.9	
				Al2 - Al3	0.3599					
				Al3 - Al4	0.3774					
				P1 - P5	0.2491					
AlP ₄	9n	C_{2v}	2A_1	Al1 - P2	0.2369	Al1 - P2 - P3	80.5	P2 - Al1 - P4	89.1	
				Al1 - P3	0.3002	P2 - P3 - P4	93.7	Al1 - P5 - P3	68.7	
				P2 - P3	0.2277	P2 - P3 - P5	61.4			
				P3 - P5	0.2181					
Al ₄ P	10n	C_{2v}	2A_1	P1 - Al2	0.2408	Al2 - P1 - Al3	71.2	Al2 - P1 - Al4	153.1	
				P1 - Al3	0.2468	Al3 - P1 - Al4	135.7	Al3 - P1 - Al5	64.5	
				Al2 - Al3	0.2838	Al2 - Al3 - Al5	111.2			
				Al3 - Al5	0.2635					
Al ₃ P	11n	C_s	$^1A'$	P1 - Al2	0.3295	P1 - Al3 - Al2	73.5	Al3 - P1 - Al4	60.1	
				P1 - Al3	0.2545	P1 - Al5 - Al2	83.2	Al3 - P1 - Al5	106.7	
				P1 - Al5	0.2379	Al4 - P1 - Al5	68.0			
AlP ₅	12 _n	C_{5v}	1A_1	Al1 - P2	0.2913	Al1 - P2 - P3	68.5	P3 - Al1 - P4	72.6	
				P2 - P3	0.2133	P3 - P2 - P4	108.0			
				P2 - P5	0.3451					
Al ₄ P ₂	13n	C_{2v}	1A_1	Al1 - P2	0.2521	Al1 - P2 - Al3	128.4	Al1 - P2 - Al3	96.5	
				Al3 - P2	0.2986	P2 - Al4 - Al3	72.4	Al4 - P2 - Al5	102.8	
				Al4 - P2	0.2438	Al1 - P2 - P6	61.8	P2 - P6 - Al3	66.5	
				P2 - P6	0.2379	P2 - P6 - Al4	60.8			
Al ₂ P ₄	14n	C_{2v}	1A_1	P1 - P2	0.2186	P1 - P2 - Al3	66.9	Al3 - P1 - Al4	112.5	
				P1 - Al3	0.2782					
Al ₃ P ₃	15n	D_{3h}	$^1A_1'$	Al - P	0.2225	Al - P - Al	77.3			
				Al - Al	0.2781					

Al₃P 基态结构的过程中,我们分别设计和计算了各种线状,平面和立体构型.线状排列有 P-Al-Al-Al 和 Al-P-Al-Al 两种异构体,P 原子分别与 1 个和 2 个 Al 原子成键,计算结果为 $E_{P-Al-Al-Al} > E_{Al-P-Al-Al}$,两者能量差 3.61 eV,反映出 Al-P 键的数量对构型的稳定性有一定的影响,这点在平面构型的计算中进一步得到证实.以 P 为中心周围与 3 个 Al 原子配位的三角平面结构比以 Al 为中心周围与 1 个 P 原子和 2 个 Al 原子相配位的三角平面结构能量降低 0.36 eV.计算以 P 原子为顶点的三棱锥立体构型,优化结果接近相应的三角平面构型.因此可以确认,最稳定的 Al₃P 构型是只存在 Al-P 键的三角平面结构.其中 Al-P 键长为 0.2362 nm,远小于 Al-Al 键长 0.4091 nm,表明 Al-P 键间的相互作用在 Al₃P 构型中起决定作用.文献[7]用 *ab initio* CASSCF/MRSDCI 方法确认 AlP₃ 的基态结构为具有 C_{3v}(³A₂)点群的角锥型结构.我们目前的计算得出不一致的结论,分析原因是计算方法不同所致(B3LYP 和 CASSCF).具有 C_{2v}(¹A₁)点群的平面结构应为该团簇的基态,其能量比前者低 0.66 eV,结构类似于含相同价电子数的 AlAs₃,其中含有 2 个等同 Al-P 键,键长为 0.2295 nm,还存在 2 个等同的 P-P 键,键长为 0.2105 nm.另外 1 个具有 CS 点群(¹A')的平面结构能量也比 C_{3v}(³A₂)点群的角锥型结构的能量低 0.56 eV.从上面的分析可以看出,Al₃P 和 AlP₃ 的成键特征存在很大的差异性,Al₃P 具有较高的对称性(D_{3h}),仅存在 Al-P 键,而 AlP₃ 的对称性较低(C_{2v}),Al-P 键和 P-P 键共存.

在 $m+n=5$ 的原子簇合物中,对 Al₂P₃ 的 D_{3h}、C_{2v} 和 CS 结构进行优化,发现其 D_{3h} 点群(²A₂')能量最低,C_{2v}(²A₁) 和 CS(²A')结构的能量分别比它高出 0.41 和 0.60 eV,相应的频率计算二者也均为平衡结构.我们优化的结果与 Balasubramanian 的预测[13]一致.理想的 Al₃P₂ 团簇也应具有 D_{3h} 点群,但计算结果总是不收敛,目前计算 Al₃P₂ 团簇的基态几何构型是具有 C_{2v} 点群的变形三角双锥结构,在该结构中 Al-Al 键的键长为 0.3599~0.3774 nm,远高于文献[12]值 0.2540 nm,表明 Al-Al 键被 P-P (0.2491 nm)和 Al-P (0.2521~0.2314 nm)键间的相互作用削弱.由于 P 可以形成多键,因此在 Al₄P 的基态结构中 P 与 4 个 Al 原子均成键,形成具有 C_{2v}(²A₁)对称的平面五员环结构,其中 P1-Al2 和

P1-Al3 的键长分别为 0.2408 和 0.2468 nm; Al2-Al3 和 Al3-Al5 的键长分别为 0.2838 和 0.2635 nm.而 AlP₄ 团簇的基态构型(C_{2v},²A₁)可看成是在正四面体 P₄ 的基础上添加 1 个 Al 原子而形成的.该结构与 Piquini 等人预测的含相同价电子数的 GaAs₄ 类似[18],这一相似性进一步验证了 Gomez 等人的预测[3],即小的磷化铝团簇结构类似于 Ga₄As₅ 团簇.

在 $m+n=6$ 的原子簇合物中,Al₅P 团簇的基态几何构型可看作是 P 原子取代 Al₆ 团簇顶部 Al 原子而形成的变形八面体结构(C_s,¹A') [16],而 AlP₅ 团簇则被认为是在 P₅ 团簇[17]的基础上添加 1 个五配位的 Al 原子后形成的对称性很高(C_{5v},¹A₁)的五棱锥结构,Al 原子的加入使 P-P 键的平均键长仅增加 0.6%,未给 P₅ 结构带来较大影响.在 Al₃P₂ 团簇基态构型的基础上,添加 1 个 Al 原子于 Al(4,5)原子之间可形成 Al₄P₂ 团簇的基态结构(C_{2v},¹A₁) 在 Al-P 和 P-P 间加入 Al 原子所得结构均不如该构型稳定.同样在 Al₂P₃ 团簇的基础上,添加 P 原子于 P(2,5)原子之间可得到 Al₂P₄ 团簇的基态(C_{2v},¹A₁).Raghavachari 等人分别用 HF、MP4 和 QCISD(T)方法[5]进行了研究,均认为 Al₃P₃ 团簇的基态结构为具有 D_{3h} 点群的平面六员环结构,而 Tomasulo 等人用 MP2 方法研究却得出具有 C_s 点群的 Al 帽三角双锥结构应为 Al₃P₃ 的基态结构[6],我们用 DFT-B3LYP 方法计算后者能量比前者高 1.42 eV,从而确认 Raghavachari 的观点.在该结构(D_{3h},¹A₁')中 3 个 P 原子帽加在 3 个 Al 原子所形成的三角形上,Al-Al 键长和 Al-P 键长分别为 0.2781 和 0.2225 nm,略短于相应的实验值 0.2860 和 0.2360 nm[5],Al-P-Al 键角为 77.3°,与 Raghavachari 的结论(80°)相近,而与 Si₆ 的正八面体结构[6]明显不同.

3.1.2 Al_mP_n⁻ (m+n=2~6) 团簇的几何构型.

Al_mP_n⁻ (m+n=2~6) 相应于图 1 结构的几何参数列在表 2 中.从表 2 看出,AlP⁻ 是²Σ 态,是由 AlP 的³Σ 态得到 1 个电子而形成的,该电子占据成键分子轨道,所以 AlP⁻ 比 AlP 中的 Al-P 键缩短了 8.2 pm. Al₂P⁻ 和 AlP₂⁻ 对称性与相应的中性分子相同,均具有 C_{2v} 对称,都形成了强 Al-P 键,键长分别为 0.2259 和 0.2446 nm,在 AlP₂⁻ 中存在 P-P 键,键长为 0.2060 nm,比 AlP₂ 中的 P-P 键

表 2 $Al_mP_n^- (m+n=2\sim 6)$ 阴离子团簇的几何参数Table 2 Geometric parameters of anionic $Al_mP_n^- (m+n=2\sim 6)$ clusters

Cluster	Structure	Symmetry	State	Bond length/nm		Bond angle/($^\circ$)				
AlP^-	1a	$C_{\infty v}$	$^2\Sigma$	Al - P	0.2147					
AlP_2^-	2a	C_{2v}	1A_1	Al - P	0.2446	P - Al - P	50.1			
				P - P	0.2060					
Al_2P^-	3a	C_{2v}	1A_1	Al - P	0.2259	Al - P - Al	114.3			
$Al_2P_2^-$	4a	C_{2v}	2B_1	Al1 - P2	0.2443	Al1 - P2 - P3	62.7	Al1 - P2 - P4	119.6	
				P2 - P3	0.2243					
AlP_3^-	5a	C_s	$2A'$	P1 - P2	0.2181	P1 - P2 - Al3	77.4	P2 - P1 - P4	64.9	
				P2 - P4	0.2339	P1 - P4 - Al3	77.4	Al3 - P2 - P4	61.7	
				P2 - Al3	0.2466					
Al_3P^-	6a	C_{2v}	2B_2	Al1 - Al2	0.2718	Al1 - P3 - Al2	67.7	Al2 - P3 - Al4	135.4	
				Al1 - P3	0.2511	Al2 - Al1 - Al4	105.7			
				Al2 - P3	0.2341					
$Al_2P_3^-$	7a	D_{3h}	$^1A_1'$	Al1 - P2	0.2536	Al1 - P3 - P2	63.5	P2 - P3 - P4	60.0	
				P2 - P3	0.2260	Al1 - P2 - Al5	118.1			
				Al1 - Al5	0.4349					
$Al_3P_2^-$	8a	D_{3h}	$^1A_1'$	P1 - Al2	0.2467	Al2 - P1 - Al3	98.4	P1 - P5 - Al2	61.0	
				Al2 - Al3	0.3736					
				P1 - P5	0.2394					
AlP_4^-	9a	C_{4v}	1A_1	P1 - P2	0.2179	P1 - Al3 - P2	70.1	P2 - P1 - P3	90.0	
				P1 - Al3	0.2682	P2 - P1 - Al5	66.0	P2 - Al5 - P3	70.1	
Al_4P^-	10a	C_{2v}	1A_1	P1 - Al2	0.2424	Al2 - P1 - Al3	145.4	Al2 - P1 - Al4	141.2	
				P1 - Al3	0.2405	Al3 - P1 - Al4	73.3	Al4 - P1 - Al5	67.9	
				Al2 - Al3	0.2883	Al2 - Al5 - Al4	109.7	Al3 - Al4 - Al5	109.7	
Al_5P^-	11a	C_s	$^2A'$	P1 - Al3	0.2546	P1 - Al3 - Al2	85.7	Al3 - P1 - Al4	60.9	
				P1 - Al5	0.2435	P1 - Al5 - Al2	93.8	Al3 - P1 - Al5	97.1	
				Al3 - Al4	0.2580	Al4 - P1 - Al5	63.9	Al5 - P1 - Al6	67.6	
				Al2 - Al3	0.2961					
AlP_5^-	12a	C_s	$^2A''$	P1 - P2	0.2195	P1 - P2 - P3	107.3	P2 - P1 - Al4	94.4	
				P2 - P3	0.2115	P2 - P1 - P5	106.9	Al4 - P1 - P5	64.2	
				P1 - Al4	0.2552					
$Al_4P_2^-$	13a	C_{2v}	$2B_1$	Al1 - P2	0.2472	Al1 - P2 - Al3	125.9	Al1 - P2 - Al3	92.3	
				Al3 - P2	0.2661	Al3 - P2 - Al4	62.3	Al4 - P2 - Al5	113.6	
				Al4 - P2	0.2518	Al1 - P2 - P6	61.9	P2 - P6 - Al3	64.0	
				P2 - P6	0.2331					
$Al_2P_4^-$	14a	C_s	$^1A'$	Al1 - P6	0.2331	Al1 - P3 - P2	71.6	P2 - Al1 - P4	108.8	
				Al1 - P3	0.2331	P3 - Al1 - P4	141.4	Al1 - P2 - Al5	62.4	
				Al1 - P4	0.2289					
				P2 - Al5	0.2541					
				P2 - P3	0.2259					
$Al_3P_3^-$	15a	D_{3h}	$^2A_1'$	Al - P	0.2243	Al - P - Al	81.7			
				Al - Al	0.2935					

伸长了 8.1 pm,而在 Al_2P^- 中不存在 Al - Al 键, Al - P - Al 键角比 Al_2P 增加了约 18° , Al - P 键长也比相应的中性基态增加 2 pm.

在 $n + m = 4$ 的原子簇合物中, Al_2P_2^- 阴离子为具有非平面 C_{2v} 对称的“蝶形”结构,存在 4 个等同的 Al - P 键,比相应的中性分子的键长减少约 0.01 nm,而 P - P 键长比中性分子的 P - P 键长 0.03 nm. 增加 1 个电子使 AlP_3^- 的基态结构 ($C_s, {}^2A'$) 类似于亚稳态 AlP_3 的 ($C_s, {}^1A'$) 结构,而其 C_{2v} 构型有 1 虚频能量比前者高 0.1 eV. Al_3P^- 和 Al_3P 的结构差异较大,由于 Jahn-Teller 效应的存在,对称性降低为 $C_{2v}({}^2B_2)$ 点群,其中存在两种不同的 Al - P 键,键长分别为 0.2529 和 0.2341 nm, Archibing 等人分别采用 MP2 和 CCSD(T) 方法报道了该结构的 Al1 - Al2 (0.2750、0.2716 nm), Al1 - P3 (0.2468, 0.2512 nm) 和 Al2 - P3 (0.2338, 0.2343 nm) 键长^[19]. 我们的优化结果与其接近.

在 $m + n = 5$ 的原子簇合物中, Al_2P_3^- 和 Al_3P_2^- 的基态几何构型都是具有 D_{3h} 对称 (${}^1A'_1$) 规则三角双锥结构. Al_3P_2^- 的 3 个 P 原子形成等边三角形, 2 个 Al 原子分别在此平面的两侧,因此,具有 3 个等同的 Al - Al 键和 6 个等同的 Al - P 键,相应的键长分别为 0.3736 和 0.2467 nm,这与 Balasubramanian 的结果^[13] 基本一致. Al_2P_3^- 的基态结构与 Al_2P_3 的基本一致,增加 1 个电子使 P - P 键长 (0.2260 nm) 缩短了 6 pm,而 Al - P 键 (0.2536 nm) 和 Al - Al 键 (0.4349 nm) 均比 Al_2P_3 中的相应键长伸长了 0.01 和 0.026 nm. AlP_4^- 的基态结构为对称性很高 (C_{4v}) 的四棱锥结构, 4 个 P 原子形成 1 个正方形, Al 原子在其中心的上方,其中 Al - P 键长为 0.2682 nm,比相应的中性团簇中的键长 0.03 nm. 且 4 个相同的 Al - P 键比 P - P 键长约 0.05 nm. Al_4P^- 的基态结构可看作是在 Al_5^- ^[14] 结构的基础上 P 原子取代 C_2 轴上的 Al 原子而形成的平面五员环结构,其特点为 P 原子分别与 4 个 Al 原子形成较强的 Al - P 键,与 Al_4P 团簇相比,结构未发生较大改变.

在 $m + n = 6$ 的原子簇合物中, Al_5P^- ($C_s, {}^2A'$), Al_3P_3^- ($D_{3h}, {}^2A'_1$) 和 Al_4P_2^- ($C_{2v}, {}^2B_1$) 的基态结构均与其中性团簇的基本一致,增加 1 个电子使 Al_5P^- 和 Al_3P_3^- 团簇中 Al - P 键长分别增加 2.6% 和 0.8%. 比较 Al_4P_2^- 和 Al_3P_2^- 团簇中的 P - P 键长不难发现前者比后者略微缩短了 6.4 pm,二者的

中性基态也有此变化趋势,说明与 Al_3P_2^- 团簇一样在 Al_4P_2^- 团簇中也存在强的 P - P 键,它决定该类团簇的稳定性,这一结论验证了 Tomasulo 的预测^[6]. 而增加 1 个电子使 Al_2P_4^- 和 AlP_5^- 的结构与其中性团簇相比产生了较大的畸变,二者基态结构的对称性均降低为 C_s 对称,在 AlP_5^- (${}^2A''$) 中 Al 原子由中性团簇的五配位变为二配位结构.

3.2 振动频率

Al_mP_n 和 Al_mP_n^- 团簇基态的总能量、零点能和谐振频率列在表 3 中,计算得到振动频率均为正值,表明各结构均为势能面上的极小点. 表 3 中仅给出了强度较大的 2~3 种红外振动模式,其中黑体部分是最大 IR 峰强度的振动方式.

从表 3 看出,计算得到 AlP_2 、 Al_2P 和 Al_2P_2 的 IR 峰分别在 301、420、414 和 310 cm^{-1} ,与实验上观测到的 306、425、421 和 320 cm^{-1} ^[3] 吻合的很好. 且 Al_2P^- 强的 IR 峰在 481 cm^{-1} ,也与实验值 Al_2P^- (450 cm^{-1}) 吻合的很好^[3]. 说明我们所采用的理论计算方法的合理性. 在 $n + m = 4$ 的原子簇合物中, Al_2P_2 (310 cm^{-1}) 和 Al_2P_2^- (346 cm^{-1}), Al_3P (395 cm^{-1}) 和 Al_3P^- (390 cm^{-1}) 的强 IR 振动模式几乎在相同的位置. 在 $n + m = 5$ 的原子簇合物中, Al_3P_2^- 和 AlP_4^- 的结构与中性团簇大不相同,红外振动峰的分布相应产生很大差别. 比如 Al_3P_2 在 417 cm^{-1} 处有 1 个全对称的振动,而 Al_3P_2^- 却在 595 cm^{-1} 处有 1 个 b 的振动模式. $n + m = 6$ 的原子簇合物中,由于具有同样的几何对称性 (C_s),使得 Al_5P 的最强红外峰位于 440 cm^{-1} ,类似于 Al_5P^- (444 cm^{-1}),但发生了红移,这是由于阴离子增加了 1 个电子后稳定性增加,因而振动频率有所增加. 类似地, Al_4P_2 与 Al_2P_2^- 的振动谱也较为相似. 本工作计算振动频率可以作为未来在实验上表征相应离子的重要依据.

3.3 Al_mP_n^- 的 VDE 和 Al_mP_n 的 AEA

在 B3LYP/6-311G(d) 水平下,计算得到的 Al_mP_n^- ($m + n = 2 \sim 6$) 的垂直电离能 VDE 和 Al_mP_n ($m + n = 2 \sim 6$) 的绝热电子亲合势 AEA 分别示于图 2 和图 3 中 (Al_5P 、 AlP_5 和 Al_2P_4 由于不具有 AEA 和 VDE 的实验值而无法与计算结果进行比较). 从图 2 看出, Al_mP_n^- 的绝热电子亲合势与实验值很好的吻合,且反映了实测值的变化趋势. 绝对误差最大的是 Al_3P^- 团簇,大约为 0.55 eV,而绝对误差

表 3 Al_mP_n 和 $Al_mP_n^-$ ($m+n=2\sim 6$) 团簇的总能量, 零点能和谐振频率Table 3 The total energies, zero point energy and vibrational frequencies of Al_mP_n and $Al_mP_n^-$ ($m+n=2\sim 6$)

Cluster	Structure	Total energy/a. u.	Zero point energy / (kJ/mol)	ν/cm^{-1}		
AlP	1n	-583.7466	2.72	437(σ)		
AlP ₂	2n	-925.1748	6.62	268(a_1)	301(a')	420(a_1)
Al ₂ P	3n	-826.2434	4.17	198(b_2)	208(a')	414(a_1)
Al ₂ P ₂	4n	-1167.6571	10.23	297(b_{2u})	310(b_{1u})	463(b_{1u})
AlP ₃	5n	-1266.5724	13.43	240(a_1)	333(b_2)	534(b_2)
Al ₃ P	6n	-1068.7352	7.98	137(a_1)	395(e')	
Al ₂ P ₃	7n	-1509.0619	17.12	218(b_2)	299(b_2)	
Al ₃ P ₂	8n	-1410.1153	12.35	176(a_1)	417(a_1)	
AlP ₄	9n	-1607.9679	18.36	377(a_1)	451(b_2)	
Al ₄ P	10n	-1311.1838	10.85	394(a_1)	447(a')	
Al ₅ P	11n	-1553.6465	16.90	274(a')	440(a')	
AlP ₅	12n	-1949.3743	22.66	228(a_1)	296(a')	
Al ₂ P ₄	13n	-1850.4455	20.05	250(b_1)	607(b_{1u})	
Al ₄ P ₂	14n	-1652.6008	17.32	286(b)	342(a_1)	369(a')
Al ₃ P ₃	15n	-1751.5451	22.71	298(a')	601(e')	
AlP ⁻	1a	-583.8221	3.17	510(σ)		
AlP ₂ ⁻	2a	-925.2469	7.27	325(a_1)	342(a_1)	534(σ_u)
Al ₂ P ⁻	3a	-826.3326	5.87	396(a_1)	481(b_2)	
Al ₂ P ₂ ⁻	4a	-1167.7274	9.81	346(b_2)	583(a')	
AlP ₃ ⁻	5a	-1266.6426	11.73	359(a')	370(a'')	375(e)
Al ₃ P ⁻	6a	-1068.7907	8.71	351(a_1)	390(b_2)	
Al ₂ P ₃ ⁻	7a	-1509.1539	16.33	349(a'')	547(a_1)	
Al ₃ P ₂ ⁻	8a	-1410.2159	13.66	410(b)	595(b)	
AlP ₄ ⁻	9a	-1608.0647	17.91	262(a_1)	282(a_1)	
Al ₄ P ⁻	10a	-1311.2521	11.50	380(e)	397(b_2)	
Al ₅ P ⁻	11a	-1553.7187	16.35	385(a')	444(a'')	
AlP ₅ ⁻	12a	-1949.4400	20.43	233(a')	321(a')	471(b_2)
Al ₂ P ₄ ⁻	13a	-1850.5288	22.29	324(a')	554(a')	
Al ₄ P ₂ ⁻	14a	-1652.6768	16.87	355(a_1)	367(a')	
Al ₃ P ₃ ⁻	15a	-1751.6387	21.03	324(b_1)	335(a'')	568(e')

最小的只有 0.1 eV. 从图 3 可看出 $Al_mP_n^-$ 的垂直电离能与实验值吻合的较好, 实验上 (n, m) = (1, 4)、(2, 3) 处的极大值 (n, m) = (1, 2)、(3, 1) 和 (4, 1) 处的极小值及 (n, m) = (4, 2) 处的减小趋势, 均在理论上得到良好重现. 最大的偏差出现在 Al_4P^- , 计算值比实验值低 21%, 而 AlP_2^- 、 $Al_3P_3^-$ 和 $Al_4P_2^-$ 的计算值与实验值则非常相近, 绝对误差仅为 0.005、0.005 和 0.01 eV.

4 结 论

采用密度泛函理论对 Al_mP_n ($m+n=2\sim 6$) 团簇及其阴离子的几何构型, 红外光谱和光电子能谱进行了研究, 得到 Al_mP_n 团簇及其阴离子的基态几何构型. 结果表明, 单线态的稳定结构是高对称的结构, 二重态稳定结构对称性较低. 在理论上计算出 Al_mP_n 的绝热电子亲和势和 $Al_mP_n^-$ 的垂直电离能与实验结果是一致的, 充分表明了所采用理论计

算方法的合理性和所选基态结构的正确性.

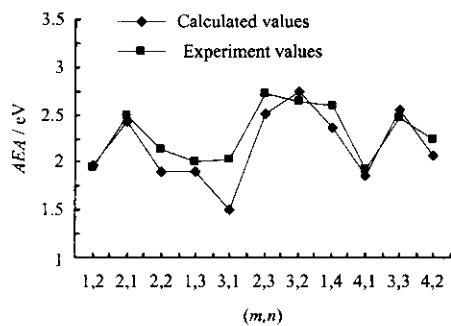


图2 Al_mP_n 的绝热电子亲和势

Fig. 2 The AEA of Al_mP_n cluster

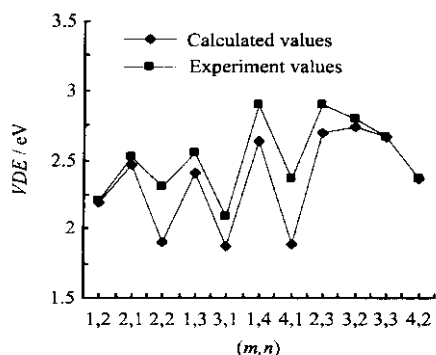


图3 Al_mP_n⁻ 的垂直电离势

Fig. 3 The VDE of Al_mP_n⁻ cluster

参 考 文 献

[1] Arnold C C , Neemark D M. *J. Chem. Phys.* , 1994 , **99** : 3353
 [2] Burton G R , Xu C , Arnold C C. *J. Chem. Phys.* , 1996 , **104** : 2757

[3] Gomez H , Taylor T R , Neemark D M. *J. Phys. Chem. A* , 2001 , **105** : 6886
 [4] Liu Z Y , Wang C R , Huang R B. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* , 1995 , **141** : 201
 [5] Allaham M A , Trucks G W , Raghavachari K. *J. Chem. Phys.* , 1992 , **96** : 1137
 [6] Tomasulo A , Ramakrishna M V. *J. Chem. Phys.* , 1996 , **105** : 10449
 [7] Feng P Y , Balasubramanian K. *Chem. Phys. Lett.* , 1999 , **301** : 458
 [8] Feng P Y , Balasubramanian K. *J. Phys. Chem. A* , 1999 , **103** : 9093
 [9] Feng P Y , Balasubramanian K. *Chem. Phys. Lett.* , 2000 , **318** : 417
 [10] Archibong E F , Gregorius R M , Alexander S A. *Chem. Phys. Lett.* , 2000 , **321** : 253
 [11] Hay P J , Wadt W R. *J. Chem. Phys.* , 1985 , **82** : 270
 [12] Balasubramanian K , Sumathi K , Dai D. *J. Chem. Phys.* , 1991 , **95** : 3494
 [13] Balasubramanian K , Feng P Y. *J. Phys. Chem. A* , 2001 , **105** : 11295
 [14] Rao B K , Jena P. *J. Chem. Phys.* , 1999 , **111** : 1890
 [15] Geske G D , Boldyrev A I , Li X , Wang L S. *J. Chem. Phys.* , 2000 , **113** : 5130
 [16] Rao B K , Jena P. *J. Chem. Phys.* , 2000 , **113** : 8838
 [17] Chen M D , Huang R B. *Chem. Phys. Lett.* , 2000 , **325** : 22
 [18] Piquini P , Canuto S , Fazzio A , *Nanostructured Materials* , 1998 , **10** : 635
 [19] Archibong E F , St-Amant A. *J. Phys. Chem. A* , 2002 , **106** : 5932