

原子团簇 P_{10} 模型的理论计算*

陈明旦** 罗海彬 李基涛 邱志金 黄荣彬 郑兰荪

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系 厦门 361005)

区泽棠

(香港浸会大学化学系 九龙)

摘要: 用分子图形学方法设计出 26 种 P_{10} 模型, 并对其进行了分子力学、PM3 半经验量子化学和 Hartree-Fock 从头算优化。在 P_{10} 原子团簇模型设计中, 磷原子采用一、二、三或四配位。大部分 P_{10} 的模型是在 P_9^+ 和 P_8 的模型上分别增加 1、2 个原子生成的, 这些模型包括 15 种在势能面上局域极小点和 11 种鞍点(或过渡态)。从模型优化后的能量比较可知, 2 个四面体 P_4 与 1 个 P_2 通过 4 个单键连接的桥式结构最稳定, 从最稳定楔状 P_5 可以衍生多种构型, 其中有一种的能量也相当低, 由正四面体 P_4 和楔状 P_5 衍生出的结构具有能量优势, 它们是构造大分子磷原子团簇的重要的结构单元。在模型几何优化中, 得到了带有 2 个一配位原子的特殊结构, 它含有 2 个三键(1.95 Å)。

关键词: 磷原子团簇; 同分异构体; P_{10} ; 分子力学; 从头计算

中图分类号: O624

文献标识码: A

1 引言

近年来, 除了广泛开展了碳原子团簇的研究外, 对于磷原子团簇的研究已引起愈来愈多兴趣, 已分别发表了成簇原子数为 24、35 和 89 的磷原子团簇正离子质谱图^[1-4]。为了构造大分子磷原子团簇的组合结构单元, 我们研究了 P_7^+ ^[5]、 P_8^+ ^[6] 和 P_9^+ ^[7] 的可能同分异构体结构, 并优化了 P_{23}^+ 至 P_{89}^+ 的磷原子团簇正离子的结构, 解释了由激光产生的磷原子团簇质谱图的尺寸分布^[8]。单质磷具有同素异构体多的特点(包括黑磷、单斜磷、三方磷、立方磷、红磷、白磷和不定型磷等)^[9]。磷原子团簇与单质磷一样存在许多的结构变体。迄今为止对磷原子团簇的理论计算已有不少报道^[2, 4-8, 10-21]。Häser 等人使用从头算和 MP2 方法计算 6 种 P_{10} 的原子团簇^[10]。Jones 等人采用密度泛函结合分子动力学的方法计算了 7 种 P_{10} 原子团簇^[14]。黄旭日等使用从头算研究了 3 种 P_{10} 原子团簇的电子结构^[19]。我们也曾用从头算比较了 4 种 P_{10} 原子团簇^[2]。由于先前对 P_{10} 的各种计算所选择的模型和方法颇不相同, 而且模型的数目又有限, 因此, 其结论不完全又存在差异。大分子磷原子团簇的形成是与小分子磷原子团簇密切相关的, 因此探讨小分子原子团簇的结构是研究大分子磷原子团簇结构的必要前期步骤。如果不能对数量足够结构进行研究, 则无法总结出其结构的规律性, 很可能影响对大分子原子团簇研究的准确性。本

* 国家自然科学基金重大课题和国家自然科学基金资助项目(29573117)。

** 通讯联系人, E-mail: mdchen@xmu.edu.cn

收稿日期: 1999-11-15; 修回日期: 2000-03-20。

文对 26 种 P_{10} 原子团簇的模型进行理论计算, 对其结构稳定性进行比较并从中总结出规律, 可望为新型原子团簇材料开拓和深入的理论探讨提供依据并丰富磷原子团簇化学的研究。

2 计算方法

磷元素处于第三周期, 其价层电子的组成为 $3s^2 3p^3 3d^0$ 。在磷原子团簇中, 原子与原子之间可能存在一、二、三、四或六配位形式, 三配位的原子由 3 个 σ 单键组成, 这是许多磷原子团簇最常见的成键方式。在不少的磷原子团簇中, 某些原子会是二配位或四配位, 但大部分的原子仍是三配位的。磷原子出现一配位的情况很少, 而六配位的磷原子只存在于某些特殊的情况中^[1]。在本文的 P_{10} 模型中, 包含了一、二、三和四配位的成键方式。

本文的计算采用分子图形、分子力学、量子化学结合并交互使用的方法, 首先使用分子图形方法编辑设计出所设想的模型, 并对此初始模型进行分子力学优化, 再进行半经验 PM3 量子化学优化以节省下一步优化的时间, 最后进行模型的 Hartree-Fock 从头算优化, 并使用分子图形软件显示优化后模型。分子模型的设计和显示、分子力学和 PM3 半经验量子化学优化在 PC/Pentium II 微机上运行 HyperChem 5.02 for Windows 95 程序^[2] 和 Desktop Molecular Modeller 3.0 for Windows 程序^[2], 量子化学程序使用 Gaussian 98 从头算程序^[2], 选择闭壳层体系, 应用含有极化函数 d 的 6-31G* 基组对所有原子进行全构型优化和振动频率计算, 其计算在 SUN3500 计算机上完成。

3 模型设计

P_{10} 的模型设计可由 P_8 增加 2 个磷原子或 P_9^+ 增加 1 个磷原子演变而成。 P_8 和 P_9^+ 原子团簇具有多种同分异构体^[6, 7], 由此可以衍生出多种不同构型的 P_{10} 原子团簇。图 1 和图 2 列出 26 种 P_{10} 的结构模型, 它们分别具有 C_{2h} 、 C_{3v} 、 C_{2v} 、 C_s 、 C_2 、 D_{2h} 、 D_{3h} 、 D_{4h} 和 D_{5h} 对称性。

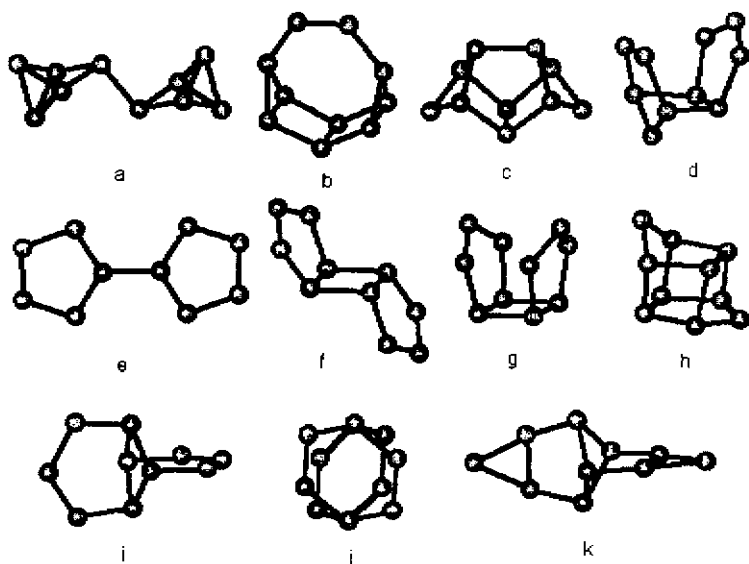


图 1 11 种 P_{10} 的非局域极小结构

Fig. 1 Eleven non-minimum structures of P_{10}

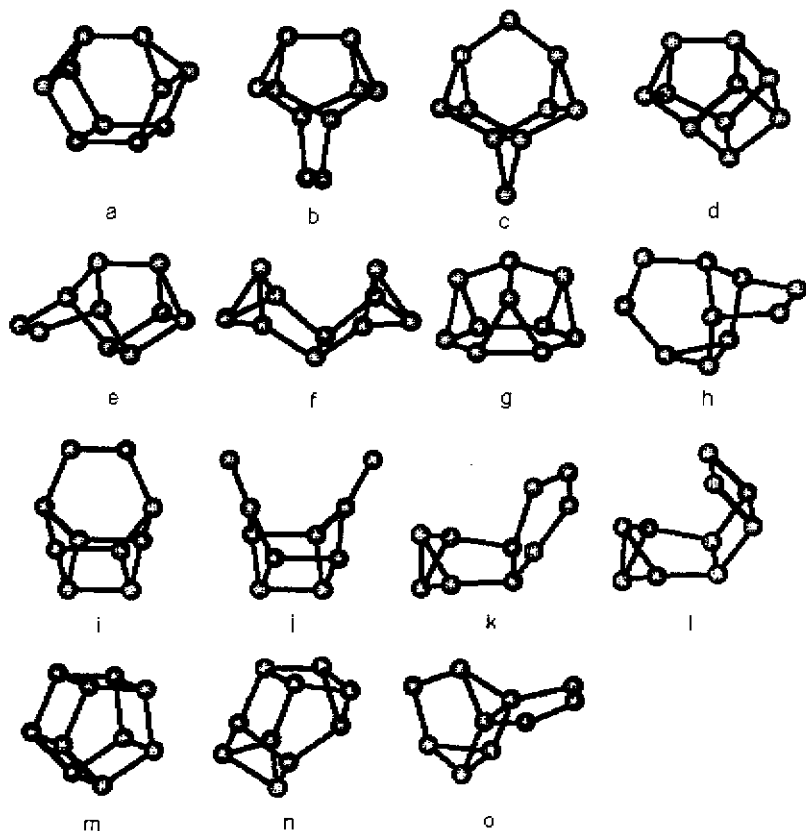
图2 15种 P_{10} 的局域极小同分异构体Fig. 2 Fifteen local minimums of P_{10} isomers

图 1a (C_{2v}) 是 2 个四面体的 P_4 演变来的, 它与图 2f 的区别在于 P_2 是水平地联接 2 个四面体的 P_4 , 图 1b (C_{2v}) 将 2 个二配位的原子水平地增加于楔状 P_8 的上方, 它带有 1 个双键。图 1c (C_{2v}) 则是在楔状 P_8 的左右两侧各增加的 1 个二配位的原子。图 1d (C_s) 是由 2 个变形的五员环交错连接生成的, 它有 5 个二配位原子 (3 个双键)。图 1e (D_{2h}) 是 2 个五员环连接的平面结构, 带有 8 个二配位的原子。图 1f (C_{2v}) 是由 2 个五员环构成的椅式构型。图 1g (C_{2v}) 则是由 2 个五员环构成船式构型。图 1h (C_s) 可视为正八面体对角棱断裂两个键后, 各加上 1 个二配位的原子。图 1i (C_{2v}) 有 2 个互相垂直的五员环平面, 每个带 2 个双键。图 1j (D_{4h}) 的 2 个四配位的原子位于四方柱的上下方。图 1k (D_{2d}) 带有 2 个互相垂直的平面, 左右侧各是 1 个三角形。

从图 2a 到 e 都是从最稳定楔状 P_8 衍生出的结构。图 2a (C_{2v}) 中是在 P_8 的底部加上 2 个原子生成 1 个四原子组成的平面。图 2b (C_{2v}) 所增加的 2 个二配位的原子位于 P_8 的下方, 这 2 个原子生成 1 个双键。图 2c (C_{2v}) 则是在 P_8 的上下部各增加 1 个二配位的原子。图 2d (C_{3v}) 是在 P_8 的底侧部水平地增加 2 个三配位原子。图 2e (C_s) 在 P_8 的底侧部垂直地增加 2 个二配位的原子。图 2f (C_{2v}) 是 2 个四面体的 P_4 分别断裂 1 个键之后与 P_2 通过单键联接成的结构。图 2g (C_{3v}) 的底部是一个平面六员环, 其上部是三方单锥的结构。图 2h (C_s) 共有 4 个二配位原子 (构成 2 个双键)。图 2i (C_{2v}) 是在正立方体 P_8 (O_h) 的一条棱边的键断裂后, 在其上方增加 2 个

生成双键的二配位的原子, 图 2j (C_{2v}) 则是增加的 2 个一配位互不成键的原子, 图 2k (C_s) 和图 2l (C_s) 都可视为 1 个 P_6 (带有四面体 P_4) 与另 1 个 P_4 连接生成的, 分别生成的 2、1 个双键。图 2m (D_{3h}) 是五方柱的结构。图 2n (C_2) 也可视为楔状 P_8 演变而来。图 2o (C_s) 是 P_7 加上 3 个二配位原子构成 1 个五员环而生成的。

4 结果和讨论

表 1 列出优化后 26 种 P_{10} 结构的对称性和总能量。图 2 列出 15 种优化后 P_{10} 的局域极小模型, 其图 2 中 c、h、i、j、k、l、o 所示的模型未见有文献报道过。在 4 个磷原子组成的磷原子团簇中, 正四面体 P_4 是最稳定的结构。图 2f 的结构是 2 个四面体 P_4 与 P_2 通过 4 个单键连接的桥式结构, 其总能量最低, Häser 等人的理论计算也得到相似的结果^[13]。最稳定中性的 P_5 是从四面体 P_4 棱边上增加 1 个二配位原子演变来的, 它的结构与图 1a 的左半边的 5 个原子相似。能量最低的中性 P_6 也是从四面体 P_4 增加 2 个二配位的原子演变过来的, 它的结构与图 2l 下半部 6 个原子相似。图 2k 和 l 均是由最稳定 P_6 (含有四面体 P_4) 和另一个 P_4 组成的结构, 因此, 可以认为由四面体 P_4 派生出的结构在能量方面具有优势, 在组成大分子磷原子团簇时, 它是值得注意的重要候选结构。

表 1 26 种 P_{10} 结构的对称性和总能量 (a.u.)

Table 1 The symmetries and total energies (a.u.) of the twenty-six P_{10} structures

Symmetry	Figure	Total energy	Symmetry	Figure	Total energy
C_{2v}	2a	-3407.19444	C_2	2n	-3407.24544
C_{2v}	2b	-3407.22411	C_s	2o	-3407.15396
C_{2v}	2c	-3407.11039	C_{2h}	1a	-3407.22261
C_{3v}	2d	-3407.24034	C_{2v}	1b	-3407.12405
C_s	2e	-3407.25623	C_{3v}	1c	-3407.16811
C_{2v}	2f	-3407.25925	C_s	1d	-3407.11222
C_{2v}	2g	-3407.22632	D_{2h}	1e	-3407.20074
C_s	2h	-3407.21103	C_{2h}	1f	-3407.15794
C_{2v}	2i	-3407.19241	C_{2v}	1g	-3407.15396
C_{3v}	2j	-3407.11321	C_s	1h	-3407.16117
C_s	2k	-3407.19245	C_{3v}	1i	-3407.16415
C_s	2l	-3407.21063	D_{3h}	1j	-3406.93238
D_{3h}	2m	-3407.21038	D_{2d}	1k	-3406.84236

最稳定 P_8 是楔状的构型 (C_{2v}), 而不是由 2 个四面体 P_4 直接相联生成的 C_{2h} 结构^[6]。图 2 a、b、c、d 和 e 都是楔状 P_8 派生的结构, 其中图 2 e 是在 P_8 的侧部增加 2 个二配位的原子生成 1 个双键, 它是次稳定的构型。图 2d (C_{3v}) 的总能量也很低, 它也可视为最稳定的 P_9^+ (C_{3v}) 再增加 1 个原子而演变来的, 原来 3 个二配位的原子均成三配位。楔状的 P_8 是一个重要的结构基元, 以它为基础可以演变出很多 P_9 和 P_{10} 的构型和 P_{25}^+ 至 P_{89}^+ 的磷原子团簇正离子的结构^[9]。因此, 楔状 P_8 也是组成大分子磷原子团簇的很重要结构基元。

Häser 等人使用从头算和 MP2 方法计算认为图 2f 最稳定^[10], Jones 等人使用密度泛函结合分子动力学的方法认为图 2e 最稳定^[10], 使用了 Becke-Perdew 交换势和相关校正后, 可以

明显地改善结合能^[9],我们也使用了密度泛函 ADF (Amsterdam Density functional) 2.01 程序对图 2 e 和 f 进行优化,比较其成键能量 (Bonding Energy),图 2 e (-4740.65 kJ/mol) 比 f (-4739.84kJ/mol) 只低了 -0.81 kJ/mol. 这是使用了两种不同计算方法所引起的差异,但不论是从头算或密度泛函,图 2 e 和 f 都比其它构型稳定. 这说明两者的能量差别不大,两者都可能稳定存在. 而它们的演变母体(四面体 P_4 和楔状 P_5) 都是组成大分子磷原子团簇的最重要的结构基元.

图 2 j 是一种很少见带单键的结构,它可视为在正立方体的 P_8 (O_8) 的一条棱边的键断裂后,在其左右上角的侧上方增加 1 个单配位的原子. 这个结构并非刻意设计的,而是在设计其它结构时,程序优化自动得到的. 单配位的原子是典型的三键 (1.95 Å), 它的成键能量相当高,是不稳定的同分异构体.

在势能面上,有两种类型的点是我们感兴趣的:局域极小点和鞍点(或过渡态). 对于局域极小点来说,所有的频率(力常数矩阵的本征值)均为正值. 对于鞍点(或过渡态)来说,则带有负本征值. 图 1 列出 11 种非局域极小结构. 从表 1 所列出总能量数值可看出图 1 的总能量普遍较高,但是有些却低于部分局域极小点的总能量. Häser 等人的计算包括了图 1a, Jones 等人的计算包括了图 1e^[10, 14]. 图 1a 也是由 P_2 连接 2 个四面体 P_4 的结构,它也可视为是 2 个最稳定的中性 P_3 直接连接的结构. 图 1e 则是连接 2 个平面五员环 P_5 的平面结构. 图 1d, e, f, g 都是与平面五员环 P_5 结构密切相关. 图 1f 是椅式结构,图 1g 则是船式结构. 在一般的情况下,椅式构型的能量低于船式构型. 图 1j 带有 2 个四配位的原子,而四配位原子多数出现在正离子的原子团簇中,在中性原子很少出现,其总能量很高. 图 1k 则是能量最高的构型.

图 2a, d, f, g, m, n 和图 1a 的模型中,全部的磷原子都是三配位的,其能量普遍较低,而模型中带有其它配位方式(一、二和四配位)原子的总能量普遍较高,但有些带 2 个二配位原子(1 个双键)的构型的能量也较低,例如图 2d 和 b. 这种规律在中性 P_{10} 之外的其它磷原子团簇则可能会出现反常.

在分子轨道程序的几何优化过程中,无法象分子力学那样跨越过能垒去得到更小能量. 因此,它无法保证得到的优化后结构是最稳定的,而只能说得到一个稳定点. 该稳定点可能是局域极小点或鞍点(或过渡态). 在磷原子团簇的模型设计中,如果不考虑足够数量的模型,则很可能无法得到足够数量的同分异构体,也无法正确地总结出结构的规律性. 这将影响对大分子磷原子团簇研究的准确性. 这种情况在原子数目多的大分子磷原子团簇中尤为明显. 随着原子团簇的原子数目的增加,原子团簇的同分异构体数目也必然增加. 在势能面上存在大量的能量相近的势阱,还有存在其它局域极小点的可能性. 以上对 P_{10} 结构可能性的预测有待于实验或其它研究的进一步证实.

参 考 文 献

- [1] Martin T P. *Z. Phys. D*, 1986, **3**: 211
- [2] Huang Rongbin, Li Hongdi, Lin Zhenyang, Yang Shihe. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 1418
- [3] Liu Z Y, Huang R B, Zheng L S. *Z. Phys. D*, 1996, **38**: 171
- [4] Huang Rongbin (黄荣彬), Liu Zhaoyan (刘朝阳), Zhang Peng (张 鹏), Zhu Yongbon (朱永宝), Lin Fengchen (林逢辰), Zhao Jianhong (赵剑虹), Zheng Lansun (郑兰荪). *Chin. J. Struct. Chem.* (结构化

- 学), 1993, 12(3): 180
- [5] Chen M D, Huang R B, Zheng L S, Au C T. *Main. Group. Metal. Chem.*, 1999, 12(8): 479
- [6] Chen Mingdan (陈明旦), Li Jitao (李基涛), Huang Rongbin (黄荣彬), Zheng Lansun (郑兰荪), Au Chak Tong (区泽棠). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1999, 12: 395
- [7] Chen Mingdan (陈明旦), Li Jitao (李基涛), Huang Rongbin (黄荣彬), Zheng Lansun (郑兰荪). *J. Xiamen Univ.*(厦门大学学报), 1999, 32: 726
- [8] Chen M D, Li J T, Huang R B, Zheng L S, Au C T. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 305: 439
- [9] Zhou Gongdu (周公度). *Inorganic Structure Chemistry* (无机结构化学), Science Press (科学出版社), Beijing(北京), 1982: 237
- [10] Häser M, Schneide U, Ahlrichs R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114: 9551
- [11] Häser M, Treutler O. *J. Chem. Phys.*, 1995, 102: 3703
- [12] Häser M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116: 6925
- [13] Jones R O, Hohl D. *J. Chem. Phys.*, 1990, 92: 6710
- [14] Jones R O, Seifert G. *J. Chem. Phys.*, 1992, 96: 7564
- [15] Ballone P, Jones R O. *J. Chem. Phys.*, 1994, 100: 4941
- [16] Gimarc B M, Warren D S. *Inorg. Chem.*, 1993, 32: 1850
- [17] Hu C H, Shen M, Schaefer III H F. *Teor. Chim. Acta.*, 1994, 88: 29
- [18] Yilmaz H. *J. Mol. Struc (Theochem)*, 1992, 257: 285
- [19] Huang Xuri (黄旭日), Feng Jiannan (冯健男), Li Zesheng (李泽生), Sun Jiazhong (孙家钟), Zhang Gang (张刚). *Chem. J. Chin. Univ.*(高等学校化学学报), 1996, 17: 1116
- [20] Feng J N, Cui M, Huang X R, Otto P, Gu F L. *J. Mol. Struc (Theochem)*, 1998, 425: 201
- [21] Rulišek L, Havlas Z, Hermánek S, Plešek J J. *Can. J. Chem.*, 1998, 76: 1274
- [22] Hypercube Inc., *HyperChem Reference Manual*, Waterloo, Ontario, Canada, 1996
- [23] James M, Crabbe C, Appleyard J R, Lay C R. *Desktop Molecular Modeller*, Walton Street, Oxford, Great Britain, Oxford University Press, 1994
- [24] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, *et al.* Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998

Theoretical Calculations for the Models of Phosphorus Clusters P_{10} *

Chen Mingdan** Luo Haibin Li Jitao

Qiu Zhijin Huang Rongbin Zheng Lansun

(State Key Laboratory for Physics Chemistry of Solid Surface,

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Au Chak Tong

(Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Kowloon)

Abstract Twenty-six P_{10} models were acquired with molecular graphics and then carried out the optimizations with molecular mechanics, PM3 semi-empirical and ab initio calculations. The phosphorus atoms could be in one-fold, two-fold, three-fold and four-fold in these models. Most of models are designed by adding one or two atoms in the P_8 and P_9^+ clusters. Fifteen models having local minimum on the potential-energy surface are showed. Eleven models (the saddle point or the transitive state) having negative eigenvalue also be displayed. From comparing the total energies of the different models, the structures derived from the tetrahedral P_4 by connecting P_2 with four single bonds are favor in the total energy. Many models can be derived from cuneane P_8 by adding two two-fold atoms, one of them is quite stable also. The tetrahedral P_4 and the cuneane P_8 play the important roles in the compositions of the large phosphorus clusters. A special structure containing two one-fold atoms, two triple bond (1.95 Å), was obtained after geometry optimization. The total energies of negative eigenvalue are normally higher than the local minimum.

Key words Phosphorus clusters, Isomers, P_{10} , Molecular mechanics, ab initio

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 29573117).

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: mdchen@xmu.edu.cn