

$H_8Si_8O_{12}$ 和 $H_8Si_7TiO_{12}$ 团簇的 几何构型和电子结构的从头算研究*

韩聚广**，潘必才，施蕴渝

(中国科技大学生命科学院, 国家同步辐射实验室, 物理系, 合肥 230026)

摘要: 应用 HF、MP2 和杂化的 B3LYP 方法, 使用 3-21G 基组, 对 $H_8Si_8O_{12}$ 和 $H_8Si_7TiO_{12}$ 团簇的几何构型、总能进行了计算, 并在 B3LYP/3-21G 的水平上对硅原子的核磁共振化学位移进行了研究, 得到的几何构型, 以及核磁共振化学位移与实验结果进行了比较, 发现吻合得很好。计算了 $H_8Si_8O_{12}$ 和 $H_8Si_7TiO_{12}$ 团簇的 Mulliken 布居数的大小。并对 Si 原子被 Ti 原子取代前后的 $H_8Si_8O_{12}$ 体系的几何构型、Mulliken 布居数的变化进行了比较和研究。

关键词: 团簇; 电子结构; 从头算

中图分类号: O641.12+1

文献标识码: A

1 前言

最近, 由于微观多孔材料的应用价值和潜在的催化作用, 人们进行了大量的努力来发展新的微观多孔材料^[1-8]。可是, 氧化硅纳米粒子的研究还很短暂^[9-11], 尽管二氧化硅的重要应用, 从分子水平上来了解二氧化硅和它的作用还是很基础的。很少以孤立的二氧化硅分子或团簇在电子水平上做理论研究, John 等应用分子动力学方法和初始发展模拟研究晶体和无规律凝聚相的二氧化硅的粒子作用势的方法, 对 $(SiO_2)_n$ ($1 \leq n \leq 8, n = 18$) 的结构和能量进行模拟^[12]。Wang、Nayak 等对 Si_nO_m 和 Si_3O_n ($n = 16$) 进行了实验研究^[9, 11], 并从实验结果中获得电子的平衡几何构型和结合能、最高占据轨道(HOMO)和最低占据轨道(LUMO)的能隙信息。Nayak 等应用密度泛函方法对 Si_3O_n ($n = 1, 4, 6$) 的电子布居数、几何构型、垂直和绝热电子亲合势进行了理论研究^[11], 发现了 SiO 结构方式及规律, 并对原子的布居数进行了比较与研究。

对于无机体系而言, 八角形硅氧笼子结构的热稳定性和它反应中的恢复结构表面的重复性是人们特别关注的。已经报道 Uinyl 取代的八角形硅氧笼子结构具有抵抗热的作用并且为多孔材料, 并给出相应的 X 射线衍射和红外结果^[13, 14]。因而, 研究二氧化硅体系和纳米结构的结构、化学键、稳定性和其它特性是很重要的^[15]。煅烧钛包含的立体空心硅氧化合物能得到高表面积的钛硅氧化物^[16], 实验结果表明其为空心笼子结构。

在本文中, 我们在 MP2、HF 和 B3LYP 水平上, 应用 3-21G 基组, 对八角形的硅氧笼子结构的平衡几何构型(见图 1)、总能量、核磁共振化学位移进行了系统性的理论研究。并与实验

* 国家 863 基金资助项目。

** 通讯联系人, Email: jghan@ustc.edu.cn

收稿日期: 1999-11-16; 修回日期: 2000-05-10。

结果进行了比较。

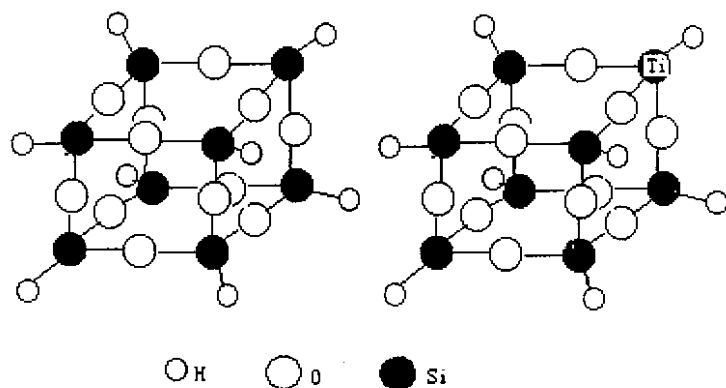


图 1 $H_8Si_7TiO_{12}$ 和 $H_8Si_8O_{12}$ 团簇的结构

Fig.1 Structures of $H_8Si_7TiO_{12}$ and $H_8Si_8O_{12}$ clusters

2 计算方法

我们的计算方法是基于从头算自恰场分子轨道理论。利用从头算方法,在 HF、MP2 和 B3LYP 水平上,应用 3-21G 基组,对体系的总能、平衡几何构型,以及电子结构进行了计算^[16]。在 B3LYP 方法中,交换能以 Beck^[17]形式表示,相关能以 LYP^[18]形式表示。所有体系的计算是应用 GAUSSIAN94 软件并在全电子的水平上完成的。为了检测数值结果,我们计算了平衡几何构型和 NMR 化学位移,并与实验结果进行了比较^[13]。

3 结果和讨论

3.1 几何构型和总能

在 HF、MP2 和 B3LYP 水平上,应用 3-21G 基组对 $H_8Si_8O_{12}$ 体系进行了几何构型优化。理论计算获得的体系的平衡几何构型和总能,以及几何构型的实验结果列入表 1。在 MP2/3-21G 水平上对 $H_8Si_8O_{12}$ 体系计算获得的平衡几何构型的结果几乎与在 B3LYP/3-21G 水平上的获得结果一致。然而,在 HF/3-21G 水平上,Si-H 和 Si-O 键键长是 1.48 和 1.64 Å,比 MP2/3-21G 和 B3LYP/3-21G 水平上获得的键长短。

表 1 在 HF、MP2 和 B3LYP 水平上利用 3-21G 基组获得的 $H_8Si_8O_{12}$ 团簇的几何构型

Table 1 Geometry of $H_8Si_8O_{12}$ cluster obtained at the HF, MP2 and B3LYP level employing 3-21G basis sets

	B3LYP	MP2	HF	Exp.
$R(Si-H)/\text{Å}$	1.4679	1.466	1.4548	
$R(Si-O)/\text{Å}$	1.666	1.667	1.6435	1.610
$\angle OSiH(^{\circ})$	110.66	110.73	111.69	
$\angle OSiO(^{\circ})$	108.26	108.22	107.16	108.9
$\angle SiOSi(^{\circ})$	149.384	149.703	152.800	149.5
$E_{tot}/\text{Hartree}$	-3207.54	-3200.50	-3198.79	

在 B3LYP/3-21G、MP2/3-21G 和 HF/3-21G 水平上,对 $H_8Si_8O_{12}$ 体系计算而获得的 Si-O 键键长分别是 1.666、1.667 和 1.644 Å,比实验结果 1.610 Å 大。然而,利用 B3LYP/3-21G 和 MP2/3-21G 方法对 $H_8Si_8O_{12}$ 获得的 $\angle OSiO$ 和 $\angle SiOSi$ 比利用 HF/3-21G 方法获得的小。相反,利用 B3LYP/3-21G 和 MP2/3-21G 方法对 $H_8Si_8O_{12}$ 获得的 $\angle OSiH$ 比利用 HF/3-21G 方法获得的大。利用 B3LYP/3-21G 和 MP2/3-21G 方法对 $H_8Si_8O_{12}$ 获得的 $\angle OSiO$ 和 $\angle SiOSi$ 键角计算结果与报道的实验结果相一致。

在 B3LYP/3-21G 水平上,对 $H_8Si_7TiO_{12}$ 体系进行了几何构型优化。获得的结果列入表 2 和表 3。从 $H_8Si_7TiO_{12}$ 体系看, $\angle TiOSi$ 计算结果变为 107.18° ,它比 $H_8Si_8O_{12}$ 之中的 $\angle SiOSi$ 键角的值小。在 $H_8Si_7TiO_{12}$ 体系中,远离 Ti 的 $\angle SiOSi$ 与 $H_8Si_7TiO_{12}$ 体系之中的 $\angle SiOSi$ 键角相一致。 $H_8Si_7TiO_{12}$ 体系中的 Ti-O 和 Ti-H 的键长分别是 1.779 和 1.69 Å,近 Ti 的 O-Si 键键长是 1.688 Å,它比 $H_8Si_7TiO_{12}$ 体系之中远 Ti 的 O-Si 键键长和 $H_8Si_8O_{12}$ 体系之中的 O-Si 键键长长。

表 2 $H_8Si_7TiO_{12}$ 团簇的 Mulliken 原子净布居数Table 2 Mulliken atomic net population of $H_8Si_7TiO_{12}$ cluster

Atom	Si	O	O	Ti	Si	H	H
	Near Ti	far from Ti	near Ti		far from Ti	near Ti	far from Ti
B3LYP/3-21G	1.49	-0.86	-0.74	1.11	1.49	-0.19	-0.196

表 3 优化的 $H_8Si_7TiO_{12}$ 团簇的结构(键长, Å; 键角, $^\circ$)Table 3 Optimized geometry of $H_8Si_7TiO_{12}$ cluster (Å for bondlength, $^\circ$ for bondangle)

$R(Si-H)$	$R(Ti-H)$	$R(Ti-O)$	$R(Si-O)$	$R'(Si-O)$	$\angle OTiO$	$\angle OSiO$	$\angle SiOTi$	$\angle 'OSiO$	$\angle OSiO$
1.470	1.690	1.779	1.688	1.665	107.87	107.18	148.69	108.28	150.10

* $R'(Si-O)$ and $\angle 'OSiO$ are far from Ti atom

$H_8Si_8O_{12}$ 体系的总能计算结果列入表 1 之中。不难发现:对同一个研究体系而言,应用 B3LYP/3-21G 方法获得的总能比应用 MP2/3-21G 和 HF/3-21G 方法计算获得的总能低。从我们的计算结果来看,由于 B3LYP/3-21G 方法考虑了体系的交换相关能,因而,与 MP2/3-21G 和 HF/3-21G 方法相比,计算获得的能量低,并且可靠、合理、准确。对 $H_8Si_8O_{12}$ 体系保持 T_d 点群对称性的情况下,在 B3LYP/3-21G 水平上相应于此体系的能隙(HOMO-LUMO)是 2.77 eV。对 $H_8Si_7TiO_{12}$ 体系,在 B3LYP/3-21G 水平上,总能是 -3765.02 Hartree,能隙是 6.42 eV,相应的电子态是 $^1A'$ 。

表 4 $H_8Si_8O_{12}$ 团簇的 Mulliken 原子净布居数Table 4 Mulliken atomic net population of $H_8Si_8O_{12}$ cluster

	B3LYP/3-21G	MP2/3-21G	HF/3-21G
Si	1.490	1.996	0.953
O	-0.860	-1.084	-1.108
H	-0.198	-0.281	-0.291

3.2 Mulliken 原子的布居

在 B3LYP/3-21G、MP2/3-21G 和 HF/3-21G 水平上,计算获得的体系的 Mulliken 原子的布居列入表 4。结果表明电子的交换相关能影响了电子的 Mulliken 布居数。我们应用 HF/3-21G 方法计算得到的 Mulliken 布居数比应用 B3LYP/3-21G 和 MP2/3-21G 方法计算得到的结果大。然而,应用 B3LYP/

3-21G 方法获得的 Mulliken 布居比应用 MP2/3-21G 方法获得的小。应用 B3LYP/3-21G 方法保持 T_d 点群对称性对 $H_8Si_8O_{12}$ 体系计算获得的 Si、O 和 H 的 Mulliken 净布居的计算结果分别为 1.49、-0.86 和 -0.198。我们的 Mulliken 计算结果表明在 $H_8Si_8O_{12}$ 体系中的 Si、O 原子的布居代表了部分的离子键成分。这种现象与 $(SiO_2)_n^{[11]}$ 团簇的理论结果相一致,并且发现部分离子键的成分的大小受到 Si_nO_m 团簇的大小的影响。

$H_8Si_8O_{12}$ 体系中的一个 Si 被 Ti 原子取代后,我们应用 B3LYP/3-21G 方法对 $H_8Si_8TiO_{12}$ 体系计算获得的 Si 原子的 Mulliken 净电荷布居是 1.49,其大小与 $H_8Si_8O_{12}$ 体系中的 Si 原子的净电荷布居的大小是一致的。然而,氧原子的净电荷布居却发生了变化。在接近 Ti 原子的氧原子的 Mulliken 净布居数是 -0.74, H 的 Mulliken 净电荷布居是 0.19 个电子电荷,因此,在 $H_8Si_7TiO_{12}$ 体系中, O 和 H 原子的 Mulliken 净电荷布居比 $H_8Si_8O_{12}$ 体系中相应的 O 和 H 原子的 Mulliken 净电荷布居的数值小。可是,在远离 Ti 原子的 O 原子的 Mulliken 净电荷布居的数值保持不变,其值与 $H_8Si_8O_{12}$ 体系之中的 O 原子的 Mulliken 净电荷布居的数值相等。另外, $H_8Si_7TiO_{12}$ 体系中 Ti 原子的 Mulliken 净电荷布居数值的大小是 1.107,它比 $H_8Si_8O_{12}$ 体系中的相同位置的 Si 原子的 Mulliken 净电荷布居数值要大。

3.3 NMR 化学位移

我们在对 $H_8Si_8O_{12}$ 体系进行计算时,降低了体系的对称性,而保持了 C_{3v} 点群对称性。在 B3LYP 水平上应用 3-21G 基组对 $H_8Si_8O_{12}$ 体系的 NMR 特性进行了计算,得到 $H_8Si_8O_{12}$ 体系中硅原子的 NMR 化学位移 δ 依次为 527.052、527.483 和 577.026,其平均值为 543.854。以硅烷为参考,获得 $H_8Si_8O_{12}$ 体系中 Si 原子的 NMR 化学位移 δ 为 60.164。实验报道的 $H_8Si_8O_{12}$ 体系中 Si 原子的化学位移 δ 是 59.66^[13], Si 原子化学位移的理论计算结果与实验结果相一致。

4 结 论

$H_8Si_8O_{12}$ 的几何优化,总能的计算是在 B3LYP、MP2 和 HF 水平上应用 3-21G 基组进行模拟的。在 B3LYP/3-21G 水平上理论获得的 $H_8Si_8O_{12}$ 体系几何构型参数与实验报道的结果相吻合。同时,我们对 $H_8Si_8O_{12}$ 和 $H_8Si_7TiO_{12}$ 体系的 Mulliken 布居数也进行了计算,并对 Ti 取代 Si 后, $H_8Si_8O_{12}$ 体系的布居数的变化进行了分析。利用 B3LYP/3-21G 对 $H_8Si_8O_{12}$ 体系中的 Si 原子的 NMR 化学位移进行了计算,获得 δ 是 60.16,与实验报道的结果 59.66 相一致。总之, $H_8Si_8O_{12}$ 体系中的 Si 原子被 Ti 原子取代后, $H_8Si_8O_{12}$ 体系的几何构型、Mulliken 布居数受到取代 Ti 原子的影响。

参 考 文 献

- [1] Lopez T, Moran M, Navarrete S, Herrera L, Gomez L. *J. Non-cryst. Solid*, 1992, **147**:753
- [2] Zhang C, Bonneau F B, Bondomme C, Laine R M, Soles C L, Hrsitov H A, Yee A F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**:8380
- [3] Shea K J, Loy D A, Webster O. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**:6700
- [4] Hsuie G H, Lee R H, Jeng R J. *Chem. Mater.*, 1997, **9**:883
- [5] Rubinsztain S, Zeldin M, Fife W K. *Macromolecules*, 1991, **24**:2682
- [6] Bein T, Brown K, Frye G C, Brinker C J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**:7640
- [7] Dire S, Pagani E, Babohneau F, Ceccato R C, Carturea G. *Mater J. Chem.*, 1997, **7**:67
- [8] Okui T, Saito Y, Okubo T, Sadakaza M. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 1995, **5**:127

- [9] Wang L S , Nicolas J B , Dupusi M , Wu H , Colson S D. *Phys. Rev. Lett.* , 1997 , **78** : 4450
- [10] Li S , Silvers S J , El - shall M S. *J. Phys. Chem. B* , 1997 , **101** : 1794
- [11] Nayat S K , Rav B K , Khanna S N , Jena P. *J. Chem. Phys.* , 1998 , **109** : 1245
- [12] Harkless J A , Strillinger D K , Stillinger F H. *J. Phys. Chem.* , 1996 , **100** : 1098
- [13] Unno M , Takada K , Matsumoto H. *Chem. Lett.* , 1998 , **1** : 489
- [14] Kobayashi T , Hayashi T , Tanaka M. *Chem. Lett.* , 1998 , **1** : 763
- [15] Brus L. *J. Phys. Chem.* , 1994 , **98** : 3575
- [16] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H W , Scuseria G E , Robb M A , Pople J A. Gaussian , Inc. , Pittsburgh PA , 1998
- [17] Wada K , Nakashita M , Bundo M. *Chem. Lett.* , 1988 , **1** : 765
- [18] Becke A D. *Phys. Rev. A* , 1988 , **38** : 3098
- [19] Lee C , Wang W , Parr R G. *Phys. Rev. B* , 1988 , **37** : 785
- [20] Wang L S , Desai S K , Wu H , Nicholas J B. *Z. Phys. D* , 1997 , **40** : 36

Ab Initio Theoretical Investigation on Geometry and Electronic Structure of $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ and $\text{H}_8\text{Si}_7\text{TiO}_{12}$ Clusters

Han Juguang** , Pan Bikai , Shi Yunyu

(School of Life Science , National Synchrotron Radiation Laboratory and Department
of Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026)

Abstract Geometry optimization , the total energies and chemical shift of Si in $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ and $\text{H}_8\text{Si}_7\text{TiO}_{12}$ clusters are calculated at the level of HF , MP2 and B3LYP employing 3 - 21G basis sets. The obtained theoretical results of geometry , together with the chemical shift of Si , $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ cluster is in good agreement with the experimental results. Geometry of $\text{H}_8\text{Si}_7\text{TiO}_{12}$ cluster is also discussed.

Key words Cluster , Electronic structure , ab initio

* Project supported by China 863 grant.

** To whom correspondence should be addressed.