[Article]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

$\text{Al}_m\text{N}_2^-(m=1\sim 8)$ 团簇的结构与稳定性

马文瑾 武海顺*

(山西师范大学化学与材料科学学院, 山西 临汾 041004)

摘要 用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法, 在 6-311G* 水平上对 $\text{Al}_m\text{N}_2^-(m=1\sim 8)$ 团簇的几何构型、电子结构、振动频率、电荷分布与成键方式进行了理论研究. 结果表明, Al_mN_2^- 团簇的基态结构有两种基本构型, 一种是以 N—N 键为核心, 周围与 Al 原子配位形成的; 另一种是由两个 $\text{Al}_n\text{N}(n<m)$ 分子碎片通过共用 Al 原子或 Al—Al 键相互结合形成的. 对 Al_nN 分子碎片相互结合形成的基态结构亲和能讨论得到, m 为奇数的 Al_mN_2^- 团簇比 m 为偶数的稳定.

关键词: Al_mN_2^- 团簇, 密度泛函理论, 基态结构, 稳定性

中图分类号: O641

Structure and Stability of $\text{Al}_m\text{N}_2^-(m=1\sim 8)$ Clusters

MA, Wen-Jin* WU, Hai-Shun

(School of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Shanxi Linfen 041004, P. R. China)

Abstract The geometric configurations, electronic structures, vibrational frequencies, and atomic charge of the $\text{Al}_m\text{N}_2^-(m=1\sim 8)$ clusters were studied using the B3LYP (DFT) method at 6-311G* level. The results show that there exist two types of bonding character in the ground state of Al_mN_2^- clusters. One is formed through N—N bonds and aluminum atom, the other is combined with $\text{Al}_n\text{N}(n<m)$ fragments in virtue of Al or Al—Al bond. The combined structures with Al_nN fragments with odd m are more stable than those with even m from the analysis of the affinity energy.

Keywords: Al_mN_2^- clusters, Density functional theory, Ground state structure, Stability

我们在文献[1-2]中报道了 Al_mN_2 和 Al_mN_2^+ 团簇的基态结构与稳定性规律, 发现 Al_mN_2 和 Al_mN_2^+ 团簇的基态结构存在于两种基本构型中, 并且 m 为偶数的 Al_mN_2 团簇比 m 为奇数的稳定. 随着 AlN 薄膜材料研究的深入, 以及新 Al_mN_n 离子团簇的不断发现^[3-4], Al_mN_n 离子团簇的理论和实验研究也越来越重要^[5-12]. Nayak 等^[5]用广义梯度近似 GGA 和局域自旋密度近似 LSDA 方法对 $\text{Al}_m\text{N}(m<6)$ 团簇中化学键的性质进行了讨论. Bong 等^[6]用 *ab initio* 方法分别研究了 Al_3N 、 AlN_3 和 Al_2N_2 团簇的结构和稳定性. Andrews 等^[7]用 Laser-Ablated 实验方法得到了 Al_2N 、 AlN_2 和 Al_2N_2 团簇的红外谱图. Kandalam 等^[8-10]用

GGA 方法研究了 $(\text{AlN})_m(m=3\sim 6)$ 团簇的结构与稳定性. Costales 等^[11-12]用 GGA 方法分别对 Al_2N 、 AlN_2 、 Al_2N_2 团簇和 $\text{Al}_m\text{N}_2(m=2\sim 6)$ 团簇的化学键成键特性以及 Al_2N_2 、 Al_3N_3 团簇的稳定构型进行了研究. 本文对 $\text{Al}_m\text{N}_2^-(m=1\sim 8)$ 团簇进行了理论研究, 得到了其基态结构和稳定性规律. 其结论对于理解小尺寸团簇的形成机理以及寻找更大尺寸团簇的理论研究可提供有意义的参考.

1 计算方法

用自编的分子设计程序 MoleAdjust 对 $\text{Al}_m\text{N}_2^-(m=1\sim 8)$ 团簇中一些能量较低的可能构型进行结构

Received: July 13, 2005; Revised: September 29, 2005. *Correspondent, E-mail: cailiao@dns.sxtu.edu.cn; Tel: 0357-2052468

国家自然科学基金(20341005)和山西省自然科学基金(20011015)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

图 1 Al_mN_2^- 团簇基态结构的几何构型

Fig.1 Geometric configuration of the ground state structures of Al_mN_2^- clusters

设计和点群确定. 对设计的所有构型, 首先在 HF/STO-3G 水平上进行初次结构优化; 第二步是将初次优化得到的各团簇中能量较低的结构及其可能存在的几种对称性再次采用 MoleAdjust 软件进行点群调整, 作为 B3LYP/6-31G* 水平的初始参数重新进行结构优化; 最后对第二步优化所得能量较低的 3~10 种结构在更高层次上用 B3LYP/6-311G* 方法进行更精确的优化和频率计算, 最终确定了 Al_mN_2^- ($m=1\sim 8$) 团簇的基态构型. 全部工作均采用 Gaussian 98 程序, 在山西师范大学材料化学研究所 SGI/O2 工作站上完成.

2 结果讨论

2.1 基态结构的几何构型和电子结构

图 1 中结构 a~h 分别为采用 B3LYP/6-311G* 方法优化得到的 Al_mN_2^- ($m=1\sim 8$) 团簇基态结构示意图, 表 1 为这些团簇基态结构的对称性和几何参数. 如图 1 所示, Al_mN_2^- 团簇在 $m\leq 3$ 时为线状结构; $m=4\sim 5$ 时为平面结构; $m\geq 6$ 时为立体结构.

a 是 Al 原子与 N—N 键端位相连形成具有 $C_{\infty v}$ 对称性的 N—N—Al 线状结构. N—N 键键长 0.115 nm, 比文献[2]报道的中性结构键长 0.113 nm 伸长了 0.002 nm. Al—N 键键长 0.197 nm, 比相应的中性结构键长 0.202 nm 缩短了 0.005 nm, 表明得到一个电子的结构 a, Al—N 键强度会增强.

b 是 2 个 Al 原子与 N—N 键端位相连形成具

表 1 Al_mN_2^- 团簇基态结构的对称性和几何参数

Table 1 Geometric parameters and symmetries of the ground states of Al_mN_2^- clusters

Structure	Symmetry	Atom	d / nm	Structure	Symmetry	Atom	d / nm
a	$^1\Sigma^+$	$C_{\infty v}$	N(1)-N(2)	g	1A_1	C_{2v}	Al(4)-Al(8)
			N(2)-Al(3)				0.304
b	$^2\Sigma^-$	$D_{\infty h}$	N(1)-N(2)				N(1)-Al(3)
			N(1)-Al(3)				0.179
c	$^1\Sigma^+$	$D_{\infty h}$	N(1)-Al(3)				N(2)-Al(6)
			N(1)-Al(4)				0.187
d	$^2B_{2u}$	D_{2h}	N(1)-Al(3)				N(2)-Al(8)
			N(1)-Al(4)				0.192
			N(1)-Al(5)				Al(4)-Al(6)
			Al(5)-Al(7)				0.294
e	1A_1	C_{2v}	N(1)-Al(3)	h	2B_1	D_{2d}	Al(4)-Al(7)
			N(1)-Al(4)				0.294
			N(1)-Al(5)				Al(6)-Al(7)
			Al(5)-Al(7)				0.263
f	2A_1	D_{2d}	N(1)-Al(3)				Al(6)-Al(8)
			N(1)-Al(4)				0.274
			N(1)-Al(5)				Al(8)-Al(9)
			Al(4)-Al(7)				0.276

有 $D_{\infty h}$ 对称性的线状结构. N—N 键键长 0.123 nm, 与文献[12]报道的键长完全一致. Al—N 键键长 0.179 nm, 比文献[12]报道的 0.182 nm 缩短了 0.003 nm. 与结构 **a** 相比, N—N 键伸长了 0.008 nm, Al—N 键则缩短了 0.018 nm. 可见, 随着 Al 原子数的增加会削弱 N—N 键的强度.

c 是 2 个 Al_2N 分子碎片通过共用 1 个 Al(3) 原子形成具有 $D_{\infty h}$ 对称性的线状结构. Al(3)—N(1) 键长 0.171 nm, 与文献[2]中报道的中性结构键长完全一致. Al(4)—N(1) 键长 0.174 nm, 比文献[2]中报道的中性结构键长 0.172 nm 伸长了 0.002 nm.

d 是 2 个以 N 为中心周围与 3 个 Al 原子相配位的 Al_3N 分子碎片通过共用 Al(4) 和 Al(5) 原子形成具有 D_{2h} 对称性的二维结构. 结构中 4 个 Al—N 桥键键长均为 0.189 nm, 分别比文献[2]和[11]报道的中性结构桥键键长 0.185 和 0.187 nm 伸长了 0.004 和 0.002 nm. 2 个 Al—N 端键键长均为 0.178 nm, 分别比文献[2]和[11]报道的中性结构端键键长 0.183 和 0.187 nm 缩短了 0.005 和 0.009 nm.

e 也是 2 个以 N 为中心周围与 3 个 Al 原子相配位的 Al_3N 分子碎片通过共用 1 个 Al(3) 原子形成的具有 C_{2v} 对称性的平面结构. 2 个 Al—N 桥键键长 0.191 nm, 比相应的中性结构键长 0.183 nm 伸长了 0.008 nm. 4 个 Al—N 端键键长非常接近, 两种 Al—N 键键长分别为 0.183 和 0.180 nm, 比相应的中性结构键长 0.184 nm 分别缩短了 0.001 和 0.004 nm.

f 为 2 个以 N 为中心周围与 3 个 Al 原子相配位的 Al_3N 分子碎片通过 Al—Al 键对尾相连形成具有 D_{2d} 对称性的三维结构. 结构中有 6 个 Al—N 键, 两种 Al—N 键键长分别为 0.179 和 0.187 nm, 4 个 Al—Al 桥键键长完全一致, 均为 0.304 nm.

g 是 1 个以 N 为中心周围与 3 个 Al 原子相配位的 Al_3N 分子碎片和 1 个以 N 为中心周围与 4 个 Al 原子相配位的 Al_4N 分子碎片通过 4 个 Al—Al 桥键交错相连形成具有 C_{2v} 对称性的立体结构. 结构中 7 个 Al—N 键长变化范围为 0.179~0.192 nm, 4 个 Al—Al 桥键键长均为 0.294 nm, 其余 4 个 Al—Al 键长变化范围为 0.263~0.276 nm.

h 是 2 个以 N 为中心周围与 4 个 Al 原子配位的 Al_4N 分子碎片通过 4 个 Al—Al 桥键相连形成具有 D_{2d} 对称性的立体交错 ST(staggered) 式结构. 结构中 8 个 Al—N 键长非常接近, 两种 Al—N 键键长

分别为 0.192 和 0.193 nm, 4 个 Al—Al 桥键键长均为 0.274 nm, 其余 8 个 Al—Al 键长变化范围为 0.267~0.279 nm.

分析以上几何构型可以看出, $m \leq 2$ 的多氮和双聚体 $Al_mN_2^-$ 团簇基态结构是以 N—N 键为核心周围与 Al 原子相配位形成的; $m=3\sim 8$ 的富铝结构是由两个 Al_mN 分子碎片通过共用 Al 原子或 Al—Al 键相互结合形成的. 分析各基态结构的化学键特征不难发现, N—N 成键的结构中, 只存在 N—N 键和 Al—N 键, 并且 N—N 键键长随着 m 的增大在伸长. 与文献[11]报道的 N—N 键强度随着配位体的增加会被削弱的结论是一致的. 在 Al_mN 分子碎片相互结合形成的结构中, $m \leq 5$ 时, N 原子间通过共用 Al 原子形成 N—Al—N 桥键, 结构中只存在 Al—N 键. $m > 5$ 时, N 原子间通过 Al—Al 键形成 N—Al—Al—N 桥键, 结构中 Al—N 键和 Al—Al 键共存. 由于 Al 原子中奇数电子的特点, 团簇自旋多重度随着 m 的增大出现 1、2 交替变化. 这些均为今后能较快找到更大尺寸的 $Al_mN_2^-$ 团簇基态结构提供了一条有效途径.

2.2 振动频率

在确定簇合物 $Al_mN_2^-$ ($m=1\sim 8$) 基态结构的过程中, 对每一种团簇我们分别计算了 3~10 种能量较低结构的谐振频率, 得到了图 1 所示基态结构的振动频率 ν 和振动强度 I . 表 2 只给出了图 1 所示基态结构的最小振动频率和振动强度最大值对应的振动频率, 括号中为对称振动方式. ν 值最小的振动频率可以反映所得结构是否存在虚频, I 值最大的振动频率可以反映红外光谱中最强吸收峰的位置. 由表 2 可以看出, 图 1 所有结构振动频率的波数均为

表 2 $Al_mN_2^-$ 基态结构的振动频率和振动强度

Table 2 Vibrational frequencies and intensities on the ground states of $Al_mN_2^-$

ν / cm^{-1}		$I/(\text{km} \cdot \text{mol}^{-1})$	ν / cm^{-1}		$I/(\text{km} \cdot \text{mol}^{-1})$
a	202.3(A)	12.83	e	40.9(A ₂)	0.00
	1887.6(Σ)	1362.25		889.0(A ₁)	66.44
b	111.2(Π_u)	1.08	f	31.1(E)	0.00
	765.4(Σ_u)	90.84		911.6(B ₂)	1408.35
c	37.7(Π_u)	1.23	g	37.4(B ₁)	1.09
	1242.5(Σ_u)	1447.09		924.2(A ₁)	864.61
d	45.6(B _{3u})	0.08	h	20.8(A ₂)	0.00
	931.9(B _{1u})	1130.99		700.7(B ₂)	697.26

a-h are the ground state structures.

The symmetry of the vibrational mode is in parenthesis.

表 3 Al_mN_2^- 和 Al_mN_2 基态结构各原子上的电荷(Q/e)

Table 3 Atomic charge(Q/e) of the ground state structures of Al_mN_2^- and Al_mN_2

Structure	$Q(1)$	$Q(2)$	$Q(3)$	$Q(4)$	$Q(5)$	$Q(6)$	$Q(7)$	$Q(8)$	$Q(9)$	$Q(10)$
a	-0.207	-0.223	-0.570							
a'	-0.038	-0.200	0.239							
b	-0.302	-0.302	-0.198	-0.198						
b'	-0.346	-0.346	0.346	0.346						
c	-0.761	-0.761	0.479	0.022	0.022					
c'	-0.756	-0.756	0.758	0.377	0.377					
d	-0.922	-0.922	0.169	0.254	0.254	0.169				
d'	-0.899	-0.899	0.349	0.551	0.551	0.349				
e	-0.965	-0.965	0.146	0.226	0.165	0.226	0.165			
e'	-1.007	-1.007	0.551	0.407	0.324	0.407	0.324			
f	-0.961	-0.961	0.242	0.109	0.109	0.242	0.109	0.109		
f'	-0.983	-1.034	0.375	0.311	0.311	0.248	0.387	0.387		
g	-0.971	-1.017	0.241	0.149	0.149	0.074	0.074	0.151	0.151	
g'	-0.967	-1.025	0.362	0.303	0.303	0.232	0.232	0.280	0.280	
h	-1.013	-1.013	0.159	0.159	0.098	0.098	0.098	0.098	0.159	0.159
h'	-1.068	-1.068	0.485	0.194	0.194	0.194	0.485	0.194	0.194	0.194

a~h and a'~h' are the ground state structures of Al_mN_2^- and Al_mN_2 respectively.

正值,表明图 1 优化所得结构均为势能面上的稳定点,验证了相应的结构为基态结构.

2.3 原子上净电荷分布与成键

表 3 给出了由自然键轨道(NBO)得到的 Al_mN_2^- ($m=1\sim 8$) 团簇基态结构 a~h 和相应的中性结构 a'~h' 中各原子上的净电荷分布. 由表 3 数据可以看出,在 Al 和 N 相互作用形成 Al_mN_2 团簇基态结构 a'~h' 的过程中,发生了 Al 原子上电荷向 N 原子上的转移,这种电荷转移的作用使得 Al_mN_2 团簇基态结构中 Al 原子显正电性, N 原子呈负电性. 得到 1 个电子的 Al_mN_2^- 团簇基态结构中的 Al 原子上净电荷明显增多. 因此结构 a~h 与 a'~h' 相比可以看出, N—N 成键结构中的 Al 原子呈负电性, Al—N 键长均有缩短. 在 Al_mN 分子碎片相互结合形成的结构中,相应结构上的 Al—N 端键键长明显缩短, Al—N 桥键由于环和笼内离域效应增大,键长略有伸长.

2.4 能 量

为了寻求基态结构随 m 变化表现出的规律性,表 4 给出了 $\text{Al}_m\text{N}_2^-(m=1\sim 8)$ 团簇基态结构 a~h 的总能量(E_T)、零点能(E_Z)、摩尔热容(C_m)、标准熵($S^\ominus$). 从基态结构 a~h 的 E_Z 、 C_m 和 $S^\ominus$ 变化趋势可以看出,随着 m 的递增, E_Z 、 C_m 和 $S^\ominus$ 数值均呈现增大趋势,其中 C_m 数值为等梯度增加趋势,增加幅度约为 $21.37\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. E_Z 和 $S^\ominus$ 数值呈现近似线性的增

加趋势,平均增加幅度分别为 $3.18\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $42.33\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

在研究 Al_mN_2^- 团簇稳定性的过程中,我们考虑如下化学反应:

相应的能量变化定义为:

$$\Delta E_m = mE_{\text{Al}} + E_{\text{N}} + E_{\text{N}^-} - E_{\text{Al}_m\text{N}_2^-}$$

图 2 为 Al_mN_2^- 团簇的原子化能 ΔE_m 与 m 的关系. 可以看出, Al_mN_2^- 团簇的 ΔE_m 随着 m 的增大近似线性增大. ΔE_m 的平均增加幅度约为 $265.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

表 4 Al_mN_2^- 团簇基态结构的能量及热力学性质

Table 4 Total energy and thermodynamical parameters of the ground states of Al_mN_2^- clusters

Structure	$E_T(\text{a.u.})$	E_z	C_m	$S^\ominus$
		($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
a	-351.954241	16.65	41.76	244.75
b	-594.443967	22.15	59.30	281.45
c	-836.998777	25.06	80.42	340.04
d	-1079.503744	28.19	97.59	376.70
e	-1321.969437	30.17	121.27	424.64
f	-1564.429020	31.57	145.75	493.45
g	-1806.908131	36.72	167.28	503.84
h	-2049.360157	41.33	189.65	521.31

E_T is total energy; E_z is zero-point energy; C_m is molar heat capacity; $S^\ominus$ is standard entropy.

图2 Al_mN_2 团簇的原子化能 ΔE_m 与 m 的关系Fig.2 Atom energy of Al_mN_2 clusters ΔE_m versus m

为了进一步考察 Al_mN_2 团簇的稳定性,我们通过计算中性和负离子基态能量之差可以得到图3所示的 Al_mN_2 ($m=1\sim 8$)团簇的亲能和(E_a). E_a 值越大,表明相应的 Al_mN_2 团簇稳定性越高.由图3可以看出, N—N成键结构的 E_a 值随着 m 的增大而增大.由两个 Al_nN 分子碎片相互结合形成的结构中, E_a 值随着 m 的递增基本呈现峰谷交替变化规律.当 m 为奇数时, E_a 值较大,能量出现峰值;当 m 为偶数时, E_a 值较小,能量出现极小值,说明 m 为 4、6、8 偶数时,所对应的 Al_mN_2 团簇稳定性较差, m 为 3、5、7 奇数时,所对应的 Al_mN_2 团簇较稳定.

3 结 论

(1) 以 N—N 键为核心,周围与 Al 原子相配位或两个 Al_nN 分子碎片相互结合形成的构型作为设计 Al_mN_2 ($m>n$) 团簇的初始结构,可以较快找到各团簇的基态结构.

(2) 多氮和双聚体的 Al_mN_2 团簇基态结构是以 N—N 键为核心周围与 Al 原子相配位形成的. $m=3\sim 8$ 的富铝结构是由两个 Al_nN 分子碎片通过共用 Al 原子或 Al—Al 键相互结合形成的.

(3) N—N 成键的基态结构中,只存在 N—N 键和 Al—N 键. Al_nN 分子碎片相互结合形成的基态结构中, $m\leq 5$ 时, N 原子间通过共用 Al 原子形成 N—Al—N 桥键,结构中只存在 Al—N 键; $m>5$ 时, N 原子间通过 Al—Al 键形成 N—Al—Al—N 桥键,结构中 Al—N 键和 Al—Al 键共存.

图3 Al_mN_2 团簇的亲能和 E_a 与 m 的关系Fig.3 Affinity energy of Al_mN_2 clusters E_a versus m

(4) 由两个 Al_nN 分子碎片相互结合形成的 Al_mN_2 ($m=3\sim 8$) 团簇基态结构中, m 为奇数的团簇比 m 为偶数的稳定.

References

- Ma, W. J.; Wu, H. S. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**: 290 [马文瑾, 武海顺. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**: 290]
- Ma, W. J.; Wu, H. S. *Acta Chim. Sinica*, **2005**, **63**: 1269 [马文瑾, 武海顺. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2005**, **63**: 1269]
- Zheng, L. S.; Huang, R. B. *Sci. Found. China*, **1998**, **3**: 187 [郑兰荪, 黄荣彬. 中国科学基金(*Zhongguo Kexue Jijin*), **1998**, **3**: 187]
- Chu, C.; Ong, P. P.; Chen, H. F. *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, **137**: 9197
- Nayak, S. K.; Khanna, S. N.; Jena, P. *Phys. Rev. B*, **1999**, **57**: 3787
- Bong, H. B.; Liu, Z. Y. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 1250
- Andrews, L.; Zhou, M.; Chertihin, G. V.; Bare, W. D. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**: 1656
- Costales, A.; Kandalam, A. K.; Pendas, A. M.; Blanco, M. A.; Recio, J. M.; Pandey, R. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 4368
- Kandalam, A. K.; Blanco, M. A.; Pandey, R. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 6080
- Kandalam, A. K.; Blanco, M. A.; Pandey, R. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 1945
- Costales, A.; Blanco, M. A.; Pendas, A. M.; Kandalam, A. K.; Pandey, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 4116
- Costales, A.; Pandey, R. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 191