

# 铬-磷二元团簇( $\text{CrP}_4^+$ , $\text{CrP}_8^+$ )的量子化学研究

王素凡<sup>1,2</sup> 封继康<sup>1</sup> 孙家锺<sup>1</sup> 高 振<sup>2</sup> 孔繁敖<sup>2</sup>

(1. 吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130023;

(2. 中国科学院化学研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

**摘要** 在相应的实验基础上, 利用量子化学方法(DFT/B3LYP)对  $\text{CrP}_4^+$  和  $\text{CrP}_8^+$  的各种可能构型进行理论计算, 预测了各团簇的稳定构型, 所得结果能较好地说明有关团簇的光解实验结果.

**关键词** 铬-磷二元团簇; 几何构型; 电子结构

中图分类号 O641.2

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)04-0648-04

金属磷化物, 由于其丰富而独特的结构特性和在众多领域中的广泛应用而在无机化学和结构化学中自成一系. 许多过渡金属可形成多种磷化物, 磷与过渡金属之间可形成离子键、共价键或类金属键, 而且磷能够以单独或聚合的形式形成链状、环状、笼状或层状等多种结构与金属进行配位<sup>[1~3]</sup>. 最近, 我们利用激光溅射方法进行磷与过渡金属元素铬的团簇形成实验<sup>[4]</sup>. 在铬-磷团簇的生成实验中, 经过不同样品的飞行时间质谱分析得出所生成的铬-磷原子簇主要为富磷二元团簇  $\text{Cr}_n\text{P}_m^+$  ( $m > n$ ). 由质谱中可以观察到  $\text{CrP}_m^+$  的丰度最大, 且团簇离子强度分布有明显的奇偶振荡效应, 即  $m$  为偶数时团簇离子的强度最大, 特别是  $\text{CrP}_4^+$  和  $\text{CrP}_8^+$  的强度非常大. 铬-磷团簇的紫外激光光解实验证明, 对于  $\text{CrP}_m^+$  团簇离子, 以失去 P2 和 P4 的方式进行光解. 可以推测, 在铬-磷团簇中应存在两类磷原子, 一类参与团簇骨架形成; 另一类不参与团簇骨架形成, 只作为外围配体存在, 光解时易被剥落. 我们在此实验基础上对铬-磷团簇  $\text{CrP}_4^+$  和  $\text{CrP}_8^+$  进行理论计算研究, 通过对团簇的可能结构分析, 对铬-磷团簇的形成规律进行理论预测.

## 1 理论与计算方法

在 O200 服务器上用 Gaussian 98 程序中的密度泛函(DFT/B3LYP)方法, 选择 LANL2DZ 双  $\zeta$  基组, 并考虑极化函数的影响, 对  $\text{CrP}_4^+$  和  $\text{CrP}_8^+$  团簇的可能结构进行量子化学计算.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CrP}_4^+$ 构型的稳定性

设计并优化  $\text{CrP}_4^+$  的几何构型如图 1, 部分优化所得的几何参数和性质参数列于表 1. 通过比较总能量可以得出各种构型的稳定性顺序  $3 > 4 > 7 > 2 > 5 > 8 > 1 > 6 > 9$ . 由  $\text{P}_m^+$  团簇的研究中得出了  $\text{P}_4^+$  团簇的稳定构型的主要几何结构为具有  $C_s$  或  $C_{2v}$  对称性的蝶式结构和具有  $C_{3v}$  对称性的三棱锥结构<sup>[5,6]</sup>. 而在团簇  $\text{CrP}_4^+$  中两种较稳定的构型分别为构型 3 和 4. 对  $\text{CrP}_4^+$  团簇的构型与  $\text{P}_4^+$  团簇的构型进行比较可以得出二者的关系, 其中构型 3 为蝶式的  $\text{P}_4^+$  团簇与 Cr 作用的结果, 而构型 4 明显地为三棱锥结构的  $\text{P}_4^+$  团簇与 Cr 作用的产物. 从构型的能量和键长可发现构型 3 更稳定. 由  $\text{CrP}_4^+$  的激光光解实验已经得出  $\text{CrP}_4^+$  的光解通道主要有两条: 其一为  $\text{CrP}_4^+ \rightarrow \text{CrP}_2^+ + \text{P}_2$ ; 其二为  $\text{CrP}_4^+ \rightarrow \text{Cr}^+ + \text{P}_4$ . 没有奇数 P 原子剥离, 与实验结果相结合, 可以预测  $\text{CrP}_4^+$  团簇稳定的几何构型应为构型 3, 因为在构型 3 中 Cr 原子直接与 2 个 P1 原子相连, 所以在一定的能量作用下, 可以是 2 个 P2 原子被剥离, 也可以 4 个 P

收稿日期: 2000-12-20.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29890210)资助.

联系人简介: 封继康(1938 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事理论化学研究. E-mail: JikangF@yahoo.com

原子以  $\text{P}_4$  团簇的形式被剥离, 而构型 4 中 Cr 原子直接与 3 个 P1 原子相连, 如果有 P 原子被剥离应该首先剥离 1 个 P 原子, 而这种现象在实验中并未发现, 所以可以预测在实验中得到的  $\text{CrP}_4^+$  团簇的几何构型应为具有  $C_{2v}$  对称性的几何结构 3.

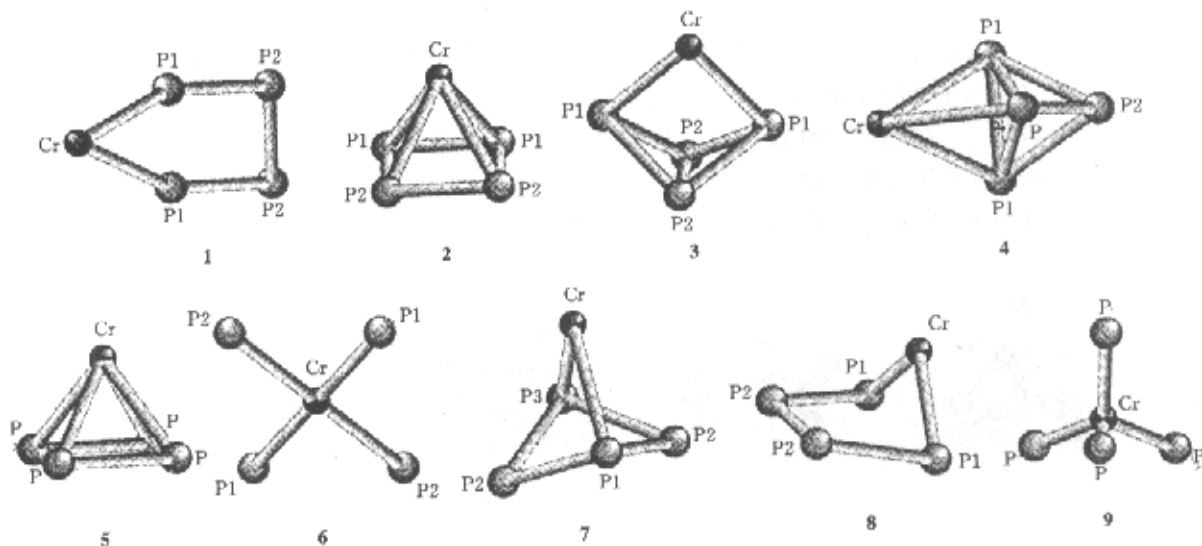


Fig. 1 Geometrical structures of  $\text{CrP}_4^+$  optimized by B3LYP

Table 1 The optimized bond length, Mulliken charge and the total energy of the more stable isomers of  $\text{CrP}_4^+$  and  $\text{CrP}_8^+$

Structure	Symmetry	Bond length/nm		Mulliken charge		$E_{\text{total}}/\text{a. u.}$
3(Fig. 1)	$C_{2v}$	Cr—P1	0.223 7	Cr	0.365 7	-112.057 1
		P1—P2	0.227 8	P1	0.116 8	
		P2—P2	0.220 8	P2	0.200 3	
4(Fig. 1)	$C_{3v}$	Cr—P1	0.268 3	Cr	0.496 9	-112.051 8
		P1—P1	0.231 1	P1	0.096 2	
		P1—P2	0.220 2	P2	0.214 4	
2(Fig. 2)	$C_s$	Cr—P1	0.242 6	Cr	0.204 1	-138.183 3
		Cr—P2	0.245 7	P1	0.002 9	
		P1—P3	0.222 5	P2	0.054 2	
		P2—P4	0.226 1	P3	0.106 1	
		P3—P5	0.219 9	P4	0.159 7	
		P4—P5	0.228 8	P5	0.103 5	
3(Fig. 2)	$C_s$	Cr—P1	0.235 7	Cr	0.265 7	-138.167 2
		Cr—P2	0.242 5	P1	0.134 5	
		P1—P3	0.214 6	P2	0.078 4	
		P2—P3	0.226 6	P3	0.034 3	
		P3—P4	0.237 5	P4	0.104 1	
		P4—P4	0.222 0	P5	0.110 2	
4(Fig. 2)	$C_s$	Cr—P1	0.244 6	Cr	-0.440 2	-138.170 9
		Cr—P2	0.220 2	P1	0.178 7	
		P1—P3	0.197 5	P2	0.239 5	
		P2—P4	0.227 8	P3	0.204 8	
		P4—P5	0.221 9	P4	0.137 0	
				P5	0.148 3	
8(Fig. 2)	$D_{2d}$	Cr—P1	0.224 3	Cr	-0.339 2	-138.186 5
		P1—P2	0.228 5	P1	0.138 0	
12(Fig. 2)	$D_{2h}$			P2	0.196 8	-138.178 8
		Cr—P1	0.229 7	Cr	-0.419 4	
		P1—P2	0.225 0	P1	0.184 6	
				P2	0.170 3	

## 2.2 CrP<sub>8</sub><sup>+</sup> 构型的稳定性

从文献[7~11]中可以得出 P<sub>8</sub> 中性团簇的较稳定构型主要有 7 种, 构型 1 为具有 C<sub>2v</sub> 对称性的楔形结构, Jones 等<sup>[11]</sup>曾预言此构型为最稳定构型. 构型 2 为具有 C<sub>s</sub> 对称性的几何构型. 构型 3 为具有 D<sub>2h</sub> 对称性的平面双五元环构型. 构型 4 为具有 D<sub>2d</sub> 对称性的几何构型. 构型 5 为具有 O<sub>h</sub> 对称性的立方烷构型. 构型 6 为具有 D<sub>2h</sub> 对称性的双 P<sub>4</sub> 团簇的 2 个 P 原子作用形成的几何构型. 构型 7 为具有 C<sub>2v</sub> 对称性的梯形结构. 有关文献指出在形成大分子磷团簇时, 一般以 P<sub>8</sub> 为结构单元相互作用形成团簇的几何构型应为稳定构型<sup>[4,5]</sup>. 在此结论的基础上, 以不同的 P<sub>8</sub> 异构体为母体, 以 Cr<sup>+</sup> 离子与 P<sub>8</sub> 团簇在不同位置上互相作用的结构为构型基础, 来设计并优化 CrP<sub>8</sub><sup>+</sup> 的几何构型. 得到的几何构型如图 2, 其中 CrP<sub>8</sub><sup>+</sup> 的几何结构与 P<sub>8</sub> 团簇的几何构型之间的关系见表 2.

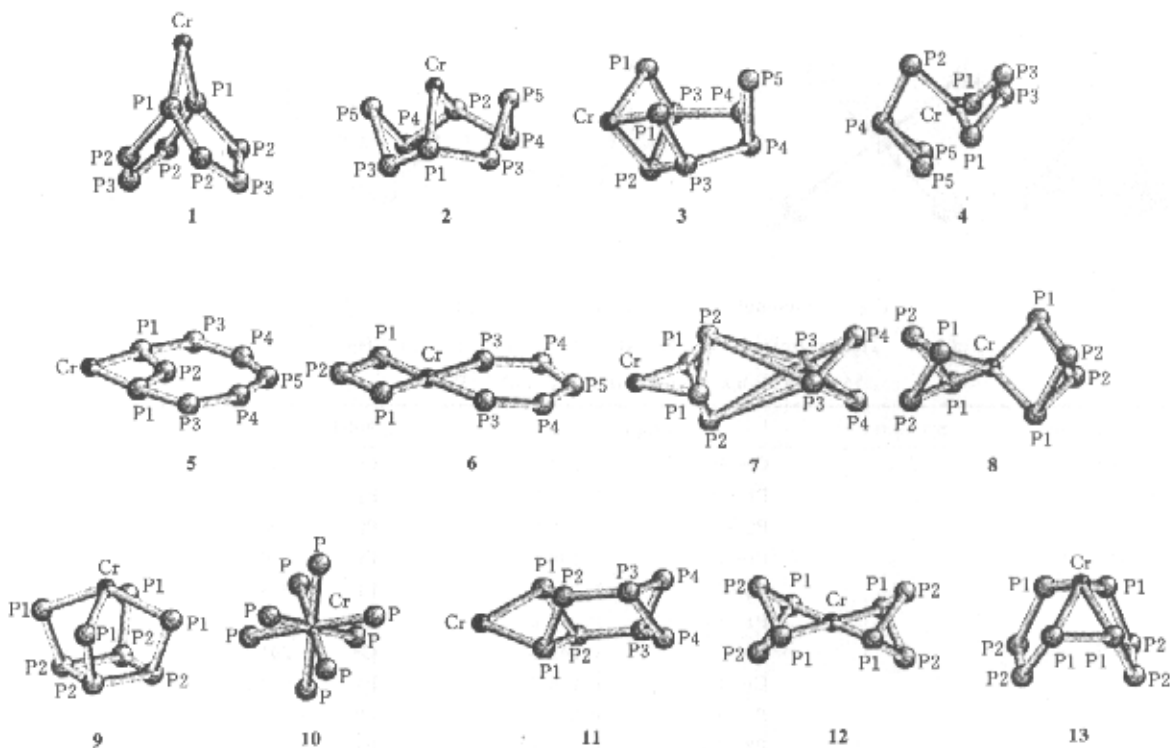


Fig. 2 Geometrical structures of CrP<sub>8</sub><sup>+</sup> optimized by B3LYP

Table 2 The relationship between the structure of CrP<sub>8</sub><sup>+</sup> and geometry of P<sub>8</sub> cluster

P <sub>8</sub>	1	2	3	4	5	6	7
CrP <sub>8</sub> <sup>+</sup>	1	2,3,4	5,6	7,8	9,10	11,12	13

由图 2 和表 2 可见, 在 P<sub>8</sub> 的各种几何构型基础上, 以 Cr<sup>+</sup> 离子与 P<sub>8</sub> 团簇在不同几何位置作用成键形成 CrP<sub>8</sub><sup>+</sup> 团簇, 优化其几何结构得出的部分结果亦列于表 1, 由于 Cr<sup>+</sup> 离子与 P<sub>8</sub> 团簇的作用位置不同, 团簇的稳定性亦不同, 如构型 7 和 8 均在 P<sub>8</sub> 的 D<sub>2d</sub> 构型基础上形成, 但是它们的能量差别却很大. 并且 P<sub>8</sub> 的构型特点对团簇的稳定性也有很大的影响, 由以 P<sub>8</sub> 的 C<sub>s</sub> 构型为基础而形成的构型的稳定性都较高, 而以平面 D<sub>2h</sub> 构型和 O<sub>h</sub> 构型为基础形成的几何构型的稳定性较低. 总体看来, CrP<sub>8</sub><sup>+</sup> 团簇的稳定构型的结构特点为 Cr 与 P 原子之间以两到三键作用, 并且尽可能形成闭合的三维结构, 而开环与平面构型的稳定性较差. 由体系的总能量可以得出较稳定构型主要有构型 8, 2, 12, 4 和 3(表 1). 对这些构型作进一步的分析, 构型 8, 12 和 4 中, Cr 原子带正电荷, 而构型 2, 3 中 Cr 原子带负电荷; 并且在构型 2, 3, 4 中 Cr—P 原子之间的键长约为 0.24 nm 左右, 而在构型 8 与 12 中键长均小于 0.23 nm. 并且构型 8 和 12 的区别在于 2 个 P<sub>4</sub> 原子团簇的相对位置不同, 因为 Cr 原子主要是通过 3d 电子与 P 原子作用成键, 所以与之成键的 P 原子都在同一平面上的构型的稳定性较差, 故构型 8 更稳定.

从 CrP<sub>8</sub><sup>+</sup> 的光解实验可知, 在实验中 CrP<sub>8</sub><sup>+</sup> 只有一种光解通道为 CrP<sub>8</sub><sup>+</sup> → CrP<sub>4</sub><sup>+</sup> + P<sub>4</sub>. 由理论计算所

得的较稳定构型的几何结构预测各种构型发生光解反应的可能结果得知, 构型 2 中  $\text{P}_2\text{—P}_4$ ,  $\text{P}_4\text{—P}_5$  之间的作用较弱, 如果发生光解反应, 则易剥离单个的 P 原子, 这一点与实验不符; 构型 3 中较弱的成键作用为  $\text{Cr—P}_2$ ,  $\text{P}_3\text{—P}_4$ ,  $\text{P}_2\text{—P}_3$  之间的作用, 可剥离 P 原子或  $\text{P}_3$  原子团; 而构型 4 为不完全闭合构型, 且  $\text{Cr—P}_1$  的作用较  $\text{Cr—P}_2$  的作用弱得多,  $\text{P}_2\text{—P}_4$  之间作用也较弱, 所以在激光作用下应剥离较小的  $\text{P}_2$  或  $\text{P}_3$  原子团. 由此可以看出, 前三种构型可发生的光解反应与实验结果并不能很好地吻合. 对构型 8 和 12 的几何结构与光解实验进行比较分析, 可以看出在构型 8 和 12 中  $\text{Cr}^+$  离子同时与 2 个  $\text{P}_4$  原子团作用, 如果发生光解反应, 很容易使其中的 1 个  $\text{P}_4$  原子团剥离, 而形成  $\text{CrP}_4^+$  团簇, 这一点预测与实验上的反应结果刚好吻合, 由此可以进一步说明  $\text{CrP}_8^+$  团簇的稳定构型应是以  $\text{Cr}^+$  离子与  $\text{P}_4$  团簇形成的构型, 并且由于构型 8 的稳定性更高, 所以可预测构型 8 为  $\text{CrP}_8^+$  团簇的最稳定构型.

### 参 考 文 献

- 1 Wells A. F.. Structural Inorganic Chemistry[M], London: Oxford University Press, 1975: 673—678
- 2 HUANG Rong-Bin(黄荣彬), LIU Zhao-Yang(刘朝阳), LIN Feng-Chen(林逢辰) *et al.*. Chemistry (化学通报)[J], 1993, (8): 26—27
- 3 LIU Zhao-Yang(刘朝阳), HUANG Rong-Bin(黄荣彬), ZHENG Lan-Sun(郑兰荪). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1997, 18(2): 293—296
- 4 HUAN Chun-Ying(韩春英), XING Xiao-Peng(邢小鹏), GAO Zhen(高 振) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, 22(4): 622—625
- 5 Liu Z. Y., Huang R. B., Zheng L. S.. J. Phys. D[J], 1996, 38: 171—175
- 6 HUANG Rong-Bin(黄荣彬), LIU Zhao-Yang(刘朝阳), ZHANG Peng(张 鹏) *et al.*. Chinese J. Struct. Chem. (结构化学)[J], 1993, 12: 180—183
- 7 Häser M., Schneider U., Ahlrichs R.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1992, 114: 9 551—9 559
- 8 Häser M.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1994, 116: 6 925—6 926
- 9 CHEN Ming-Dan(陈明旦), LI Ji-Tao(李基涛), HUANG Rong-Bin(黄荣彬) *et al.*. Chinese J. Chem. Phys. (化学物理学报)[J], 1999, 12: 395—400
- 10 Gimare B. M., Warren D. S.. Inorg. Chem. [J], 1993, 32: 1 850—1 857
- 11 Jones R. O., Hohl D.. J. Chem. Phys. [J], 1990, 92: 6 710—6 715

## Quantum Chemical Study of Transition Metal Chromium-Phosphorous Binary Clusters $\text{CrP}_4^+$ and $\text{CrP}_8^+$

WANG Su-Fan<sup>1,2</sup>, FENG Ji-Kang<sup>1\*</sup>, SUN Chia-Chung<sup>1</sup>, GAO Zhen<sup>2</sup>, KONG Fan-Ao<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China;

2. State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** The possible geometrical structures and relative stability of transition metal chromium-phosphorous clusters  $\text{CrP}_4^+$  and  $\text{CrP}_8^+$  are explored by means of density functional theory (DFT) quantum chemical calculations (B3LYP). The most stable geometrical structure of  $\text{CrP}_4^+$  and  $\text{CrP}_8^+$  are obtained. The conclusion may be used to explain the relative laser photodissociation experiment.

**Keywords** Chromium-phosphorous binary clusters; Geometry; Electronic structure

(Ed.: I, X)