

Si_nP_m⁺ (n+m=5) 结构和稳定性的理论研究

王素凡^{1,2} 封继康¹ 孙家钟¹ 高 振² 孔繁敖²

(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 在实验的基础上, 利用量子化学方法对 Si_nP_m⁺ (n+m=5) 的各种可能构型进行几何构型优化, 预测各团簇的稳定结构, 从中得出各个团簇稳定构型之间的基本关系, 当 n>m 时, 团簇的稳定构型与 Si_n⁺ 相似, 而当 n<m 时, 团簇的稳定构型与 P_m⁺ 相似.

关键词 硅磷二元团簇; 几何构型; 电子结构

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)02-0263-04

有关团簇的理论计算结果为实验提供了很有价值的理论指导^[1~4]. 用激光溅射法得到第 IV 主族元素硅与磷形成的二元团簇正负离子, 并用飞行时间质谱仪研究了团簇的组成和光解^[5,6]. 硅与磷的化学性质相近, 当样品的元素比例相同时, 质谱中出现了二元团簇各种可能的组成形式. 团簇正离子既包括了二元团簇 Si_nP_m⁺, 也包括了纯硅团簇 Si_n⁺ 和纯磷团簇 P_m⁺. 当 n+m≤7 时, 二元团簇中两种原子的数目不受限制, 即 n 和 m 可以取零和任何正整数. 对 n+m=5 的团簇阳离子进行了理论化学计算, 在理论上预测了相应团簇的稳定结构, 并在此基础上分析了相应团簇的形成规律.

1 理论与计算方法

用含有电子相关效应的密度泛函(DFT)中 B3LYP 方法^[7~9], 在考虑极化函数的 6-31G*^[10~14] 水平上进行各种团簇阳离子的几何构型优化, 得到团簇各种可能的几何结构. 在此基础上, 进行振动频率计算, 得到相应的振动光谱. 采用二阶微扰(MP2)方法在相同的基组水平下对 Si—P 二元团簇进行几何优化计算, 并进行了方法的比较.

2 Si_nP_m⁺ (n+m=5) 的稳定结构

2.1 Si₅⁺ (n=5, m=0)

设计并优化 Si₅⁺ 的几何构型如图 1, 得到各种不同构型的电子结构和总能量, 由体系的总能量和相应的振动频率计算可以得出 Si₅⁺ 有两种平衡构型, 即构型 4 和 5. 二者的结构特点为: 构型 4 为平面五元环结构, 每个 Si 原子均与另两个 Si 原子结合, 构型 5 中存在两类 Si 原子, 其中 Si2 原子分别与 Si1, Si3 成键构成三键结构, 而 Si1, Si3 只与两个 Si2 原子结合. 由构型的能量分析二者的稳定性可得, 构型 5 为该体系的最稳定构型, 用 B3LYP 与 MP2 两种方法计算的结果均给出相同的最稳定构型.

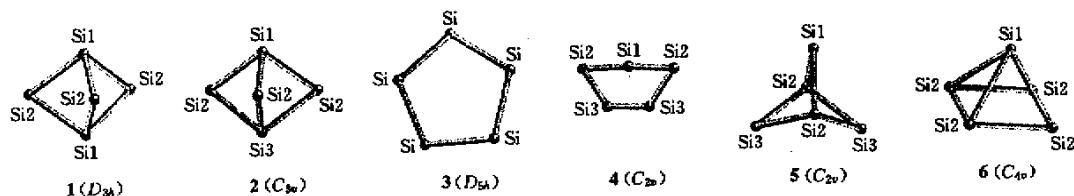


Fig. 1 The geometrical structures of Si₅⁺ optimized by B3LYP

2.2 Si₄P⁺ (n=4, m=1)

收稿日期: 2000-09-08.

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

优化得到 Si_4P^+ 的几何构型如图 2, 由体系的能量得知, 构型 1, 3 和 5 的能量相近, 相应的频率计算证明这 3 个构型均为体系的平衡构型, 其中利用 B3LYP 方法得出构型 1 的能量最低, 而构型 3 与 5 的能量基本相同, 但是在 MP2 方法中构型 3 和 5 的能量相同, 构型的几何参数相差不大, 说明构型 3 和 5 应为同一稳定构型, 所以可以认为稳定的 Si_4P^+ 的几何构型应为 C_{2v} 对称性.

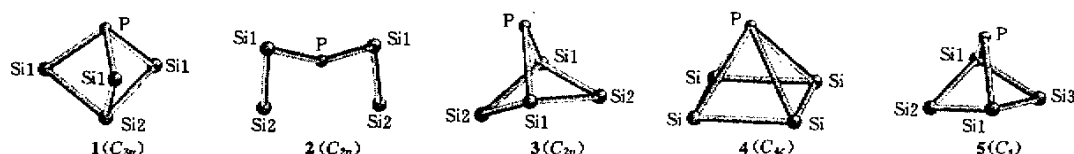


Fig. 2 The geometrical structures of Si_4P^+ optimized by B3LYP

2.3 Si_3P_2^+ ($n=3, m=2$)

优化 Si_3P_2^+ 的几何构型如图 3, 其中构型 6 和 7 的能量最低. 虽然构型 8 的能量较高, 但相应的频率计算得知此构型的振动频率均为正, 说明此 3 种构型为体系的稳定构型, 且构型 6 和 7 的能量相近.

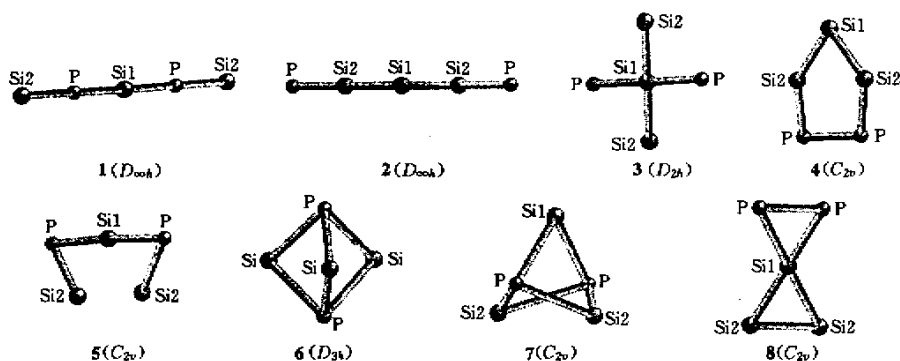


Fig. 3 The geometrical structures of Si_3P_2^+ optimized by B3LYP

2.4 Si_2P_3^+ ($n=2, m=3$)

Si_2P_3^+ 的几何构型如图 4, 由体系的能量得到构型 6 和 7 的能量最低. 虽然构型 5 的能量较高, 相应的频率计算得出其构型的振动频率均为正, 说明此 3 种构型为体系的稳定构型. 并且由能量可以得出构型 6 的能量最低, 可以说明该体系的最稳定构型应为具有 D_{3h} 对称性的几何结构.

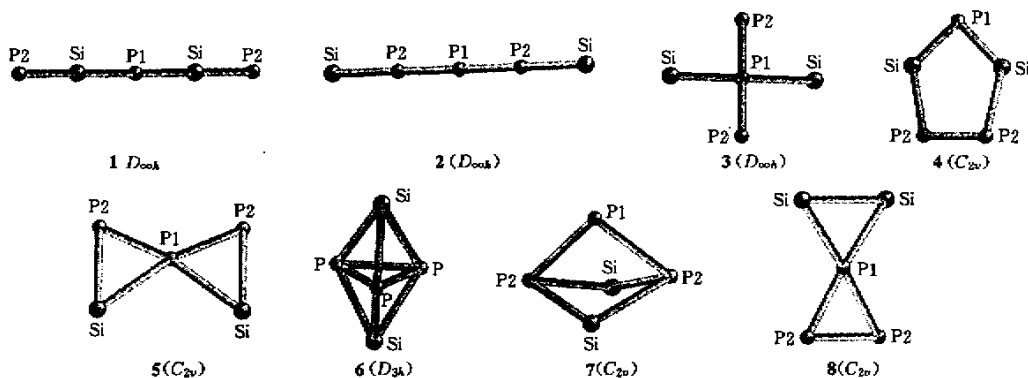
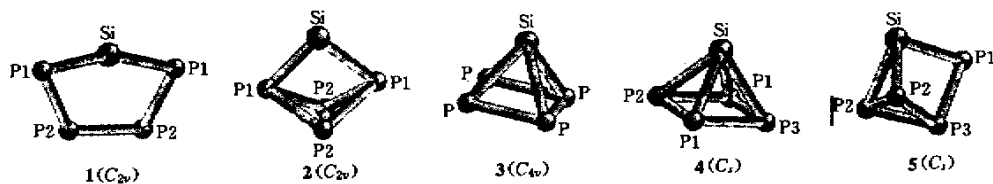


Fig. 4 The geometrical structures of Si_2P_3^+ optimized by B3LYP

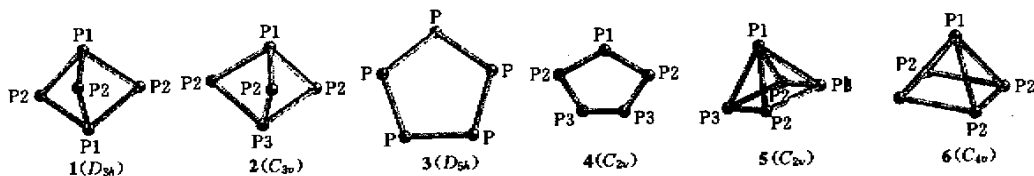
2.5 SiP_4^+ ($n=1, m=4$)

SiP_4^+ 的几何构型如图 5, 其中以 B3LYP 方法得到构型 2 的能量最低, 但是相应的频率计算得出此构型存在虚频, 而构型 1, 3 和 4 的振动频率均为正, 说明此 3 种构型为体系的稳定构型. 进一步利用 MP2 方法进行体系的构型优化, 得出构型 4 的能量最低, 并且在此构型中 Si 原子与 P1 原子有较强的成键作用, 与 P2, P3 原子之间也存在一定的弱键作用.

2.6 P_5^+ ($n=0, m=5$)

Fig. 5 The geometrical structures of SiP_4^+ optimized by B3LYP

设计并优化 P_5^+ 的几何构型(图 6), 由体系能量得到各种不同构型的稳定性, 从构型的特点和能量关系可看出, 构型 1 与 2, 3 与 4, 5 与 6 两两相似, 只是各自的几何对称性不同. 构型 3 和 4 同为平面五元环结构, 但其稳定性相差很大, 由电荷布居可看出更稳定的构型 4 具有 C_{2v} 对称性, 几何对称性与电荷布居相一致. 由构型 1 和 2 的电荷布居可看出 P2 原子带的电荷并不完全相同, 说明体系电荷具有较低的对称性, 而构型 5 为 C_{2v} 对称性, 虽然优化后电荷布居与几何对称性相符, 但是构型 5 中 P2—P3—P3—P2 二面角近似于 180° , 且键角 P2—P3—P2 近似于 90° , 其几何对称性近似于 C_{4v} 对称性, 故进一步优化具有 C_{4v} 对称性的构型 6, 并且由相应的振动频率计算得出构型 6 为该体系的稳定构型.

Fig. 6 The geometrical structures of P_5^+ optimized by B3LYP

3 结果与讨论

由 $\text{Si}_n\text{P}_m^+(n+m=5)$ 的各种团簇的稳定构型可得出, 在团簇中随着 n, m 数值的变化, 其稳定构型呈现一定的规律性变化, 从表 1 中各种构型的一些参数可得出团簇变化的规律. 稳定构型 Si_5^+ , Si_4P^+ , Si_3P_2^+ 和 Si_2P_3^+ 为三角双锥构型, SiP_4^+ , P_5^+ 近似为四棱锥形结构. 进一步分析各团簇的成键能可得到团簇间的相对稳定性. 结合能(E_b)为各团簇的总能量与组成团簇的各个原子能量的差值(表 1), 能量越高, 团簇的相对稳定性越高. 从表 1 的数据可见, 相邻的团簇间成键能差值有明显不同, 比较 Si_5^+ 与 Si_4P^+ , Si_3P_2^+ 和 Si_2P_3^+ 的成键能可发现, 随着团簇中的 P 原子增多, 团簇的能量逐渐升高, 说明 Si_5^+ 中

Table 1 The optimized bond length, Mulliken charge of the most stable isomers of $\text{Si}_n\text{P}_m^+(n+m=5)$ by B3LYP and MP2

Cluster	Symmetry	B3LYP				Bond length/nm		Mulliken charge			
		E_b/eV	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	E_{gap}/eV	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2		
$\text{Si}_5^+(5)$	C_{2v}	12.08 97	-11.318 6	-9.591 8	1.726 8	Si1—Si2	0.226 49	0.222 54	Si1	0.165 9	0.085 6
						Si2—Si3	0.239 41	0.235 70	Si2	0.123 0	0.149 3
									Si3	0.294 0	0.307 9
$\text{Si}_4\text{P}^+(3)$	C_{2v}	13.243 4	-11.642 4	-8.631 2	3.011 2	P—Si1	0.223 85	0.225 75	P	-0.006 5	-0.115 9
						Si1—Si2	0.233 36	0.229 27	Si1	0.187 3	0.206 5
$\text{Si}_3\text{P}_2^+(7)$	C_{2v}	13.550 9	-13.719 9	-6.355 3	7.364 6	Si1—P	0.219 97	0.218 29	Si1	0.204 8	0.203 3
						Si2—P	0.236 23	0.232 01	Si2	0.297 6	0.332 5
									P	0.099 9	-0.084 6
$\text{Si}_2\text{P}_3^+(6)$	D_{3h}	14.862 5	-12.160 5	-7.578 2	4.582 3	P—Si	0.235 57	0.231 99	P	0.044 5	-0.036 8
						P—P	0.229 08	0.226 48	Si	0.433 2	0.555 2
$\text{SiP}_4^+(4)$	C_s	13.006 7	-12.130 8	-10.651 1	1.479 7	Si—P1	0.232 30	0.240 18	Si	0.249 5	0.326 6
						Si—P2	0.232 15	0.249 53	P1	0.187 3	0.086 6
						Si—P3	0.232 56	0.249 60	P2	0.188 3	0.250 4
						P1—P2	0.224 98	0.214 52	P3	0.187 2	0.250 6
						P1—P3	0.224 84	0.214 55			
$\text{P}_5^+(6)$	C_{4v}	14.084 3	-12.387 4	-8.342 3	4.045 1	P1—P2	0.233 72	0.230 29	P1	0.140 7	0.073 1
									P2	0.214 8	0.231 7

的 Si 原子易被 P 原子取代, 形成更稳定的团簇. 与此相反, P_5^+ 中的 P 原子不易被 Si 原子取代而形成

含 Si 原子的团簇. 由此可进一步证明实验上对团簇形成的预测, 即磷比硅更容易形成团簇. 但是由团簇稳定构型的几何特点可看出, SiP_4^+ 实际上与 P_5^+ 的几何构型相似, 是在 P_5^+ 团簇的基础上形成的. Hatree-Fock 总能量的相对值反映了团簇体系的热力学稳定程度, 它的前线轨道能级反映了其动力学性质. 表 1 列出了 B3LYP/6-31G* 水平上的 Si_nP_m^+ ($n+m=5$) 的各种团簇的最稳定构型的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能级以及两者间的能隙差(E_{gap}), 最高占据轨道的能级反映了团簇分子失电子能力的强弱. 按照 Koopmanns 定理, HOMO 能级的负值代表该物质的第一电离能. 电离能越低, HOMO 能级越高, 该物质越易失去电子; 而 LUMO 能级在数值上与分子的电子亲和势相当, LUMO 能级越低, 该物质越易得到电子. 从表 1 的数值可看出, 各团簇的 HOMO 能级均为负值, 说明团簇不易再失去电子. LUMO 能级同样均为负值, 说明团簇 Si_nP_m^+ 比较容易得到电子而形成中性团簇 Si_nP_m . 由此可预测在实验中可产生大量中性的团簇分子. HOMO 与 LUMO 能隙差的大小反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力, 在一定程度上代表分子参与化学反应的能力. 从表 1 中还可得出 Si_5^+ , SiP_4^+ 团簇具有较强的化学反应活性, 而 Si_3P_2^+ 则相对稳定, 此结果与前面的能量分析一致.

参 考 文 献

- 1 Raghavachari K., Rohlfling C. M.. J. Chem. Phys. [J], 1988, **89**: 52 219—52 234
- 2 Hohl D., Jones R. O., Car R. *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 1988, **89**: 6 823—6 825
- 3 Raghavachari K., Rohlfling C. M., Binkley J. S.. J. Chem. Phys. [J], 1990, **93**: 5 862—5 874
- 4 Rohlfling C. M., Raghavachari K.. J. Chem. Phys. [J], 1992, **96**: 2 114—2 117
- 5 LIU Jian-Bo(刘剑波), HAN Chun-Ying(韩春英), ZHU Qi-He(朱起鹤) *et al.*. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)[J], 1999, **15**: 883—889
- 6 ZENG Rong(曾 嵘), LIU Jian-Bo(刘剑波), GAO Zhen(高 振) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(4): 581—585
- 7 Hay P. J., Wadt W. R.. J. Chem. Phys. [J], 1985, **82**: 270—283
- 8 Wadt W. R., Hay P. J.. J. Chem. Phys. [J], 1985, **82**: 284—298
- 9 Hay P. J., Wadt W. R.. J. Chem. Phys. [J], 1985, **82**: 299—310
- 10 Ditchfield R., Hehre W. J., Pople J. A.. J. Chem. Phys. [J], 1971, **54**: 724—728
- 11 Hehre W. J., Ditchfield R., Pople J. A.. J. Chem. Phys. [J], 1972, **56**: 2 257—2 261
- 12 Hariharan P. C., Pople J. A.. Theo. Chim. Acta [J], 1973, **28**: 213—222
- 13 Gordon M. S.. J. Chem. Phys. [J], 1980, **76**: 163—172
- 14 Hariharan P. C., Pople J. A.. Mol. Phys. [J], 1974, **27**: 209—215

Quantum Chemical Investigation of Geometry and Stability of Silicon-Phosphorous Clusters Si_nP_m^+ ($n+m=5$)

WANG Su-Fan^{1,2}, FENG Ji-Kang^{1*}, SUN Chia-Chung¹, GAO Zhen², KONG Fan-Ao²

(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 On the basis of the relative experiment, the possible geometrical structures and relative stability of silicon-phosphorous clusters Si_nP_m^+ ($n+m=5$) are explored by means of density functional theory (DFT) quantum chemical calculations(B3LYP/6-31G*). The effects of polarization functions and electron correlation are included in these calculations. As a result, the stability regularity of the Si_nP_m^+ cluster is obtained, that is, when $n>m$, the most stable structure of the clusters is similar to Si_n^+ , otherwise, it is similar to P_m^+ .

Keywords Silicon-phosphorous binary clusters; Geometry; Electronic structure (Ed.: I, X)