

# Si<sub>n</sub>P<sub>m</sub><sup>+</sup> (n+m=5) 结构和稳定性的理论研究

王素凡<sup>1,2</sup> 封继康<sup>1</sup> 孙家钟<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** 在实验的基础上, 利用量子化学方法对 Si<sub>n</sub>P<sub>m</sub><sup>+</sup> (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<sub>n</sub><sup>+</sup> 相似, 而当 n<m 时, 团簇的稳定构型与 P<sub>m</sub><sup>+</sup> 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<sup>[1~4]</sup>. 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<sup>[5,6]</sup>. 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<sub>n</sub>P<sub>m</sub><sup>+</sup>, 也包括了纯硅团簇 Si<sub>n</sub><sup>+</sup> 和纯磷团簇 P<sub>m</sub><sup>+</sup>. 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<sup>[7~9]</sup>, 在考虑极化函数的 6-31G\*<sup>[10~14]</sup>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<sub>n</sub>P<sub>m</sub><sup>+</sup> (n+m=5) 的稳定结构

### 2.1 Si<sub>5</sub><sup>+</sup> (n=5, m=0)

设计并优化 Si<sub>5</sub><sup>+</sup> 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 Si<sub>5</sub><sup>+</sup> 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.

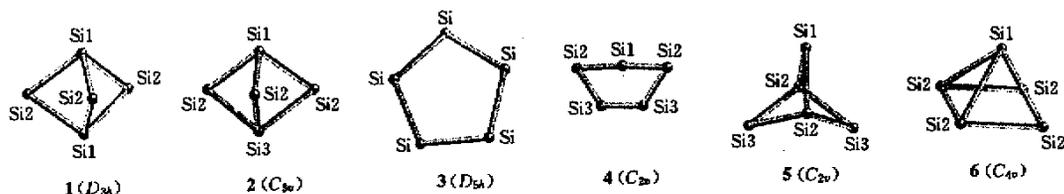


Fig. 1 The geometrical structures of Si<sub>5</sub><sup>+</sup> optimized by B3LYP

### 2.2 Si<sub>4</sub>P<sup>+</sup> (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  $\text{Si}_4\text{P}^+$  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  $\text{Si}_4\text{P}^+$  的几何构型应为  $C_{2v}$  对称性.

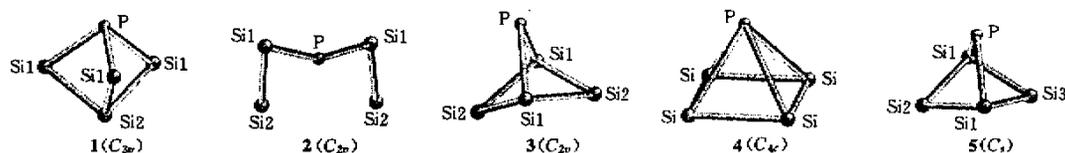


Fig. 2 The geometrical structures of  $\text{Si}_4\text{P}^+$  optimized by B3LYP

### 2.3 $\text{Si}_3\text{P}_2^+$ ( $n=3, m=2$ )

优化  $\text{Si}_3\text{P}_2^+$  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.

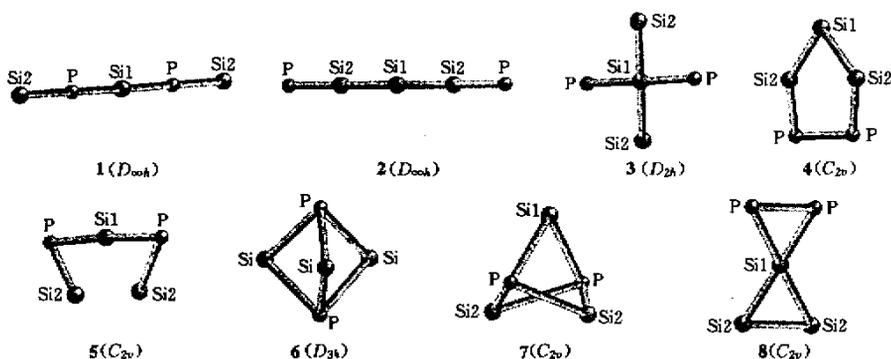


Fig. 3 The geometrical structures of  $\text{Si}_3\text{P}_2^+$  optimized by B3LYP

### 2.4 $\text{Si}_2\text{P}_3^+$ ( $n=2, m=3$ )

$\text{Si}_2\text{P}_3^+$  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.

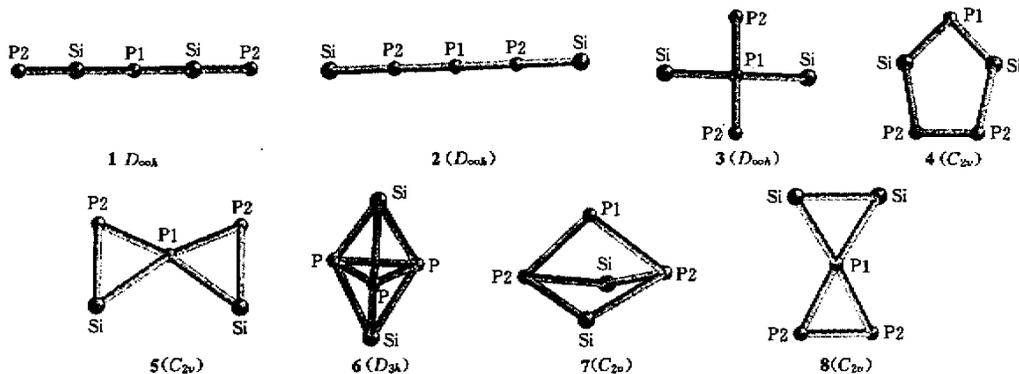
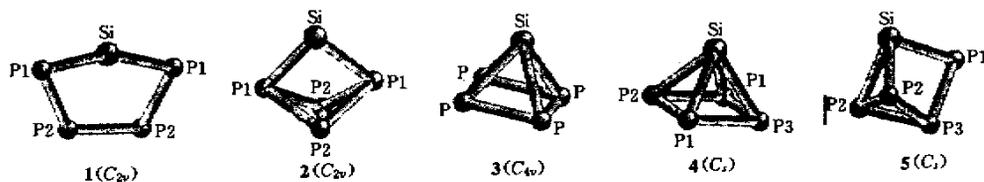


Fig. 4 The geometrical structures of  $\text{Si}_2\text{P}_3^+$  optimized by B3LYP

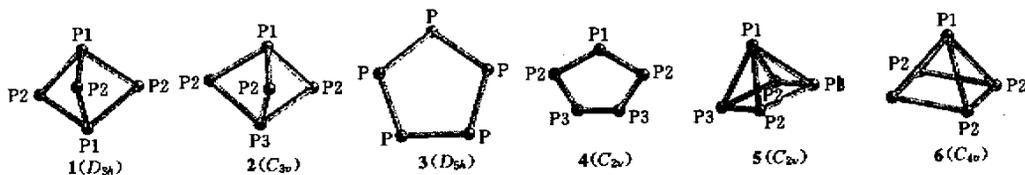
### 2.5 $\text{SiP}_4^+$ ( $n=1, m=4$ )

$\text{SiP}_4^+$  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 $\text{P}_5^+$ ( $n=0, m=5$ )

Fig. 5 The geometrical structures of  $\text{SiP}_4^+$  optimized by B3LYP

设计并优化  $\text{P}_5^+$  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  $180^\circ$ , 且键角 P2—P3—P2 近似于  $90^\circ$ , 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  $\text{P}_5^+$  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  $\text{Si}_5^+$ ,  $\text{Si}_4\text{P}^+$ ,  $\text{Si}_3\text{P}_2^+$  和  $\text{Si}_2\text{P}_3^+$  为三角双锥构型,  $\text{SiP}_4^+$ ,  $\text{P}_5^+$  近似为四棱锥形结构. 进一步分析各团簇的成键能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  $\text{Si}_5^+$  与  $\text{Si}_4\text{P}^+$ ,  $\text{Si}_3\text{P}_2^+$  和  $\text{Si}_2\text{P}_3^+$  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  $\text{Si}_5^+$  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			
		$E_b/\text{eV}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{gap}}/\text{eV}$	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,  $\text{P}_5^+$  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,  $\text{SiP}_4^+$  实际上与  $\text{P}_5^+$  的几何构型相似, 是在  $\text{P}_5^+$  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  $\text{Si}_n\text{P}_m^+$  ( $n+m=5$ ) 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( $E_{\text{gap}}$ ), 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  $\text{Si}_n\text{P}_m^+$  比较容易得到电子而形成中性团簇  $\text{Si}_n\text{P}_m$ . 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  $\text{Si}_5^+$ ,  $\text{SiP}_4^+$  团簇具有较强的化学反应活性, 而  $\text{Si}_3\text{P}_2^+$  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 $\text{Si}_n\text{P}_m^+$ ( $n+m=5$ )

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** On the basis of the relative experiment, the possible geometrical structures and relative stability of silicon-phosphorous clusters  $\text{Si}_n\text{P}_m^+$  ( $n+m=5$ ) 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  $\text{Si}_n\text{P}_m^+$  cluster is obtained, that is, when  $n>m$ , the most stable structure of the clusters is similar to  $\text{Si}_n^+$ , otherwise, it is similar to  $\text{P}_m^+$ .

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