

文章编号: 0438-0479(2003)03-0331-05

# 原子团簇 $P_{13}$ 结构的密度泛函研究

刘明宏, 焦毓才, 刘建文, 张乾二

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 使用分子建模软件设计出多种可能的  $P_{13}$  团簇结构后, 再用 B3LYP 密度泛函方法(6-31G\* 基组) 进行几何优化和振动频率计算, 得到了 15 种势能面上局域最小点结构(所有的振动频率均为正值), 它们分别具有  $C_{3v}$  和  $C_{2v}$  对称性, 原子团簇中的磷原子采用二或三配位成键. 由楔状  $P_8$  派生出的结构( $C_{3v}$  对称性) 是最稳定的同分异构体. 从分子结构的几何形状上看,  $P_8$  的楔状构型经常包含在  $P_{13}$  的模型中, 它是组成大分子磷原子的重要结构单元, 可用来构造能量相对较低的大分子磷原子团簇.

**关键词:** 磷原子团簇; 同分异构体;  $P_{12}$ ; 密度泛函

**中图分类号:** O 624

**文献标识码:** A

使用激光轰击固体表面可产生大量的磷原子团簇, 如 Bulgakov 等通过激光溅射红磷晶体, 合成了气态的磷原子团簇  $P_n$  和  $P_n^+$ <sup>[1]</sup>; 黄荣彬等发表了磷原子团簇阳离子的激光溅射质谱图<sup>[2~6]</sup>. 近十多年来, 人们对磷原子团簇已经持续进行了不少的理论计算<sup>[7~20, 23~27]</sup>. 近一、两年来磷原子团簇的研究报道仍频频出现<sup>[23~29]</sup>, 为了构造大分子磷原子团簇的组合结构单元, 我们对奇数的磷原子团簇  $P_5$ 、 $P_7$ 、 $P_9$ 、 $P_{11}$  的中性、正离子和负离子的可能同分异构体结构进行了全面的研究<sup>[15, 17]</sup>; 还对偶数的磷原子团簇  $P_6$ 、 $P_8$ 、 $P_{10}$ 、 $P_{12}$  的同分异构体进行系统的研究<sup>[11~14, 16]</sup>, 并预测了  $P_{25}^+$  至  $P_{89}^+$  的磷原子团簇正离子的可能结构<sup>[18]</sup>, 解释了由激光产生的磷原子团簇质谱图的尺寸分布.

迄今为止, 大部分的理论研究针对原子数目较小的磷原子团簇<sup>[8~20, 25~27]</sup>, 超过 12 个原子的计算很少. Hýser 等人使用从头算 HF 和 MP2 方法计算少数偶数磷原子团簇(例如  $P_{14}$ 、 $P_{16}$ 、 $P_{18}$  等)<sup>[19, 20]</sup>. Feng 等人计算了二种  $P_{13}^+$  的结构的原子团簇<sup>[10]</sup>. Song 等用 FP-LMTO MD 方法研究了  $P_{20}$  的结构<sup>[23]</sup>. Seifert 等报道了假定的足球烯状磷原子团簇的结构

性质<sup>[24]</sup>.

大分子磷原子团簇的形成是与小分子磷原子团簇密切相关的, 因此探讨小分子原子团簇的结构是研究大分子磷原子团簇的结构的必要前期步骤. 本文的对多种  $P_{13}$  原子团簇的模型进行理论计算以确定最稳定的构型, 从其相对稳定性的比较中总结出结构的规律性, 并探讨磷原子的配位情况, 这是对磷原子团簇系列研究的合理延伸. 该研究可望为新型原子团簇材料的合成和开拓打下基础, 为进一步深入的理论研究提供依据.

## 1 计算方法

本文的计算采用分子建模、分子力学、量子化学结合并交互使用的方法. 首先使用分子建模软件 HyperChem 7.0 设计出初始模型, 通过断键、成键、添加原子、删除原子和局部平移和旋转等建模的功能, 在  $P_n$  ( $n \geq 7$ ) 的局域极小点结构基础上, 在适当的位置添加原子, 共设计了 45 种  $P_{13}$  的初始模型. 同时用其自带的分子力学和半经验的 PM3 方法进行初始优化, 再用分子图形软件 Desktop Molecular Modeller 3.0 for Windows 修正结构的准确对称性, 再采用带  $d$  轨道极化函数 6-31G\* 的基组进行 B3LYP 密度泛函几何构型优化和振动频率计算. 这样既保证计算的精度, 又提高了计算速度. 如果所有振动频率为正值, 则该结构为势能面上能量局域最小结构, 而振动频率为负值的结构都被排除在外.

HyperChem 7.0 for Windows 95 程序<sup>[21]</sup> 和 Desktop

收稿日期: 2002-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(29573117) 资助

作者简介: 刘明宏(1978-), 女, 硕士研究生.

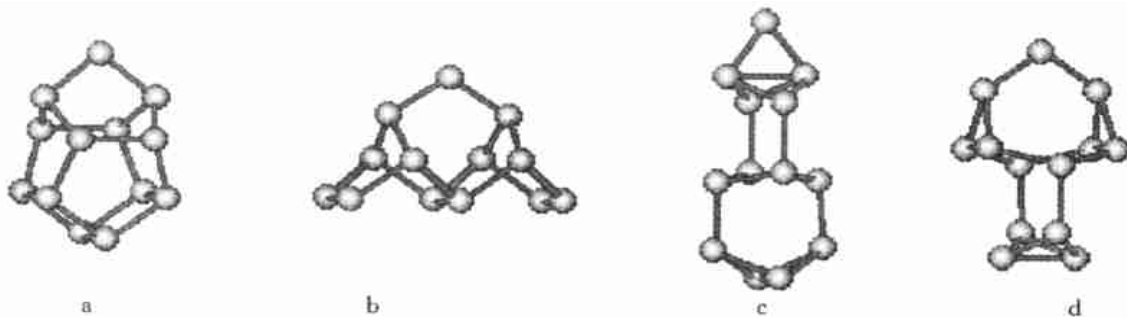


图 1 4 种对称性为  $C_{2v}$  的同分异构体

Fig. 1 Four isomers of  $P_{13}$  with symmetry  $C_{2v}$

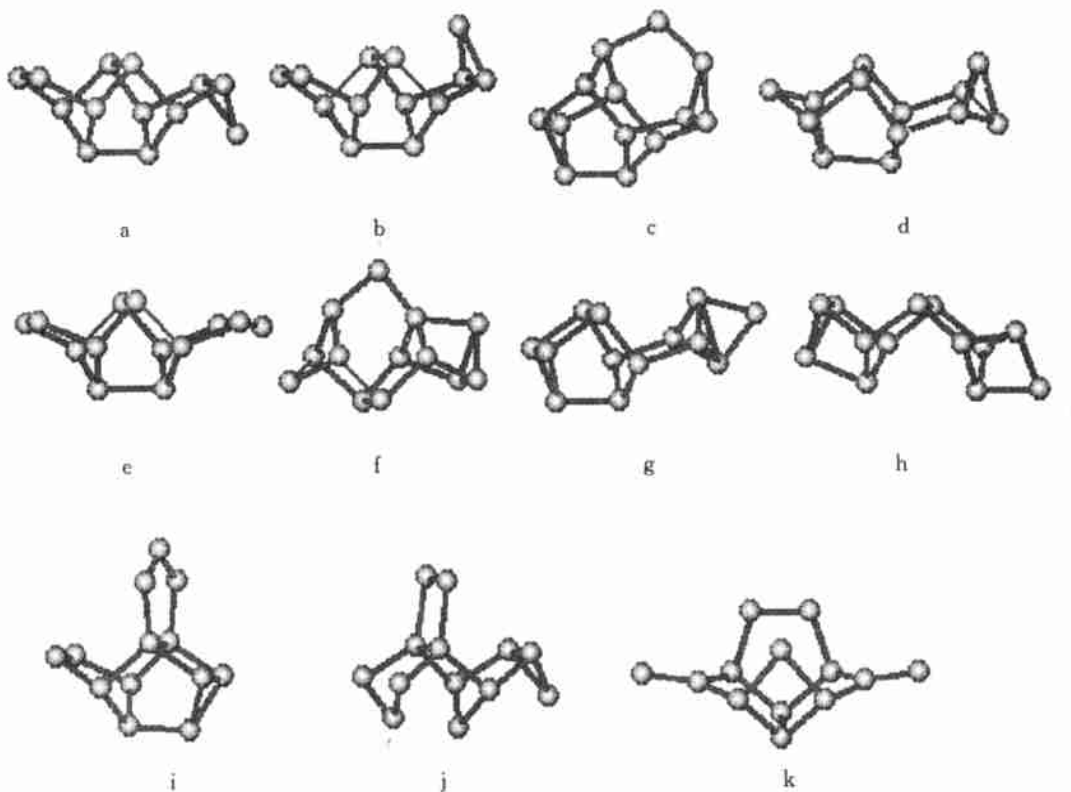


图 2 11 种对称性为  $C_s$  的同分异构体

Fig. 2 Eleven isomers of  $P_{13}$  with symmetry  $C_s$

Molecular Modeller 3.0 for Windows 程序<sup>[22]</sup> 在 PC/Pentium II 微机上运行. 量子化学程序 Gaussian 98 程序的所有的计算在 PC 集群计算机上完成.

## 2 模型设计

图 1 和图 2 列出几何构型优化后得到出 15 种局域极小点的构型. 其中图 1 的显示 4 种结构全部属于  $C_{2v}$  点群, 图 2 的 11 种结构都具有  $C_s$  对称性.

图 1a 是在一个实频的  $P_{12}$  结构最顶部增加一个原子生成的<sup>[12,14]</sup>. 图 1b 是在由楔状  $P_8$  演变的  $P_{12}$  的<sup>[12,14]</sup> 顶部增加上一个原子所构成. 图 1c 结构具有三个蝶状  $P_4$  结构单元, 在最上层的  $P_4$  上搭有一个碳桥. 图 1d 由  $P_5$ <sup>[17]</sup> 和蝶状的  $P_4$  通过两个单键连接生成的结构.

图 2a 是由楔形  $P_8$ <sup>[2,9,13]</sup> 的两侧分别加一对磷原子  $P_2$  和一个平面三角形的  $P_3$  生成的结构. 图 2b 与图 2a 的结构相似, 只是一侧平面三角形的  $P_3$  往上翘.

图 2c 则是在  $P_{12}$  的最稳定结构<sup>[12, 14]</sup> 上加一个原子生成的. 图 2d 在楔形  $P_8$  的一侧有一个  $P_4$  的蝶状结构, 另一侧增加一个原子. 图 2e 又与 2a 相似, 其一侧的平面三角形  $P_3$  处于近似水平安置. 图 2f 是楔形  $P_8$  的一侧是平面三角形  $P_3$ , 而在另一侧和顶部各增加一个原子生成的结构. 图 2g 中楔形  $P_8$  一侧连接多面体  $P_5$  生成的. 图 2h 是由一个多面体  $P_5$  和  $P_6$  连接生成的. 图 2i 是在楔形  $P_8$  的结构的一侧和上部分加增加 2 个和 3 个原子. 图 2j 是在楔形  $P_8$  的结构的一侧和上部分加增加 3 个和 2 个原子. 图 2k 不构成笼状结构, 它带有 2 个一配位原子.

### 3 结果与讨论

表 1 列出了使用 B3LYP 几何优化收敛后 15 种  $P_{13}$  同分异构体(振动频率全为正值)的对称性、总能量和相对能量. 表 1 中同一对称性模型的能量是按从低到高的顺序排列的. 从表 1 的能量数据可知, 具有  $C_s$  对称性构型的图 2a 是最稳定的结构, 但它并不是从  $P_{12}$  的最稳定构型<sup>[12, 14]</sup> 衍生出来的. 图 2a 是由最稳定  $P_8$  的楔状结构衍生出来, 其一侧增加 2 个原子, 另一侧是平面三角形  $P_3$ , 它带有 2 个四配位的原子, 而四配位的原子在正离子的磷原子团簇中经常出现. 图 2b 和图 2e 与图 2a 具有类似的构型, 但其平面三角形顶端的原子的朝向不同, 这种构型的总能量比较低, 它们分别是第 2、5 稳定的构型. 对称性低的  $C_s$  构型与对称性高的  $C_{2v}$  构型相比, 能量来得低.

许多理论计算的结果显示大分子磷原子团簇  $P_n$  ( $n > 8$ ) 含有楔形的  $P_8$  的子结构, 在以上  $P_{13}$  构型中大部分都带有楔形的  $P_8$  结构单元, 从而进一步证

实了楔形的  $P_8$  在构建大分子磷原子团簇的重要作用. 楔形  $P_8$  是最稳定的结构. 它可衍生出许多磷原子团簇. 例如, 郑兰荪等发表了激光产生的  $P_n^+$  质谱图<sup>[4]</sup>, 总结出当  $n = 8k + 25$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ), 谱峰相对要强得多. 陈明旦等以  $P_8$  为一个结构增加单元, 预测了  $P_{25}^+$  至  $P_{89}^+$  大团簇的结构, 它们主要是由  $P_8$  聚合成管状, 再在末端挂一个磷原子<sup>[18]</sup>. 楔形的  $P_8$  的子结构为预测大分子磷团簇结构时, 确定了建模的方向.

磷元素处于第三周期, 其基态价层电子的排布为  $3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ . 它具有三个未配对的  $p$  电子. 在磷原子团簇中, 原子与原子之间可能存在一、二、三或四配位形式. 三配位的原子由 3 个  $\sigma$  单键组成, 这是许多磷原子团簇最常见的成键方式. 在某些磷原子团簇中, 部分原子是二配位或四配位的, 但大部分的原子仍是三配位的. 在诸多文献<sup>[7~20, 23~27]</sup> 和我们的研究中, 磷原子有一、二、三、四配位形式, 其中多以二、三配位成键, 其结构能量会比较低. 磷原子出现一配位的情况不多, 其总能量最高, 是最不稳定的构型(图 2k).

随着原子团簇的原子数目的增加, 原子团簇的同分异构体数目也必然增加. 虽然得到了 15 种的  $P_{13}$  局域极小点结构, 在势能面上存在大量的能量相近的势阱, 还有存在其它局域极小点的可能性. 在分子轨道程序的几何优化过程中, 无法象分子力学那样跨越过能垒去得到更小能量. 因此, 它无法保证得到的优化后结构是最稳定的, 而只能说得到一个稳定点. 该稳定点可能是局域极小点或鞍点(或过渡态). 如果初始模型合适, 正常地分子动力学(MD)可以找到全局最低点, 但是如果初始设计的结构模

表 1 15 种  $P_{13}$  同分异构体的对称性和总能量(a. u.)和相对能量(eV)

Tab. 1 The symmetries, total energies (a. u.) and relative energies (eV) of the fifteen  $P_{13}$  isomers

图形	对称性	总能量	相对能量	图形	对称性	总能量	相对能量
1a	$C_{2v}$	-4437.66855	0.23484	2d	$C_s$	-4437.66165	0.42260
1b	$C_{2v}$	-4437.65808	0.51974	2e	$C_s$	-4437.64953	0.75241
1c	$C_{2v}$	-4437.59878	2.13339	2f	$C_s$	-4437.63869	1.04737
1d	$C_{2v}$	-4437.58765	2.43625	2g	$C_s$	-4437.63811	1.06316
2a	$C_s$	-4437.67718	0	2h	$C_s$	-4437.63723	1.08710
2b	$C_s$	-4437.67331	0.10531	2i	$C_s$	-4437.62842	1.32684
2c	$C_s$	-4437.66648	0.29116	2j	$C_s$	-4437.58893	2.40142
				2k	$C_s$	-4437.55517	3.32009

型不够多,使用 MD 也会遗漏最稳定的同分异构体。例如, Jones 等用分子力学退火方法得到一些中性和负离子团簇模型<sup>[7-9]</sup>,与从头算方法优化的结果一致,但遗漏了  $P_7$  和  $P_{10}$  的最稳定结构。迄今为止,只有尽可能设计大量的分子模型,并进行模型的总能量比较,来确定最稳定的同分异构体结构。以上对  $P_B$  结构可能性的预测有待于实验或其它研究的进一步证实。

## 参考文献:

- [1] Bulgakov A V, Bobrenok O F, Kosyakov V I. Laser ablation synthesis of phosphorus clusters[J]. Chem. Phys. Lett., 2000, 320: 19-25.
- [2] Hýser M, Treutler O. Calculated properties of  $P_2$ ,  $P_4$ , and of closed-shell clusters up to  $P_{18}$ [J]. J. Chem. Phys., 1995, 102(9): 3 703-3 711.
- [3] Huang R B, Li H D, Liu Z Y, et al. Phosphorus cluster cations produced by laser ablation of red phosphorus [J]. Surf. Rev. Lett., 1996, 3(1): 167-169.
- [4] Liu Z Y, Huang R B, Zheng L S, et al. Bare phosphorus and binary phosphide cluster ions generated by laser ablation [J]. Z. Phys. D., 1996, 38: 171-177.
- [5] Huang R B, Liu Z Y, Liu H F, et al. Collision-induced dissociation of mass-selected phosphorus cluster cations [J]. Int. J. Mass Spectrum. Ion Proc., 1995, 151: 55-62.
- [6] 黄荣彬,刘朝阳,张鹏,等. 铝、磷、硫原子簇正负离子的激光产生与质谱研究 [J]. 结构化学, 1993, 12(3): 180-186.
- [7] Jones R O, Gante G, Hunsicker S, et al. Structure and spectroscopy of phosphorus cluster anions: Theory (simulated annealing) and experiment (photoelectron detachment) [J]. J. Chem. Phys., 1995, 103(22): 9 549-9 562.
- [8] Jones R O, Seifert G. Structure of phosphorus clusters using simulated annealing.  $P_9$ ,  $P_{10}$ ,  $P_{11}$ , anions  $P_4^{2-}$ ,  $P_{10}^{2-}$ ,  $P_{11}^{3-}$ , and cations  $P_n^+$  to  $n = 11$  [J]. J. Chem. Phys., 1992, 96(10): 7 564-7 575.
- [9] Jones R O, Hohl D. Structure of phosphorus clusters using simulated annealing -  $P_2$  to  $P_8$ [J]. J. Chem. Phys., 1991, 92(11): 6 710-6 721.
- [10] Feng J N, Cui M, Huang X R, et al. Calculated properties of cationic phosphorus clusters  $P_{2n+1}^+$  with  $n = 3, 4, 5$  and  $6$  [J]. J. Mol. Struct. (Theochem), 1998, 425: 201-206.
- [11] 陈明旦,罗海彬,李基涛,等. 原子团簇  $P_{10}$  模型的理论计算 [J]. 化学物理学报, 2000, 13(3): 281-286.
- [12] 陈明旦,李基涛,罗海彬,等. 原子团簇  $P_{12}$  结构的从头算研究 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2000, 39(6): 775-780.
- [13] 陈明旦,邱志金,李基涛,等. 原子团簇  $P_6$  和  $P_8$  同分异构的从头算研究 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2000, 39(4): 473-480.
- [14] Chen M D, Luo H B, Qiu Z J, et al. A theoretical study on the structures of phosphorus cluster  $P_{12}$ [J]. Main Group Metal Chem., 2000, 23(5): 291-297.
- [15] Chen M D, Luo H B, Liu M H, et al. A theoretical study of the Isomers of phosphorus clusters  $P_{11}$ ,  $P_{11}^+$ , and  $P_{11}^-$  [J]. Main Group Metal Chem., 2000, 23(7): 361-367.
- [16] Chen M D, Huang R B, Zheng L S, et al. The prediction of isomers for phosphorus clusters  $P_8$  and  $P_9^+$  [J]. J. Mol. Struct. (Theochem), 2000, 499: 195-201.
- [17] Chen M D, Huang R B, Zheng L S, et al. A theoretical study for the isomers of neutral, cationic and anionic phosphorus clusters  $P_5$ ,  $P_7$ ,  $P_9$ [J]. Chem. Phys. Lett., 2000, 325(1-3): 22-28.
- [18] Chen M D, Li J T, Huang R B, et al. Structure prediction of large cationic phosphorus clusters [J]. Chem. Phys. Lett., 1999, 305: 439-445.
- [19] Hýser M, Schneide U, Ahlrichs R, Clusters of phosphorus: a theoretical investigation [J]. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 9 551-9 559.
- [20] Hýser M, Treutler O. Calculated properties of  $P_2$ ,  $P_4$ , and of closed-shell clusters up to  $P_{18}$ [J]. J. Chem. Phys., 1995, 102: 3 703-3 711.
- [21] Hypercube Inc., HyperChem Computational Chemistry [M]. Waterloo, Ontario, Canada, 1996.
- [22] James M, Crabbe C, Appleyard J R, et al. Desktop Molecular Modeller[M]. Oxford Walton Street, Oxford, Great Britain: University Press, 1994, 57-124.
- [23] Song B, Cao P L. Structures of  $P_{20}$  cluster using FP-LMTO MD method [J]. Phys. Lett. A, 2001, 291: 343-348.
- [24] Seifert G, Heine T, Fowler P W. Inorganic nanotubes and fullerenes - Structure and properties of hypothetical phosphorus fullerenes [J]. Eur. Phys. J. D, 2001, 16: 341-343.
- [25] Song B, Cao P L, Zhao W, et al. The structures of  $P_8$  and  $P_9$  clusters [J]. Phys. Status Solidi B-Basic Res., 2001, 226: 305-314.
- [26] Scherer O J. Small neutral  $P_n$  molecules [J]. Angew. Chem. - Int. Edit., 2000, 39: 1029-1031.
- [27] Schroder D, Schwarz H, Wulf M, et al. Experimental evidence for the existence of neutral  $P_6$ : A new allotrope of phosphorus [J]. Angew. Chem. - Int. Edit., 1999, 38: 3 513-3 515.

## A Density Functional Study for the Isomers of Phosphorus Cluster $P_{13}$

LIU Ming-hong, JIAO Yi-cai, LIU Jian-wen,

CHEN Ming-dan, ZHANG Qian-er

(State Key Laboratory for Physics Chemistry of Solid Surface,  
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Abundant models of  $P_{13}$  were designed with molecular graphics software and the geometry optimization with B3LYP density functional calculations with basis set 6-31G\* in Gaussian 98 program was carried out. The vibrant frequencies were also acquired. Fifteen models, frequencies were all real, indicating that they represent real local minimum on the energy surface, were obtained. Their symmetries are either  $C_s$  or  $C_{2v}$ . Each phosphorus atom takes one, two or three fold mode. The model with  $C_s$  symmetry derived from cuneate  $P_8$  is most stable structure. According to the geometry configuration, the cuneate  $P_8$  are often embedded in  $P_{13}$ , so we predict that they are important components for constructing large stable phosphorus clusters.

**Key words:** phosphorus cluster; isomer;  $P_{13}$ ; density functional