

NaB_n(n = 1—9) 团簇的几何结构和电子性质*

阮文[†] 谢安东 余晓光 伍冬兰

(井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

(2011年3月1日收到; 2011年3月28日收到修改稿)

应用密度泛函理论(DFT)中B3LYP方法在6-311+G(d)水平上计算并分析了NaB_n(n = 1—9)团簇的几何结构及电子性质. 同时, 讨论了团簇的平均结合能、能级间隙、二阶能量差分和极化率. 研究表明: NaB_n(n = 1—9)团簇基态绝大多数为平面构型. 能级间隙和二阶能量差分结果表明NaB₃与NaB₅是幻数团簇. 另外, 对平均线性极化率和极化率的各向异性不变量研究表明基态NaB_n团簇的电子结构随B原子的增加虽然趋于紧凑, 但尚未形成特定的堆积方式.

关键词: NaB_n(n = 1—9) 团簇, 密度泛函理论, 几何结构, 电子性质

PACS: 31.15.es, 36.40.Cg, 36.40.Qv

1 引言

硼化物一般都具有耐高温、耐腐蚀和抗氧化等优点, 在光电子等领域有着广泛的应用前景. 近年来, 随着人们对硼化物团簇理论研究的系统和深入, 以及各种金属掺杂硼团簇不断被发现^[1-10]. 最近研究发现碱金属硼氢络合物体系具有很高的体积储氢密度和质量储氢密度、以及良好的吸放氢行为和循环稳定性等物理化学性质, 由碱金属硼氢元素构成的配位金属氢化物有望成为将来最有发展前景的新型贮氢材料之一^[11-13], 迄今为止, 对碱金属系掺杂硼团簇的研究已有一些文献报道^[13-16], 人们期望从理论上揭示碱金属掺杂硼团簇的形成机理, 因此, 对碱金属掺杂硼团簇的理论研究开始受到人们的关注. 如 Zhao 等^[17], 研究了MB₁₀(M=Li, Na, K)团簇体系的几何结构和振动频率; Li 等^[18,19], 研究了MB₅(M=Li, Na, K, Rb, Cs)和MB₇(M=Li, Na, K, Rb, Cs)团簇体系的基态几何结构和振动频率等. 然而对NaB_n(n = 1—9)团簇系统的理论研究至今报道很少. 本文对NaB_n(n = 1—9)团簇进行了系统的理论研究, 得到了基态结构, 其结论对于理解小尺寸团簇的形成机理和稳定性规律以及寻找更大尺寸团簇的理论研究可提供有意义的参考.

2 计算方法

采用 Gaussview 软件对 NaB_n(n = 1—9) 团簇的各种可能构型进行了结构设计和点群确定. 为了节省机时, 理论优化过程分三步进行. 第一步在 HF/3-21G 水平上对所有可能构型进行初次结构优化, 并用振动频率验证计算构型存在的可能性; 第二步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对称性进行点群调整, 作为 B3LYP/6-31G* 水平的初始参数重新进行结构优化, 从而确定能量较低的稳定结构; 最后对第二步优化所得能量较低的结构在更高层次上用 B3LYP/6-311+G(d) 方法^[20,21]进行更精确的优化和频率计算, 最终确定了 NaB_n(n = 1—9) 团簇的基态结构. 所有工作均在 Gaussian 03 程序包^[22]下完成.

为验证所用方法的可靠性, 计算了硼二聚体的键长(0.1616 nm)和振动频率(1002.09 cm⁻¹), 与已有理论值(键长 0.1620 nm, 振动频率 1004.44 cm⁻¹)^[10]和(键长 0.1617 nm, 振动频率 1004.50 cm⁻¹)^[23]及实验结果(0.1590 nm, 1051.30 cm⁻¹)^[24]符合得很好, 这说明计算选用的方法是恰当的.

NaB_n 团簇的平均结合能、二阶能量差分以及

* 国家自然科学基金(批准号:10965002,30960031), 江西省教育厅科技研究项目(批准号:GJJ10540, GJJ11540)和井冈山大学博士启动基金资助的课题.

[†] E-mail: ruanwensongyan@126.com

前线轨道能隙采用如下方程:

$$E_b = (E_{\text{tot}} - E_{\text{Na}} - nE_B)/n, \quad (1)$$

$$\Delta^2 E_n = E_{\text{tot}}(\text{NaB}_{n+1}) + E_{\text{tot}}(\text{NaB}_{n-1}) - 2E_{\text{tot}}(\text{NaB}_n), \quad n > 1, \quad (2)$$

$$E_g = E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO}), \quad (3)$$

E_b 为 NaB_n 团簇的平均结合能, E_{Na} 和 E_B 分别为单个 Na 和 B 原子的能量, E_{tot} 为 NaB_n 团簇的总能量, $E(\text{LUMO})$ 为 NaB_n 团簇的最低空轨道的能量, $E(\text{HOMO})$ 为其最高占据轨道的能量.

3 结果与讨论

3.1 NaB_n ($n = 1-9$) 团簇的几何构型和电子结构

由 B3LYP/6-311+G(d) 理论优化得到的 NaB_n ($n = 1-9$) 团簇的所有可能构型的稳定结构, 在所有优化的构型中选取能量最低且所有振动频率都为正的结构为基态结构, 其他能量较低且所有振动频率都为正的结构为低能异构体结构, 图 1 给出了 NaB_n ($n = 1-9$) 团簇基态和若干低能异构体的示意图, 并给出了它们高出相应基态结构的能量值.

NaB 结构是一个具有 $C_{\infty v}$ 对称性的双原子分子, B—Na 键长 0.2510 nm 比 B_2 的键长 0.1616 nm 长 0.0894 nm, 自旋多重度为 3. $n = 2$ 的结构中, 以 Na 原子插入 B—B 键中形成分子点群 C_{2v} 结构为基态结构, 另外还优化出了一个 C_s 型和 $D_{\infty h}$ 直线型的低激发态结构. 其中基态 NaB_2 结构中 B—B 键长为 0.1574 nm, B—Na 键长 0.2587 nm, B—Na—B 键角为 35.43° . NaB_3 基态为 C_{3v} 对称的三棱锥, 还存在一个 $C_{\infty v}$ 直线型的低激发态结构. 基态 NaB_3 的 Na—B 键长 0.2610 nm, B—B 键长为 0.1541 nm. 基态 NaB_4 为平面 C_s 构型, 还优化出了一个 C_{2v} 和一个 C_{4v} 对称的四棱锥构型以及一个直线型和两个平面型的低激发态结构. 基态 NaB_4 构型是在 B_4 的基础上添加一个 Na 原子得到的平面结构, B—Na 平均键长为 0.2527 nm, B—B 的平均键长为 0.1619 nm, B—Na—B 键角为 38.41° . NaB_5 团簇优化出了一个平面和一个直线型低能异构体构型. 其中基态 NaB_5 为平面 C_s 构型, 优化计算和频率分析, 得到 B—B 原子平均间距 0.1636 nm, B—Na 原子间距 0.2436 nm; 对应频率分别为 56, 89, 255, 318, 373, 492, 662, 729, 957 cm^{-1} ; 文献 [19] 理论计算基态 NaB_5 团簇, B—B 原子平均间距 0.1580 nm, B—

Na 原子间距 0.2436 nm, 频率分别为: 56, 89, 255, 318, 373, 491, 662, 729, 957 cm^{-1} . 我们的结果与文献 [19] 的数据符合得非常好, 并且电子状态和几何结构完全一致. 对 NaB_6 团簇进行优化计算和频率分析, 得到三个平面和三个立体共 6 种低能异构体构型. 其中基态 NaB_6 为立体 C_1 构型, 优化计算和频率分析, 得到 B—B 原子平均间距 0.1681 nm, B—Na 原子平均间距 0.2797 nm. NaB_7 团簇进行理论计算, 得到两个平面和六个立体共 8 种异构体构型. 基态 NaB_7 为立体 C_{2v} 构型, 此构型是在 B_7 近六角锥形^[25]的基础上添加一个 Na 原子得到的近六角双锥形结构, 能量为 -336.06488 a.u., B—B 平均间距 0.1642 nm, B—Na 平均间距 0.2807 nm. Li^[20] 等人理论计算 NaB_7 团簇为点群 C_{7v} 的七棱锥构型, 能量为 -335.97789 a.u., B—B 平均间距 0.1547 nm, B—Na 平均间距 0.2783 nm. 我们对 C_{7v} 七棱锥构型的理论计算, 结果与文献 [20] 的数据完全一致. 这一方面说明我们所选用方法是非常恰当的, 另一方面由于其能量比 C_{2v} 近六角双锥形结构高 2.3671 eV. 可见, C_{7v} 的七棱锥结构不是 NaB_7 团簇的基态构型. 优化计算 NaB_8 团簇得到一个平面和四个立体共五种低能异构体构型. 基态 NaB_8 为平面 C_s 构型, B—B 平均间距 0.1650 nm, B—Na 平均间距 0.2611 nm. 理论计算 NaB_9 团簇得到两个平面和五个立体共七种低能异构体构型. 基态 NaB_9 为平面 C_s 构型, B—B 平均间距 0.1509 nm, B—Na 平均间距 0.2670 nm, 自旋多重度为 3. 由于 B 和 Na 原子中奇数电子的特点, 除 NaB 和 NaB_9 之外, 基态 NaB_n ($n = 1-9$) 自旋多重度随 n 的增大出现 1, 2 交替变化的规律, 其中 n 为偶数的团簇自旋多重度为 2, n 为奇数的团簇自旋多重度为 1.

图 1 可见, NaB_n ($n = 1-9$) 团簇基态绝大多数为平面结构. 并且, B 原子都有自成一体的趋势, Na 作为配位原子与 B 原子组成的团簇构成配位化合物团簇. 图 2 绘制了 NaB_n ($n = 1-9$) 团簇基态结构 B—Na 和 B—B 键的平均键长, 以及分子总的平均键长与 n 的关系曲线. 可以看出, B—Na 键的平均键长随着 n 的增大, 在 $n = 6, 7$ 的立体结构时较长, 其他平面结构时则较短. B—B 键长在 0.1509—0.1681 nm 范围变化, 大多介于双键 (0.159 nm) 和单键 (0.178 nm) 之间. 其平均键长随着 n 的增大, 曲线变化比较平坦, 当 $n = 6$ 和 8 时稍大一些. 分子总的平均键长由于受化学键型和数量的影响, 随着 n 的增大, 曲线开始迅速下降, 在 $n = 6$ 和 7 时键长突然变大, 继而又逐渐变小.

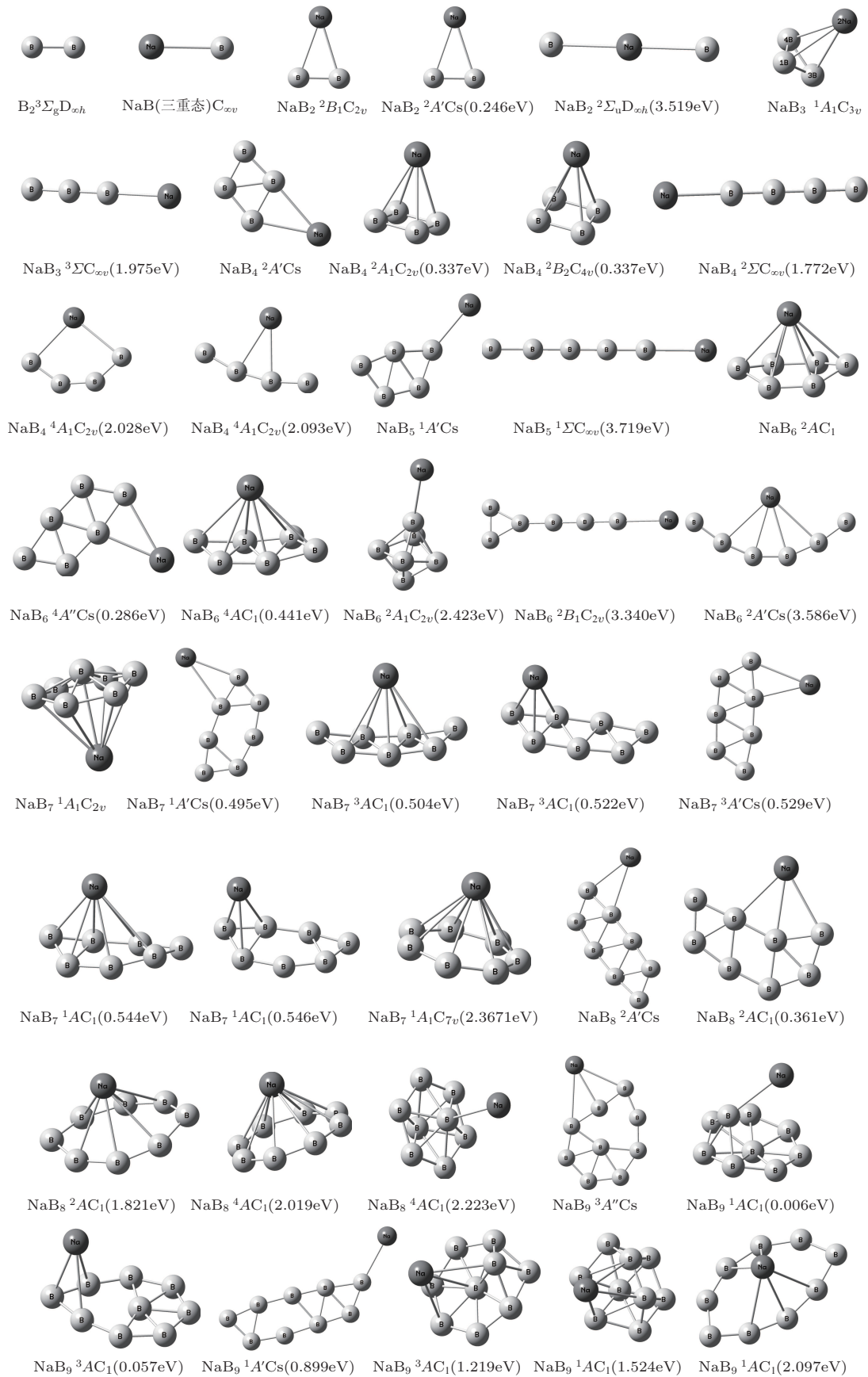


图1 NaB_n 团簇的几何构型

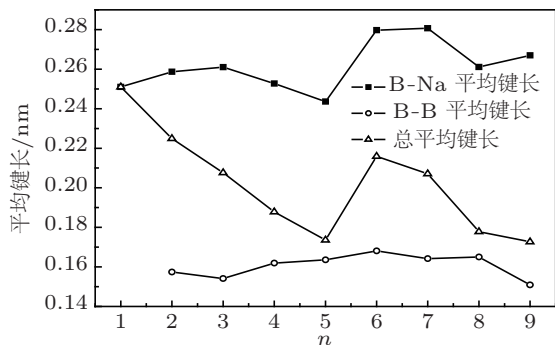


图2 基态 NaB_n 团簇的平均键长

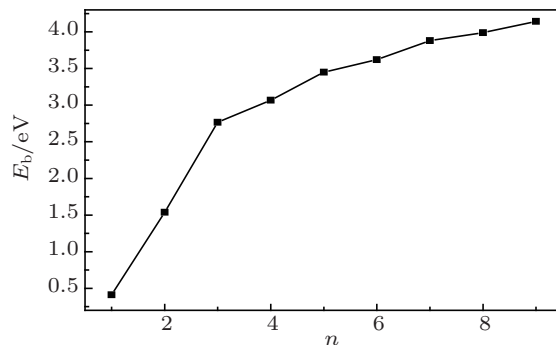


图3 基态 NaB_n 团簇的平均结合能

3.2 NaB_n (n = 1—9) 团簇基态结构的稳定性

为了寻求基态能量随着 n 变化表现出的规律性,表1给出了 NaB_n ($n = 1—9$) 团簇的总能量、平均结合能 (E_b)、能隙 (E_g) 和二阶能量差分 ($\Delta^2 E$).从 NaB_n ($n = 1—9$) 团簇基态结构的趋势可以看出,随着 n 的增大,平均结合能数值也增大,但在 $n = 3$ 后增幅显著变小,表明这些小团簇中能量收敛至块体的行为是缓慢的,表面效应是主要的.因此,该体

系可以形成较大尺寸的团簇.

LUMO 与 HOMO 之间的能隙 (E_g) 大小反映了电子从 HOMO 向 LUMO 发生跃迁的能力,能隙越大表示激发电子到未占据态就越困难,即实现费米能级和占据态的交叉越困难,团簇越稳定,在一定程度上代表了团簇分子参与化学反应的能力.由图4可以看出,随着硼原子的增加,NaB_n 团簇的能隙表现出“奇-偶”振荡现象. $n = 3, 5$ 时,NaB_n 团簇的能隙比较大,说明这些团簇比较稳定.

表1 NaB_n 基态结构的能量、平均结合能、二阶差分能和振动频率

NaB _n	能量 /a.u.	E_b /eV	HOMO-LUMO		频率/cm ⁻¹	
			E_g /eV	$\Delta^2 E$ /eV	最低频率	最高频率
NaB	-186.9795	0.4117	1.5715		311.8	
NaB ₂	-211.7812	1.5373	1.8373	-2.6640	239.1	1079.2
NaB ₃	-236.6808	2.7661	3.4648	2.1769	185.4	1241.2
NaB ₄	-261.5004	3.0681	2.1470	-1.0803	126.8	1242.7
NaB ₅	-286.3597	3.4494	2.6955	0.7048	55.5	1315.5
NaB ₆	-311.1931	3.6211	2.0642	-1.0422	46.1	1340.8
NaB ₇	-336.0648	3.8802	1.8387	0.8354	94.4	1213.4
NaB ₈	-360.9058	3.9888	2.2716	-0.6830	41.4	1355.1
NaB ₉	-385.7719	4.1440	1.8977		43.3	1429.2

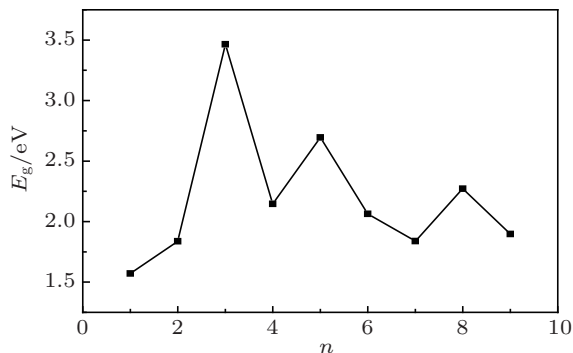


图4 基态 NaB_n 团簇的能隙 (E_g)

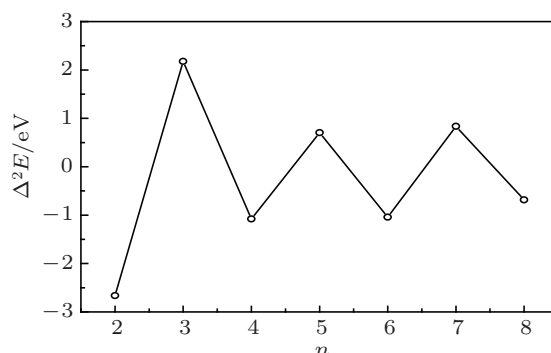


图5 基态 NaB_n 团簇的二阶能量差分 ($\Delta^2 E$)

二阶能量差分 ($\Delta^2 E$) 是反映团簇稳定性一个很敏感的物理量, 二阶能量差分值越大, 说明团簇的稳定性越高. 由图 5 可知, NaB_n 团簇的能量二阶差分随 B 原子数变化在正负值之间跳跃, 表现出明显的“奇 - 偶”振荡现象. 当团簇原子总数为偶数 (n 为奇数) 时, 均为正值, 意味着这些团簇的稳定性较高; 当 $n = 3$ 时, 团簇的二阶能量差分要比其他值大的多, 表明它的稳定性要高于其他团簇.

3.3 $\text{NaB}_n(n = 1-9)$ 团簇基态结构的极化率分析

极化率表征着体系对外电场的响应, 决定了体

系的非线性光学性质, 同时还能影响分子间的诱导力、色散力等长程相互作用以及碰撞过程的散射截面 [26]. 为进一步考察 $\text{NaB}_n(n = 1-9)$ 团簇对外场的响应, 由

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ})/3, \quad (4)$$

$$\Delta \alpha = [((\alpha_{XX} - \alpha_{YY})^2 + (\alpha_{YY} - \alpha_{ZZ})^2 + (\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX})^2 + 6(\alpha_{XY}^2 + \alpha_{YZ}^2 + \alpha_{XZ}^2))/2]^{1/2} \quad (5)$$

计算极化率张量的平均值 $\langle \alpha \rangle$, 平均线性极化率 $\langle \alpha \rangle/n$ 和极化率的各向异性不变量 $\Delta \alpha$.

表 2 $\text{NaB}_n(n = 1-9)$ 基态的极化率

	α_{XX}	α_{XY}	α_{YY}	α_{XZ}	α_{YZ}	α_{ZZ}	$\langle \alpha \rangle$	$\langle \alpha \rangle/n$	$\Delta \alpha$
NaB	91.090	0.000	57.944	0.000	0.000	182.972	110.668	55.334	112.190
NaB ₂	95.964	0.000	89.851	0.000	0.000	112.914	99.576	33.192	20.695
NaB ₃	73.855	0.000	73.854	0.000	0.001	70.939	72.882	18.221	2.916
NaB ₄	103.946	-14.836	127.527	-0.008	-0.005	54.357	95.277	19.055	69.594
NaB ₅	125.268	45.929	209.269	0.001	-0.019	75.404	136.647	22.774	141.632
NaB ₆	181.915	1.381	82.496	1.273	0.008	95.158	119.856	17.122	93.788
NaB ₇	79.647	-0.022	144.515	0.004	-0.037	122.796	115.653	14.456	57.190
NaB ₈	138.635	27.601	338.432	0.009	0.010	82.386	186.484	20.720	237.922
NaB ₉	170.577	10.752	219.516	-0.003	-0.008	88.348	159.480	15.948	116.308

由表 2 可以看出, 在 $\text{NaB}_n(n = 1-9)$ 团簇基态结构中, 极化率张量的平均值随 n 的增大而增大, 表明 $\text{NaB}_n(n = 1-9)$ 团簇中原子间的成键相互作用随 n 的增大而增强; 平均线性极化率随 n 的增大虽然出现振荡现象, 但整体上呈下降趋势, 表明 $\text{NaB}_n(n = 1-9)$ 团簇的电子结构随 B 原子的增加趋于紧凑; 极化率的各向异性不变量随团簇尺寸的增加起伏较大, 说明 $\text{NaB}_n(n = 1-9)$ 团簇还没有形成特定的堆积方式.

4 结论

1. 理论上预测了 $\text{NaB}_n(n = 1-9)$ 团簇的基态结构. 结果表明, $\text{NaB}_n(n = 1-9)$ 团簇基态绝大多

数为平面结构. 并且 B 原子都有自成体系的趋势, Na 作为配位原子与 B 原子组成的体系构成配位化合物团簇.

2. NaB_n 团簇的能隙和二阶能量差分表现出“奇 - 偶”振荡现象和“幻数”效应, $n = 3, 5$ 为幻数, 即当 $n = 3, 5$ 时, 团簇的稳定性较好.

3. 极化率张量的平均值表明 NaB_n 团簇中原子间的成键相互作用随 n 的增大而增强; 虽然平均线性极化率随 n 的增大出现振荡现象, 但整体上呈下降趋势, 且极化率的各向异性不变量随团簇尺寸的增加起伏较大, 表明 NaB_n 团簇的电子结构随 B 原子的增加虽然趋于紧凑, 但尚未形成特定的堆积方式.

[1] Quandt A, Boustani I 2005 *Chem Phys Chem* **6** 2001
 [2] Atis M, Ozdogan C Guvenc Z B 2007 *Int. J. Quantum Chem.* **107** 729
 [3] Yang Z, Yan Y L, Zhao W J, Lei X L, Ge G X, Luo Y H 2007 *Acta*

Phys. Sin **56** 2590 (in Chinese) [杨致, 闫玉丽, 赵文杰, 雷雪玲, 葛桂贤, 罗有华 2007 物理学报 **56** 2590]
 [4] Ma W J, Wang Y B, Zhang J, Wu H S 2007 *Acta Phys. Chim. Sin.* **23** 169 (in Chinese) [马文瑾, 王艳宾, 张静, 武海顺 2007 物理

- 化学学报 23 169]
- [5] Lei X L, Zhu H J, Ge G X, Wang X M, Luo Y H 2008 *Acta Phys. Sin.* **59** 5491 (in Chinese) [雷雪玲, 祝恒江, 葛桂贤, 王先明, 罗有华 2008 物理学报 **59** 5491]
- [6] Yao J G, Wang X W, Wang Y X 2008 *Chemical Physics* **351** 1
- [7] Liu X, Zhao G F, Guo L J, Jing Q, Luo Y H 2007 *Phys. Rev. A* **75** 063201
- [8] Zhang W Q, Zhang X F, Gao Y H, Jin X G 2009 *J. Magn. Mater. Devices* **40** 15 (in Chinese) [张文庆, 张先富, 高银浩, 靳雪刚 2009 磁性材料及器件 **40** 15]
- [9] Liu L R, Lei X L, Chen H, Zhu H J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5355 (in Chinese) [刘立仁, 雷雪玲, 陈杭, 祝恒江 2009 物理学报 **58** 5355]
- [10] Zhao Y F, Tian K 2009 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **26** 461 (in Chinese) [赵严峰, 田凯 2009 原子分子物理学报 **26** 461]
- [11] Fakiho I, Yurum Y, Veziro I, T N 2004 *Int. J. Hydrogen Energy* **29** 1371
- [12] Zhang J, Bai C G, Pan F S, Luo X D 2008 *Ordnance Material Science and Engineering* **31** 90 (in Chinese) [张静, 白晨光, 潘复生, 罗晓东 2008 兵器材料科学与工程 **31** 90]
- [13] Yildirim E K, Guvenc Z B 2009 *Int. J. Hydrogen Energy* **34** 4797
- [14] Liu L R, Lei X L, Chen H, Zhu H J 2009 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **26** 474 (in Chinese) [刘立仁, 雷雪玲, 陈杭, 祝恒江 2009 原子与分子物理学报 **26** 474]
- [15] Ruan W, Xie A D, Yu X G, Wu D L 2011 *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)* **48** 99
- [16] Ruan W, Xie A D, Yu X G, Wu D L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 043104
- [17] Zhao Y Y, Zhang M Y, Xu S H, Sun C C 2006 *Chem. Phys. Lett.* **432** 566
- [18] Li Q S, Jin Q 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 855
- [19] Li Q S, Gong L F 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 4322
- [20] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [21] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [22] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R 2004 *Gaussian 03 Revision C. 02* (Wallingford CT: Gaussian, Inc.)
- [23] Yang C L, Zhu Z H, Wang R, Liu X Y 2001 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **548** 47
- [24] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Co.) p64
- [25] Alexandrova A N, Boldyrev A I, Zhai H J, Wang L S 2006 *Coord. Chem. Rev.* **250** 2811
- [26] Zhang X R, Gao C H, Wu L Q, Tang H S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5429 (in Chinese) [张秀荣, 高从花, 吴礼清, 唐会帅 2010 物理学报 **59** 5429]

Geometric structure and electronic characteristics of NaB_n ($n = 1-9$) clusters*

Ruan Wen[†] Xie An-Dong Yu Xiao-Guang Wu Dong-Lan

(College of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

(Received 1 March 2011; revised manuscript received 28 March 2011)

Abstract

The geometric configurations, electronic structures, vibrational frequencies, and average binding energies of NaB_n ($n = 1-9$) clusters are studied using the B3LYP DFT method at 6-311+G(d) level. The stabilities of the ground states of NaB_n ($n = 1-9$) clusters are analyzed by means of energy gaps, and secondary energy differences between the ground state structures. And the polarizations are studied.

Keywords: NaB_n ($n = 1-9$) clusters, DFT, geometric structure, electronic characteristics

PACS: 31.15.es, 36.40.Cg, 36.40.Qv

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10965002, 30960031), the Science Foundation of Education Committee of Jiangxi Province, China (Grant Nos. Gjj10540 and GJJ11540), and the Doctoral Startup Fund of Jingguangshang University.

[†] E-mail: ruanwensongyan@126.com