

Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)团簇结构与性质的理论研究

彭从一¹, 马磊^{1*}, 马丽², 和一鸣¹, 王文杰¹

¹成都理工大学地球物理学院, 四川 成都

²吉利学院汽车工程学院, 四川 成都

Email: pengcong1@stu.cdut.edu.cn, malei18@cdut.edu.cn

收稿日期: 2021年4月16日; 录用日期: 2021年5月14日; 发布日期: 2021年5月21日

摘要

团簇的结构和稳定性具有明显的尺寸效应, 研究其性质有助于人们对物质有更深入的认识。通过结构搜索结合密度泛函方法, 我们系统地研究了 Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)团簇的结构、稳定性和电子性质。随着尺寸的增大, AIP团簇逐渐接近笼状结构, AIP团簇中Al原子和P原子之间交替成键, 稳定性增强, Al原子和P原子间的相互作用逐渐减弱。能隙研究表明 Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)团簇表现为半导体性质。Al-P原子之间的电荷转移比Al-Al和P-P间更强, 表现出离子性质。成键分析表明, Al-P之间有较强的共价相互作用。

关键词

AIP团簇, 密度泛函理论, 结构与性质

Theoretical Study on the Structure and Properties of Al_nP_n ($n = 2\sim 9$) Clusters

Congyi Peng¹, Lei Ma^{1*}, Li Ma², Yiming He¹, Wenjie Wang¹

¹Department of Geophysics, Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan

²College of Automotive Engineering, Geely University of China, Chengdu Sichuan

Email: pengcong1@stu.cdut.edu.cn, malei18@cdut.edu.cn

Received: Apr. 16th, 2021; accepted: May 14th, 2021; published: May 21st, 2021

Abstract

The structure and stability of clusters have prominent size effects, and studying their properties is helpful for people to have a deeper understanding of matter. The structures, stability and elec-

*通讯作者。

tronic properties of Al_nP_n ($n = 2\sim 9$) clusters were systematically studied by structure search based on density-functional theory. With the increase of the cluster size, the AIP clusters gradually approach the cage structures, the alternating bonding between Al and P atoms in AIP clusters, the stability of the clusters increases, and the interaction between Al and P atoms decreases. The Al_nP_n ($n = 2\sim 9$) clusters exhibit semiconductor properties. The charge transfer between Al-P atoms is stronger than that between Al-Al and P-P atoms, showing ionic properties. Bonding analyses show that there is a strong covalent interaction between Al and P atoms.

Keywords

AIP Cluster, Density-Functional Theory, Structure and Properties

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

团簇作为原子和块体物质之间的桥梁，由于其新颖的结构、电子、光学和化学性质，已成为人们深入研究的对象[1]。近年来，研究人员围绕团簇开展了大量的实验和理论研究，其中利用团簇不同于块体和分子的特殊性质而进行理论研究，并通过实验制备具有特殊功能性质的材料已成为研究的重要方向之一[2] [3] [4]。团簇是由几个乃至数千个原子或分子通过一定的物理或化学作用力组成的相对稳定的聚集体，其物理和化学性质随团簇粒子数目的改变而变化[1]。团簇的形状和对称性极度依赖原子的结合方式，而异构体的存在使团簇的研究变得更加复杂。因此，需要详细了解团簇的几何结构和电子结构，以便于能正确地解释实验中的问题。先前的研究已经讨论了团簇的各种性质，如团簇的尺寸、结构、成键和极化率等，从而得出一些重要的结论[5]。半导体具有低密度、高熔点、大体积模量、良好的硬度、较宽禁带、耐腐蚀性和发光特性等独特的物理性质。III-V 族半导体团簇的特殊光电性质使得其在材料科学领域具有广阔的应用价值，并有望作为构建单元，在制造新的纳米材料中发挥至关重要的作用[6] [7]。和同族其它团簇相比，AIP 团簇可以形成稳定的类富勒烯状结构，具有更高的振动频率和易于观察的光电子能谱[8]。

目前有关 AIP 团簇的实验工作较少。Gomez 等[9]和 Huang [10]发现了 Al_xP_y 负离子团簇的质谱峰，证明了铝磷二元团簇的存在。Liu 等[11]以脉冲激光束真空溅射的方式产生了铝与磷的离子束，记录了二元铝磷团簇的离子质谱，表明正离子主要局限于仅包含一个铝的离子团簇，负离子的组成更加丰富，二元铝磷离子团簇中奇数磷离子团簇的稳定性远高于偶数磷离子团簇。而在理论研究方面，Al-Laham 等[12]利用 Hatrie-Fock (HF)和 Möller-Plesset 微扰理论中的 MP2 方法确定了 $(\text{AIP})_n$ ($n = 1\sim 4$)团簇的最低能量结构。Tomasulo 等[13]则拓展研究了 $(\text{AIP})_n$ ($n = 1\sim 6$)，并证明其结构不同于 Si_{2n} 团簇。Feng 等[14] [15]研究了中性和带电的 Al_nP_m ($n + m \leq 4$)的几何结构和能量等性质。Archibong 等[16] [17]在 DFT 和 CCSD(T)水平上研究了 AlP_2^- 、 Al_2P_2^- 、 Al_3P^- 和 Al_3P_3^- 的几何结构、振动频率和电子剥离能， Al_2P_2^- 最稳定的结构是 C_{2v} 扭曲四面体而非平面结构， Al_3P_3^- 的稳定构型为 D_{3h} 。Costales [18]研究了 $(\text{AIP})_n$ ($n = 1\sim 3$)的结构和振动频率， $(\text{AIP})_3$ 表现出类似于氮化物的 D_{3h} 结构。Qu 和 Bian [19]则使用 B3LYP/6-311 + G(d)方法研究了 $(\text{AIP})_n$ ($n = 2\sim 4$)的结构、电子态和稳定性，对于二聚体和三聚体，最稳定的结构是具有 D_{nh} 对称性的环状，而四聚体中最稳定的构型具有 T_d 对称性。Zhao 等[20]使用密度泛函理论研究了 Al_nP_n ($n = 1\sim 9$)团簇的最稳定

结构, 在 $n \geq 5$ 时观察到具有 Al-P 交替排列的笼状结构, 计算的结合能、HOMO-LUMO 能隙、电子亲和势和光电子能谱与实验结果一致。Karamanis 等[21]研究了 Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)团簇的平均偶极化率和极化率各向异性, 并使用不同方法计算极化率并进行了对比分析, 结果表明 AIP 团簇的理论预测极化率大于块体极化率, 且尺寸的增加是团簇向块体转变的必要不充分条件。在本文中, 我们对 Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)团簇进行了系统的搜索, 并采用密度泛函方法详细地研究了 AIP 团簇的稳定性、电荷分布及电子局域函数, 希望我们的研究对深入了解 AIP 团簇的性质及进一步的实验合成有所帮助。

2. 计算方法

寻找最稳定的低能异构体是团簇研究中重要的一部分。Molclus [22]是一款操作简单, 能够自动调用 Gaussian、ORCA 或 MOPAC2012/2016 程序来高效搜索团簇初始构型和分子构象的程序。与其它算法相比, Molclus 程序具有更加简便、广泛采样势能面(PESs)的优点, 并且不会落入 PES 的一个局域极值。genmer 是生成团簇初始构型的工具, 原理简述为让加入的单体团簇中心从体系的原点出发向着一个随机的方向“发射”, 发射过程中单体不断移动, 当这个单体被移动到和体系已有的原子没有不合理接触, 这个单体就被加入当前团簇。本文首先基于 Molclus 程序中的 genmer 工具进行系统的结构搜索, 输入原子类型和数目, 随机生成众多初始结构的坐标文件, 参数设置除了修改每次要产生的团簇总数以及 Al 与 P 的原子个数以外, 其它参数经过反复尝试后均选用为默认值。随后调用 Gaussian 09 [23]软件中密度泛函理论的 Becke 三参数交换泛函和 Lee-Yang-Parr 关联泛函(B3LYP) [24]进行几何优化和能量计算, 基组为 6-31 + g(d)。最后通过 Molclus 程序中 isostat 工具进行稳定结构去重、筛选、排序。我们计算了 Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)结构的振动频率, 以确保优化的团簇都无虚频。又采用 MP2/6-31 + g(d) [25] [26]方法比较了 Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)团簇的稳定性。团簇的电子结构分析则通过 Multiwfn [27]程序实现。

3. 结果与讨论

3.1. Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)团簇的几何结构

采用 B3LYP/6-31 + G(d)方法优化的 Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)低能异构体如图 1 所示, 括号中为异构体相对于最稳定结构的能量。 Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)最低能量异构体与先前文献报道的结果一致[12] [13] [18] [20] [21]。表 1 列出了 Al-P 团簇中最稳定异构体的平均键长。

Al_2P_2 -a 为具有 D_{2h} 点群的菱形结构, 其中 Al-P 键长为 2.54 Å, P-P 键长为 2.08 Å。 Al_2P_2 -b 是四面体结构, 具有 C_{2v} 对称性, 其结构可看作由单独的 Al_2 与 P_2 组合而成, Al_2P_2 -b 的 Al-P 键键长大于 Al_2P_2 -a,

Table 1. Average bond lengths of the most stable Al_nP_n ($n = 2\sim 9$) clusters (unit: Å)

表 1. Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)团簇中最稳定异构体的平均键长(单位: Å)

	Al-P	P-P	Al-Al
Al_2P_2 (D_{2h})	2.54	2.08	-
Al_3P_3 (D_{3h})	2.23	-	2.79
Al_4P_4 (T_d)	2.38	-	2.73
Al_5P_5 (C_i)	2.32~2.41	2.29	2.53
Al_6P_6 (D_{6d})	2.33/2.38	-	2.75
Al_7P_7 (C_i)	2.31/2.33/2.34/2.37	2.27	2.53~2.81
Al_8P_8 (S_4)	2.32/2.38	-	2.76
Al_9P_9 (C_{3h})	2.30/2.34/2.35/2.36	-	2.77

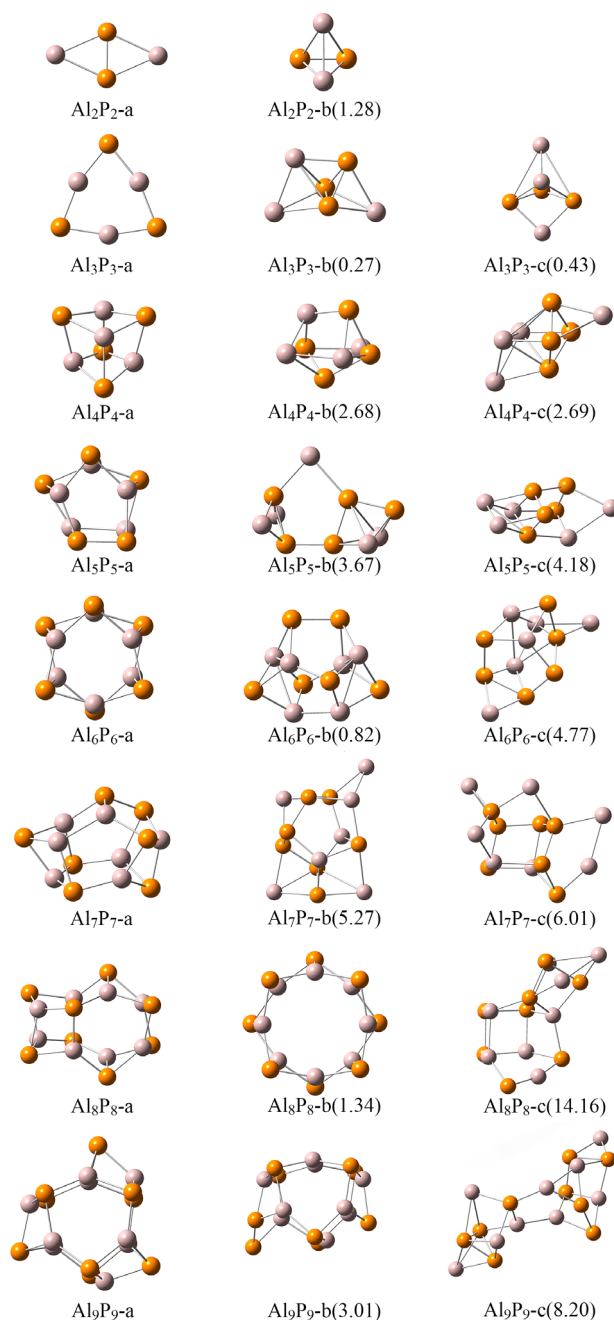


Figure 1. Lowest energy isomers of Al_nP_n ($n = 2\sim 9$) clusters

图 1. Al_nP_n ($n = 2\sim 9$) 团簇低能异构体

其能量相较于 Al_2P_2 -a 结构高出 1.28 eV。从 $n = 3$ 开始, Al_nP_n 团簇中开始出现由 Al-P 键交替连接的笼状结构。 Al_3P_3 的三个低能异构体中, Al_3P_3 -a 是具有 D_{3h} 点群的平面六元环, 三个 Al 原子与三个 P 原子之间分别等距形成两个正三角形, 是 Al₃ 和 P₃ 最稳定构型的结合。Al-P 键长为 2.23 Å。 Al_3P_3 -b 与 Al_3P_3 -c 是点群均为 C_s 的笼状结构。具有 T_d 点群的 Al_4P_4 -a 中, 所有的 Al-P 键都为 2.38 Å, 每三个 P 或 Al 原子都可形成正三角形。 Al_4P_4 -a 可看作是由两个 Al_2P_2 四元环结合而成, 且因 P 原子孤对电子的存在使得 Al 原子比 P 原子更接近团簇的中心。此外, Al_4P_4 -a 开始出现船头结构(图 2), 6 个 Al-P 键长相等, 该结构

与 Al-P 晶体中的成键方式类似。Al₄P₄-b 与 Al₄P₄-c 的能量几乎是简并的，Al₄P₄-c 具有 C_s 点群，可看做是 2 个 Al 原子分别担载在 Al₂P₄ 八面体的 2 个面上。Al_nP_n (n = 2~4) 中，最稳定异构体的 Al-P 键长均相等，表现出高对称性。随着原子数的增多，团簇由平面结构逐渐向立体结构过渡。次稳定异构体表现为多配位层，存在多种不同键长的 Al-P 键，多存在镜面对称。

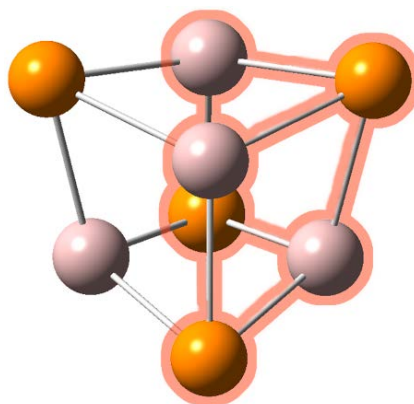


Figure 2. Bow structure
图 2. 船头结构

Al₅P₅-a 是由 2 个五元环构成的扭曲五棱柱结构，出现了 1 个 Al-Al 键和 1 个 P-P 键。Al₃P₃ 船头结构发生变形，导致 Al-P 键长均不相等。Al₅P₅-b 为 C_s 对称结构，AlP₅ 共面，剩余的 4 个 Al 原子对称分布于 AlP₅ 面的两侧。具有 D_{6d} 点群的 Al₆P₆-a 可看做是由 2 个方向相反的 Al₃P₃-a 结合形成双层环状结构，存在 2 种 Al-P 键，其中 Al₃P₃ 六元环上的 Al-P 键长为 2.33 Å，大于 Al₃P₃-a 中的 Al-P 键长(2.23 Å)；连接两个 Al₃P₃ 环的 Al-P 键长稍长，为 2.38 Å。具有 C₂ 点群的 Al₆P₆-b 是笼状结构，由 1 个 Al₃P₃ 五元环、1 个 Al₂P₃ 五元环和 2 个 Al₂P₂ 单元组成，形成了 2 个 Al₃P₃ 船头结构。

Al₇P₇-a 笼状结构由 1 个 Al₃P₃ 六元环、2 个 Al₃P₂ 五元环和 2 个 Al₂P₃ 五元环组成，含 2 个 Al₃P₃ 船头结构。具有 S₄ 点群的 Al₈P₈-a 团簇中，4 个 Al₃P₃ 四元环等价，与 Al₃P₃-a 相比稍有畸形，Al-P 键长为 2.32/2.38 Å，2 个 Al₃P₃ 船头结构等价，有 2 种不等价的 Al 原子和 2 种不等价的 P 原子。具有 D_{4d} 点群的 Al₈P₈-b 是由 2 个 Al₄P₄ 八元环形成的双层环状结构，每个 P(Al) 原子都与 3 个 Al(P) 成键，同 Al₄P₄-a 一样，P 原子孤对电子的存在使得 Al 原子比 P 原子更加接近团簇中心。同层内 Al-P 键长为 2.32 Å，层间 Al-P 键长稍长(2.38 Å)。Al₉P₉-a 是 C_{3h} 对称结构，其结构可看作两个 Al₃P₃-a 六元环相对，3 个 Al-P 键将 2 个六元环连接起来，形成 3 个 Al₃P₃ 船头结构，各键长对应相等。Al₈P₈-c 与 Al₉P₉-c 结构中各原子空间分布则相对离散，可以认为是由两个结构组合而成。

根据 Al_nP_n (n = 2~9) 团簇的结构分析，发现随着原子数的增加，团簇逐步向笼状结构演变。在原子数相同的情况下，结构的对称性越高则其稳定性越高。在原子数较低时(n = 2, 3)，二维平面结构相较于三维立体结构具有更高的稳定性。AlP 团簇具有类似于 AlP 晶体中 Al 原子和 P 原子交替排列的特征。然而，Al₅P₅ 和 Al₇P₇ 中存在 Al-Al 键和 P-P 键，Al-P 键长小于 Al-Al 键长而大于 P-P 键长。我们计算了这三种键的键强，发现 Al-P 键强(3.03 eV)大于 Al-Al 键强(0.60 eV)而小于 P-P 键强(8.10 eV)。因此，Al 原子和 P 原子间的相互作用强于 Al-Al 之间的相互作用而弱于 P-P 之间的相互作用。在 Al₆P₆ 和 Al₉P₉ 笼状结构中，构建基元 Al₃P₃ 中的 Al-P 键长分别为 2.33 Å 和 2.30/2.36 Å，大于 Al₃P₃-a 中的 Al-P 键长(2.23 Å)，表明 Al 原子和 P 原子间的相互作用随着团簇尺寸的增大而减弱。

3.2. 稳定性

团簇的稳定性可由结合能来衡量, 定义式为:

$$E_b = E(\text{Al}_n\text{P}_n) - nE(\text{Al}) - nE(\text{P}) \quad (1)$$

表 2 给出了用 B3LYP/6-31 + (d)和 MP2/6-31 + g(d)方法计算的结合能 E_b , 发现 Al_nP_n ($n = 4\sim 6, 8, 9$)团簇在这两种方法下的稳定性顺序一致。图 3 为 B3LYP/6-31 + G(d)方法下 Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)中最稳定异构体的平均结合能 E_b , 从图中可以看到, 平均结合能随着 n 的增大而增大, 表明团簇的稳定性逐渐增强。能隙 E_g 是衡量体系化学稳定性的重要指标, 其定义为最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)的能量之差, Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)团簇的能隙 E_g 如表 2 所示, 可见 Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)团簇表现为半导体性质。图 4 为在 B3LYP/6-31 + G(d)方法下 Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)团簇中最稳定结构的能隙, 可以看出当 $n = 2\sim 4$ 时, 能隙逐渐减小, 即团簇的稳定性逐渐降低; 当 $n = 5$ 时, 能隙达到局域极大值, 说明 $\text{-Al}_5\text{P}_5$ 的稳定性大于相邻团簇; 当 $n = 6\sim 9$ 时, 能隙单调递增, 表明团簇的稳定性逐渐增大。

Table 2. Binding energy E_b and energy gap E_g of Al_nP_n ($n = 2\sim 9$) clusters (unit: eV)

表 2. Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)团簇的结合能 E_b 和能隙 E_g (单位: eV)

	B3LYP/6-31 + g(d)		MP2/6-31 + g(d)	
	E_b	E_g	E_b	E_g
Al2P2-a	-12.20	2.24	-1.02	6.77
Al2P2-b	-10.93	1.85	-3.00	6.68
Al3P3-a	-19.80	2.13	-5.52	5.90
Al3P3-b	-19.53	3.16	-5.55	7.19
Al3P3-c	-19.37	2.41	-5.39	5.95
Al4P4-a	-28.13	1.87	-8.03	6.81
Al4P4-b	-25.45	2.91	-7.44	4.77
Al4P4-c	-25.44	1.77	-7.20	7.05
Al5P5-a	-36.11	2.51	-10.33	6.92
Al5P5-b	-32.45	2.14	-9.53	5.50
Al5P5-c	-31.93	1.96	-9.43	4.65
Al6P6-a	-45.30	2.34	-12.99	7.29
Al6P6-b	-44.47	2.15	-12.71	6.86
Al6P6-c	-35.11	2.57	-11.45	5.61
Al7P7-a	-52.93	2.56	-15.18	7.30
Al7P7-b	-47.66	2.18	-13.17	6.26
Al7P7-c	-46.92	2.15	-13.87	4.88
Al8P8-a	-62.04	2.71	-17.84	7.65
Al8P8-b	-60.70	2.78	-17.41	7.73
Al8P8-c	-47.88	3.68	-16.02	6.26
Al9P9-a	-70.63	2.90	-20.28	7.82
Al9P9-b	-62.42	2.60	-17.92	6.97
Al9P9-c	-60.27	1.64	-17.54	4.97

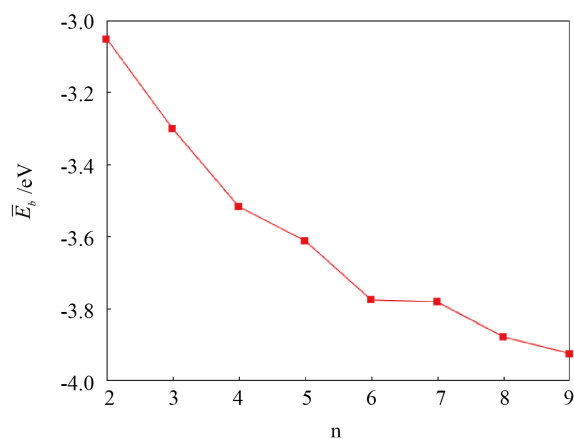


Figure 3. Average binding energies of the most stable structures in Al_nP_n ($n = 2\sim 9$) clusters

图 3. Al_nP_n ($n = 2\sim 9$) 团簇中最稳定结构的平均结合能

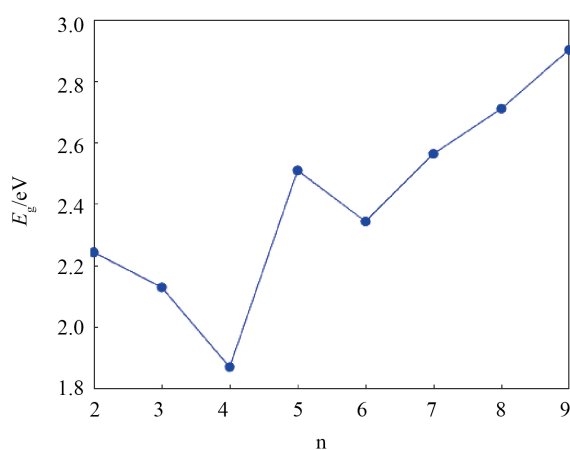


Figure 4. HOMO-LUMO gaps of the most stable structure in Al_nP_n ($n = 2\sim 9$) clusters

图 4. Al_nP_n ($n = 2\sim 9$) 团簇中最稳定结构的能隙

3.3. 电子结构

3.3.1. 电荷分布

Bader [28]提出了分子中原子的电荷(Atoms In Molecule, AIM)模型, 通过电子密度梯度为零的表面定义了每个原子在分子体系中的区域, 提供了具有清晰物理意义的电子密度分布。本文基于 B3LYP/6-31 + G(d)的优化结果, 计算得到 Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)团簇中最稳定异构体的 AIM 电荷, 如表 3 所示。

Table 3. AIM charge of the most stable isomer in Al_nP_n ($n = 2\sim 9$) clusters (unit: e)

表 3. Al_nP_n ($n = 2\sim 9$)团簇中最稳定异构体的 AIM 电荷电荷(单位: e)

	AIM	
	Al	P
Al_2P_2	0.67	-0.67
Al_3P_3	1.71	-1.71
Al_4P_4	1.83	-1.83

Continued

Al_5P_5	1.02/1.28/1.77/1.80/1.80	-1.05/-1.20/-1.77/-1.79/-1.83
Al_6P_6	1.89	-1.89
Al_7P_7	1.88/1.83/1.87/1.47/1.88/1.48/1.83	-1.90/-1.88/-1.84/-1.86/-1.87/-1.13/-1.27
Al_8P_8	1.92/1.89	-1.91/-1.90
Al_9P_9	1.89/1.92	-1.91/-1.92

对于 Al_nP_n ($n = 2, 3, 4$), Al 原子和 P 原子都等价, 随着 n 的增大, Al→P 的电荷转移由 $0.67e$ 增大到 $1.83e$ 。 Al_nP_n ($n = 5, 7$)中都存在 Al-Al 键和 P-P 键。对于 Al_5P_5 , Al-Al 键和 P-P 键中 Al 原子和 P 原子的电荷分别为 $1.02/1.28e$ 和 $-1.05/-1.20e$, Al-P 键上的 Al 原子和 P 原子的电荷分别为 $1.77/1.80/1.80e$ 和 $-1.77/-1.79/-1.83e$ 。 Al_6P_6 中所有的 Al 原子和 P 原子都等价, 所带电荷分别为 $1.89e$ 和 $-1.89e$ 。对于 Al_7P_7 , Al-Al 键和 P-P 键中 Al 原子和 P 原子的电荷分别为 $1.47/1.48e$ 和 $-1.13/-1.27e$, Al-P 键上的 Al 原子和 P 原子的电荷分别为 $1.83\sim 1.88e$ 和 $-1.84\sim -1.88e$ 。在 Al_8P_8 团簇中, 有 2 种不等价的 Al 原子和 2 种不等价的 P 原子, 电荷分别为 $1.89/1.92e$ 和 $-1.90/-1.91e$ 。在 Al_9P_9 笼状结构中, 2 个 Al_3P_3 -a 六元环等价, 其中的 Al 原子和 P 原子所带电荷分别为 $1.92e$ 和 $-1.92e$; 3 个船头结构等价, 其中 Al 原子和 P 原子的电荷分别为 $1.89e$ 和 $-1.91e$ 。

Al_nP_n ($n = 5, 7$)中都存在 Al-Al 键和 P-P 键, 而这两种键中的 Al 原子和 P 原子所带电荷都比 Al-P 键上 Al 原子和 P 原子的电荷小, 表明 Al-P 原子之间的电荷转移比 Al-Al 和 P-P 间更强, 具有离子性质。对于 Al_nP_n ($n = 3, 6, 9$), 随着团簇尺寸的增大, 构建基元 Al_3P_3 中, 电正性的 Al 向电负性的 P 转移的电荷增加了, 而这影响着每个团簇的成键性质。

3.3.2. 成键特性

为了了解 AIP 团簇的成键特性, 我们研究了 Al_nP_n ($n = 2, 3, 6, 8$)团簇的电子局域函数(Electron Localization Function, ELF)。电子局域函数是由 Becke 和 Edgecombe [29]提出, 并由 Savin 等[30]共同完善的理论, 常用来分析体系中的成键情况, 反映原子之间所成化学键的相对强度。 Al_nP_n ($n = 2, 3, 6, 8$)的 ELF 等值线图如图 5 所示, 在 ELF 等值线图中, 吸引子可以将高度定域的电子区域可视化, 例如原子中的内壳层、共价键以及孤对电子。小值表示低的电子密度, 0.5 和 1.0 分别表示完全离域和完全定域的电子对。

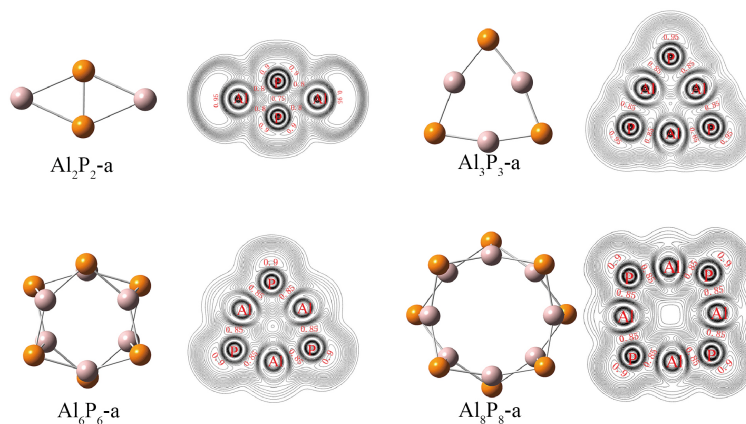


Figure 5. ELF contour of Al_nP_n ($n = 2, 3, 6, 8$)

图 5. Al_nP_n ($n = 2, 3, 6, 8$)的 ELF 等值线

在 Al_2P_2 中, 观察到 Al 原子外侧的吸引子为 0.95, 表明存在孤对电子. P 原子的电负性较大, 故周围的电子密度较大. P-P 原子之间的吸引子为 0.80, 而 Al-P 之间没有明显的吸引子. 随着 n 的增大, Al_nP_n ($n = 3, 6$) 中 P 原子周围出现了孤对电子, 而 Al 原子周围无孤对电子. Al-P 之间均存在较大吸引子(0.85), 说明 Al 和 P 之间的交替成键呈现了它们的主要成键特征. 对于 Al_8P_8 -b, P 原子外侧的吸引子增大为 0.90, Al-P 之间的吸引子仍为 0.85, 同样说明它们之间有较强的共价相互作用. Al_nP_n ($n = 2, 3, 6, 8$) 团簇的总态密度(TDOS)和分态密度如图 6 所示, 高斯展宽为 0.05 eV. 可以清楚地看到, 在能级较低处(-13.81~-19.71 eV)主要是由 P 3s 构成, 在能级较高处(-5.00~-12.75 eV)主要是由 Al 3s3p 和 P 3s3p 构成, 表明 Al 和 P 形成共价相互作用.

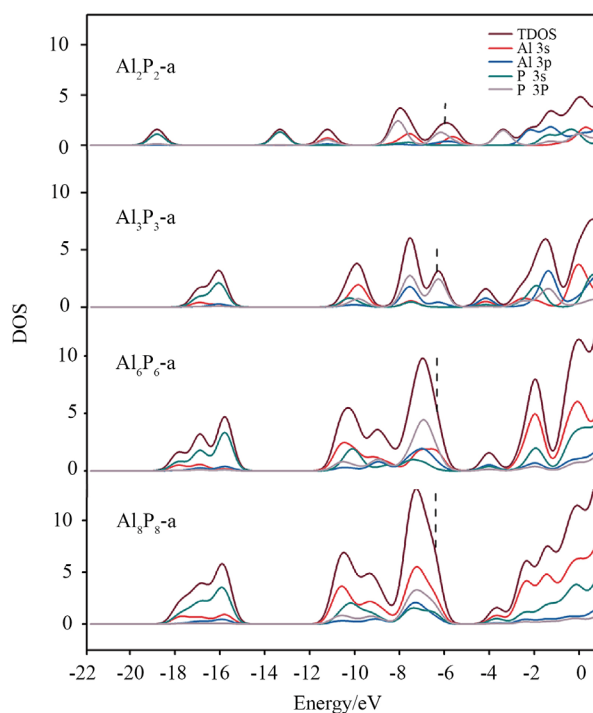


Figure 6. Density of states of Al_nP_n ($n = 2, 3, 6, 8$)

图 6. Al_nP_n ($n = 2, 3, 6, 8$) 的态密度

4. 结论

我们系统地研究了 Al_nP_n ($n = 2\sim 9$) 团簇的几何结构、稳定性和电子性质. 结果表明, 随着原子数的增加, AIP 团簇逐渐向笼状结构演变. AIP 团簇具有类似于 AIP 晶体中 Al 原子和 P 原子交替排列的特征. 键长分析表明, Al 原子和 P 原子间的相互作用随着团簇尺寸的增大而减弱. AIP 团簇的平均结合能随着团簇尺寸的增大而增大, 表明团簇的稳定性逐渐增强. Al-P 原子之间的电荷转移比 Al-Al 和 P-P 间更强, 表现出离子性质. 由电子局域函数和态密度分析发现, Al-P 之间有较强的共价相互作用.

基金项目

国家级大学生创新创业训练项目(项目编号: 202010616016)。

参考文献

- [1] 王广厚. 团簇的结构和奇异性质[J]. 物理学进展, 1993(Z1): 266-279.

- [2] 高雪情. 功能化铜纳米团簇复合材料的合成与应用[D]: [硕士学位论文]. 烟台: 烟台大学, 2020.
- [3] 周涛. 幻数团簇 Al_6CM_4 ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)及其组装晶体的理论研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 西北师范大学, 2020.
- [4] 张颂, 黄意. 团簇物理学研究进展[J]. 科学技术创新, 2020(21): 20-21.
- [5] 王广厚. 团簇物理的新进展(I) [J]. 物理学进展, 1994(2): 121-172.
- [6] Burton, G.R., Xu, C., Arnold, C.C., *et al.* (1996) Photoelectron Spectroscopy and Zero Electron Kinetic Energy Spectroscopy of Germanium Cluster Anions. *Journal of Chemical Physics*, **104**, 2757-2764. <https://doi.org/10.1063/1.471098>
- [7] 贾金锋, 窦瑞芬, 李绍春, 等. 纳米团簇晶体的制备和结构研究[J]. 世界科技研究与发展, 2004(5): 40-50.
- [8] 郭玲, 武海顺, 金志浩. 第一原理对 Al_nP_m^- ($n + m = 5$)团簇结构和稳定性研究[J]. 原子与分子物理学报, 2004(2): 169-176.
- [9] Gómezh, T.T.R. and Neumark, D.M. (2001) Anion Photoelectron Spectroscopy of Aluminum Phosphide Clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, **105**, 6886-6893. <https://doi.org/10.1021/jp0105544>
- [10] Huang, R.B. (1993) Mass Spectroscopic Studies of Al_nX_m ($X = \text{O}, \text{S}, \text{P}, \text{As}, \text{C}$). *Chinese Journal of Structural Chemistry*, **6**, 466-470.
- [11] Liu, Z., Wang, C., Huang, R., *et al.* (1995) Mass Distributions of Binary Aluminum Cluster Anions Al_nX_m^- ($X = \text{O}, \text{S}, \text{P}, \text{AS}, \text{C}$). *International Journal of Mass Spectrometry & Ion Processes*, **141**, 201-208. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(95\)04103-R](https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04103-R)
- [12] Al-Laham, M.A., Trucks, G.W. and Raghavachari, K. (1992) Theoretical Study of Small Aluminum Phosphide and Magnesium Sulfide Clusters. *Journal of Chemical Physics*, **96**, 1137-1149. <https://doi.org/10.1063/1.462201>
- [13] Tomasulo, A. and Ramakrishna, M.V. (1996) Density Functional Studies of Aluminum Phosphide Cluster Structures. *Journal of Chemical Physics*, **105**, 10449-10455. <https://doi.org/10.1063/1.472928>
- [14] Feng, P.Y. and Balasubramanian, K. (1999) Spectroscopic Properties of Al_2P_2 , Al_2P_2^+ , and Al_2P_2^- and Comparison with Their Ga and In Analogues. *Journal of Physical Chemistry A*, **103**, 9093-9099. <https://doi.org/10.1021/jp991542+>
- [15] Ping, Y., *et al.* (2000) Potential Energy Surfaces of Electronic States of AlP_2 , Al_2P and Their Ions. *Chemical Physics Letters*, **318**, 417-426.
- [16] Archibong, E., Gregorius, R.M. and Alexander, S.A. (2000) Structures and Electron Detachment Energies of AlP_2^- and Al_2P_2^- . *Chemical Physics Letters*, **321**, 253-261. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00355-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00355-9)
- [17] Archibong, E.F., Stamant, A., Goh, S.K., *et al.* (2002) Structure and Electron Detachment Energies of Al_3P^- and Al_3P_3 . *The Journal of Physical Chemistry A*, **106**, 5932-5937. <https://doi.org/10.1021/jp014669j>
- [18] Costales, A., Kandalam, A.K., Franco, R., *et al.* (2002) Theoretical Study of Structural and Vibrational Properties of $(\text{AlP})_n$, $(\text{AlAs})_n$, $(\text{GaP})_n$, $(\text{GaAs})_n$, $(\text{InP})_n$, and $(\text{InAs})_n$ Clusters with $n = 1, 2, 3$. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 1940-1944. <https://doi.org/10.1021/jp013906f>
- [19] Qu, Y. and Bian, X. (2005) Electronic Structure and Stability of Al_nP_n ($n = 2 - 4$) Clusters. *Journal of Computational Chemistry*, **26**, 226-234. <https://doi.org/10.1002/jcc.20146>
- [20] Zhao, J., Wang, L., Jia, J., *et al.* (2007) Lowest-Energy Structures of Al_nP_n ($n = 1 - 9$) Clusters from Density Functional Theory. *Chemical Physics Letters*, **443**, 29-33. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.06.055>
- [21] Karamanis, P. and Leszczynski, J. (2008) Correlations between Bonding, Size, and Second Hyperpolarizability (γ) of Small Semiconductor Clusters: *Ab initio* Study on Al_nP_n Clusters with $n = 2, 3, 4, 6$, and 9 . *Journal of Chemical Physics*, **128**, Article ID: 154323. <https://doi.org/10.1063/1.2902287>
- [22] Lu, T. and Chen, F. (2012) Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, **33**, 580-592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- [23] Frisch, M.T.G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., *et al.* (2009) Gaussian 09. Gaussian Inc., Wallingford, Revision D.01.
- [24] Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H., *et al.* (1989) Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chemical Physics Letters*, **157**, 200-206. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87234-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87234-3)
- [25] Frisch, M.J., Head-Gordon, M. and Pople, J.A. (1990) Semi-Direct Algorithms for the MP2 Energy and Gradient. *Chemical Physics Letters*, **166**, 281-289. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)80030-H](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)80030-H)
- [26] Head-Gordon, M. and Head-Gordon, T. (1994) Analytic MP2 Frequencies without Fifth-Order Storage. Theory and Application to Bifurcated Hydrogen Bonds in the Water Hexamer. *Chemical Physics Letters*, **220**, 122. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00116-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00116-2)

-
- [27] Lu, T. and Chen, F.W. (2011) Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, **33**, 580-592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- [28] Bader, R.F.W. (1992) A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications. *Cheminform*, **23**, 893-928. <https://doi.org/10.1002/chin.199203324>
- [29] Becke, A.D. and Edgecombe, K.E. (1990) A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems. *Journal of Chemical Physics*, **92**, 5397-5403. <https://doi.org/10.1063/1.458517>
- [30] Savin, A., Nesper, R., Wengert, S., *et al.* (2003) ELF: The Electron Localization Function. *Angewandte Chemie International Edition*, **36**, 1808-1832. <https://doi.org/10.1002/anie.199718081>