

## AlCB 原子簇的从头算研究

李光平 田安民\* 鄢国森

(四川大学化学系 成都 610064)

**摘要** 用 *ab initio* 能量解析梯度法, 在 UHF (RHF)/6-31G\* 水平上优化得到 AlCB 的 11 个电子态, 并从 CISD 能量、振动分析、原子平均结合能以及原子簇的碎片化和碎片化能等四方面研究了 AlCB 的稳定性. 结果表明, 基态是 AlCB ( $C_{\infty v}$ ) 的  $^3\Sigma^+$ , 光谱常数为  $r_{\text{AlC}}=0.1750$ ,  $r_{\text{BC}}=0.1351\text{nm}$ ,  $\omega=206.7, 799.5, 1802.9\text{cm}^{-1}$ ,  $T_e=0$ ; 第一激发态是 AlCB ( $C_s$ ) 的  $^1A'$ , 光谱常数为  $r_{\text{AlC}}=0.1916$ ,  $r_{\text{BC}}=0.1315\text{nm}$ ,  $\angle\text{AlCB}=179.83^\circ$ ,  $\omega=238.5, 575.1, 1767.5\text{cm}^{-1}$ ,  $T_e=2432.84\text{cm}^{-1}$ .

**关键词** *ab initio*, AlCB 原子簇, 碎片化和碎片化能

近年来, 原子簇化合物受到普遍关注, 并得到了广泛的研究. 而且由具有不同化学本质的原子所组成的原子簇研究是一个富有挑战性的课题<sup>[1,2]</sup>. Al, C, B 所组成的原子簇化合物引起了化学工作者的兴趣. 此研究一方面特别有助于了解  $\text{Al}_m$ ,  $\text{C}_m$ ,  $\text{B}_m$  和  $\text{Al}_m\text{C}_n\text{B}_k$  的结构和热力学性质, 另一方面还有助于了解金属铝材料中的碳、硼杂质和由此造成的缺陷. 此外, 材料加工中, 对于铝合金材料的制备, 铝的防腐涂层, 碳、硼材料的铝喷涂改性等等都有指导作用. 同核原子簇  $\text{Al}_m$ ,  $\text{B}_m^{[3]}$  和  $\text{C}_m^{[3,4]}$ , 异核双原子簇  $\text{AlC}^{[5,6]}$ ,  $\text{AlB}$ ,  $\text{BC}^{[5,7,8]}$  已有较多的研究. 三元异核原子簇 AlCB 的理论研究还未见报道.

## 1 计算方法

用从头算和能量解析梯度法在 HF/6-31G\*<sup>[9]</sup> 水平上优化 AlCB 的几何构型; 以优化的 HF-MO 为基础, 冻结核芯轨道 (core orbitals) (每一个 Al, 5 个核芯轨道, 每一个 C, 1 个核芯轨道, 每一个 B, 1 个核芯轨道) 作单、双激发 CI (CISD), 得到 CISD 相关能; 同样地, 以优化 HF-MO 为基础, 用数值法, 对所研究 AlCB 的各个电子构型作振动分析, 得到它们的振动频率, 并予以归属.

计算使用 GAMESS-90 量子化学从头算程序<sup>[10]</sup>.

## 2 结果和讨论

### 2.1 AlCB 的计算光谱常数

考虑 AlCB, AlBC, BAIC 三种几何构型下的单、三重态共 12 个电子态. 用能量解析梯度法在 HF/6-31G\* 水平上的优化得到上述 12 个电子态的几何结构参数 (键长/nm, 键

角/ $^{\circ}$ ), 用数值法计算其振动频率( $\text{cm}^{-1}$ ), 还计算它们的 CISD/6-31G\* 能量(hartree) 和电子态能级( $T_e$ , hartree). 结果列于表 1 中.

表 1 AICB 的优化键长(nm), 键角( $^{\circ}$ ), CISD/6-31G\* 能量(hartree),  
振动频率( $\text{cm}^{-1}$ ) 和电子态能级  $T_e$  (hartree)

体系	电子态	键长或键角	CI 能量	频率		能级
Al	$^2\text{P}$		-241.9007			
B	$^2\text{P}$		-24.5789			
C	$^3\text{D}$		-37.7515			
AIC	$^2\Pi$	0.1883	-279.5185		692.98( $\sigma$ )	
	$^4\Sigma^-$	0.1970	-279.6320		667.84( $\sigma$ )	
AIB	$^1\Delta$	0.1883	-266.4382		591.95( $\sigma$ )	
	$^3\Sigma^-$	0.1970	-266.4679		672.15( $\sigma$ )	
BC	$^2\Pi$	0.1403	-62.3418		939.67( $\sigma$ )	
	$^4\Sigma^-$	0.1439	-62.3821		1456.78( $\sigma$ )	
AIBC	$^1\text{A}'$	0.2223 0.1456 179.99 $^{\circ}$	-304.2093			0.1006
	$^3\text{A}'$	0.1942 0.1320 179.70 $^{\circ}$	-304.2152	590.0( $\text{A}'$ ) 1895.6( $\text{A}'$ ) 85.2( $\text{A}'$ )		0.0948
	$^1\Sigma^+$	0.1852 0.1395	-304.2383	597.6( $\sigma$ ) 193.0( $\pi$ )	1608.1( $\sigma$ ) 193.0( $\pi$ )	0.0716
	$^3\Sigma^-$	0.2244 0.1438	-304.2929	403.3( $\sigma$ ) 101.8( $\pi$ )	1510.3( $\sigma$ ) 101.8( $\pi$ )	0.0171
AICB	$^1\text{A}'$	0.1916 0.1315 179.83 $^{\circ}$	-304.2989	575.1( $\text{A}'$ ) 1767.5( $\text{A}'$ ) 238.5( $\text{A}'$ )		0.0111
	$^3\text{A}'$	0.1954 0.1374 175.34 $^{\circ}$	-303.9065	554.0( $\text{A}'$ ) 1672.6( $\text{A}'$ ) 203.1( $\text{A}'$ )		0.3035
	$^1\Sigma^+$	0.1917 0.1315	-304.2760			0.0339
	$^3\Sigma^+$	0.1750 0.1351	-304.3099	799.5( $\sigma$ ) 206.7( $\pi$ )	1802.9( $\sigma$ ) 206.7( $\pi$ )	0.0000
BAIC	$^1\text{A}'$	0.2323 0.1893 179.90 $^{\circ}$	-304.1523	447.2( $\text{A}'$ ) 854.7( $\text{A}'$ ) 129.4( $\text{A}'$ )		0.1577
	$^3\text{A}'$	0.2253 0.1941 179.67 $^{\circ}$	-304.1408	414.5( $\text{A}'$ ) 686.5( $\text{A}'$ ) 115.6( $\text{A}'$ )		0.1692
	$^1\Sigma^+$	0.2306 0.1684	-304.1184	458.2( $\sigma$ ) 127.9( $\pi$ )	1068.2( $\sigma$ ) 127.9( $\pi$ )	0.1915
	$^3\Pi$	0.2256 0.1941	-304.1819	589.3( $\sigma$ ) 114.5( $\pi$ )	686.4( $\sigma$ ) 410.5( $\pi$ )	0.1280

表 1 中所列的各电子态都是稳定的振动态. 基态是线性 AICB 的  $^3\Sigma^+$ , 其能量为 -304.3099a.u.; 第一激发态是弯曲 AICB 的  $^1\text{A}'$ , 其能量为 -304.2989a.u.; 第二激发态是线性 AIBC 的  $^3\Sigma^-$ , 其能量为 -304.2929a.u.. 试优化弯曲构型 AIBC 的单态, 得到  $\angle\text{AIBC} = 179.99^{\circ}$ , 表明了它实际上呈线性. 事实上, AIBC 的线性单态比假设的弯曲单态能量低.

## 2.2 AlCB 的原子平均结合能

原子平均结合能是原子簇的一种基本性质, 平均结合能越大, 原子簇越稳定, 计算式为<sup>[1]</sup>

$$E_b = (nE_{\text{atom}} - E_{\text{molecule}}) / n$$

原子簇的平均结合能小于零, 说明此原子簇是不稳定的, 并倾向于分裂成自由原子. 计算得到的原子平均结合能见表 2.

表 2 AlCB 在 CISD/ 6-31<sup>\*</sup> 水平上的原子平均结合能  $E_b$  (eV)

AlBC( <sup>1</sup> A')	0.121	AlCB( <sup>1</sup> A')	0.929	BAIC( <sup>3</sup> A')	-0.484
AlBC( <sup>3</sup> A')	0.168	AlCB( <sup>3</sup> A')	-2.629	BAIC( <sup>1</sup> $\Sigma^+$ )	-0.694
AlBC( <sup>1</sup> $\Sigma^+$ )	0.386	AlCB( <sup>3</sup> $\Sigma^+$ )	1.027	BAIC( <sup>3</sup> $\Pi$ )	-0.109
AlBC( <sup>1</sup> $\Sigma^-$ )	0.882	BAIC( <sup>1</sup> A')	-0.379		

根据表 2 中的结果, 对于  $E_b > 0$  的各电子态的原子平均结合能由大至小排列的顺序是  $1.027 > 0.929 > 0.882 > 0.386 > 0.168 > 0.121$ , 它们的稳定性由高到低排列的顺序是  $^3\Sigma^+$  (AlCB)  $> ^1A'$  (AlCB)  $> ^3\Sigma^-$  (AlCB)  $> ^1\Sigma^+$  (AlCB)  $> ^3A'$  (AlCB)  $> ^1A'$  (AlCB). 线性 AlCB 的  $^3\Sigma^+$  之  $E_b$  最大, 值为 1.027 eV, 它是最稳定的电子态; 弯曲 AlCB 的  $^3A'$  态的  $E_b = -2.629 < 0$ , 它是最不稳定的电子态; 对于 BAIC, 不论是线性的或是弯曲的结构, 所有电子态的  $E_b < 0$ , 因而 BAIC 是不稳定的几何构型.

## 2.3 AlCB 的碎片化和碎片化能

原子簇的碎片化和碎片化能也是原子簇的一种基本性质, 是另外一种评价原子簇稳定性的方法, 根据原子簇的碎片化可能解释原子簇的丰度. 这一研究直接有助于了解原子簇的稳定性和反应性. 原子簇碎片化产物遵循这样的机理, 即碎片化产物不依赖于激发原子簇的初始形式<sup>[11]</sup>. 原子簇的各种碎片化通道的碎片化能都大于零, 则它不容易离解, 它就越稳定, 反应性就差. 碎片化能越高, 原子簇的稳定性越强, 反应性越差; 碎片化能越小, 稳定性越差, 反应性越高. 反之亦然. 所得的 AlCB 的碎片化和碎片化能列于表 3.

表 3 AlCB 的碎片化和在 CISD/ 6-31<sup>\*</sup> 水平上的碎片化能  $\Delta E (= E_Y + E_Z - E_X, \text{kJ/mol})$

X	→	Y	+ Z	$\Delta E$	X	→	Y	+ Z	$\Delta E$
AlBC( <sup>1</sup> A')	→	BC( <sup>2</sup> $\Pi$ )	+ Al( <sup>2</sup> P)	-183.2015	AlCB( <sup>3</sup> A')	→	BC( <sup>2</sup> $\Pi$ )	+ Al( <sup>2</sup> P)	-978.6153
AlBC( <sup>1</sup> A')	→	AlB( <sup>3</sup> $\Sigma^-$ )	+ C( <sup>3</sup> D)	39.3023	AlCB( <sup>3</sup> A')	→	BC( <sup>4</sup> $\Sigma^-$ )	+ Al( <sup>2</sup> P)	-583.6359
AlBC( <sup>3</sup> A')	→	AlB( <sup>1</sup> $\Delta$ )	+ C( <sup>3</sup> D)	116.9714	AlCB( <sup>3</sup> $\Sigma^+$ )	→	AlC( <sup>2</sup> $\Pi$ )	+ B( <sup>2</sup> P)	332.1286
AlBC( <sup>3</sup> A')	→	AlB( <sup>3</sup> $\Sigma^-$ )	+ C( <sup>3</sup> D)	52.8762	AlCB( <sup>3</sup> $\Sigma^+$ )	→	AlC( <sup>4</sup> $\Sigma^-$ )	+ B( <sup>2</sup> P)	116.6556
AlBC( <sup>3</sup> A')	→	BC( <sup>2</sup> $\Pi$ )	+ Al( <sup>2</sup> P)	-169.6276	AlCB( <sup>3</sup> $\Sigma^+$ )	→	BC( <sup>2</sup> $\Pi$ )	+ Al( <sup>2</sup> P)	78.7331
AlBC( <sup>3</sup> A')	→	BC( <sup>4</sup> $\Sigma^-$ )	+ Al( <sup>2</sup> P)	-67.1749	AlCB( <sup>3</sup> $\Sigma^+$ )	→	BC( <sup>4</sup> $\Sigma^-$ )	+ Al( <sup>2</sup> P)	181.2268
AlBC( <sup>1</sup> $\Sigma^+$ )	→	BC( <sup>2</sup> $\Pi$ )	+ Al( <sup>2</sup> P)	-106.7039	BAIC( <sup>1</sup> A')	→	AlB( <sup>3</sup> $\Sigma^-$ )	+ C( <sup>3</sup> D)	-105.3198
AlBC( <sup>1</sup> $\Sigma^+$ )	→	AlB( <sup>3</sup> $\Sigma^-$ )	+ C( <sup>3</sup> D)	115.7999	BAIC( <sup>1</sup> A')	→	AlC( <sup>2</sup> $\Pi$ )	+ B( <sup>2</sup> P)	-72.1239
AlBC( <sup>3</sup> $\Sigma^-$ )	→	AlB( <sup>1</sup> $\Delta$ )	+ C( <sup>3</sup> D)	336.9026	BAIC( <sup>3</sup> A')	→	AlC( <sup>2</sup> $\Pi$ )	+ B( <sup>2</sup> P)	-104.6259
AlBC( <sup>3</sup> $\Sigma^-$ )	→	AlB( <sup>3</sup> $\Sigma^-$ )	+ C( <sup>3</sup> D)	259.3808	BAIC( <sup>3</sup> A')	→	AlC( <sup>4</sup> $\Sigma^-$ )	+ B( <sup>2</sup> P)	-319.8365
AlBC( <sup>3</sup> $\Sigma^-$ )	→	BC( <sup>2</sup> $\Pi$ )	+ Al( <sup>2</sup> P)	36.8769	BAIC( <sup>3</sup> A')	→	AlB( <sup>1</sup> $\Delta$ )	+ C( <sup>3</sup> D)	-57.9870
AlBC( <sup>3</sup> $\Sigma^-$ )	→	BC( <sup>4</sup> $\Sigma^-$ )	+ Al( <sup>2</sup> P)	139.3298	BAIC( <sup>1</sup> $\Sigma^+$ )	→	AlB( <sup>3</sup> $\Sigma^-$ )	+ C( <sup>3</sup> D)	-196.2164
AlCB( <sup>1</sup> A')	→	AlC( <sup>2</sup> $\Pi$ )	+ B( <sup>2</sup> P)	304.0844	BAIC( <sup>1</sup> $\Sigma^+$ )	→	AlC( <sup>2</sup> $\Pi$ )	+ B( <sup>2</sup> P)	-74.4278
AlCB( <sup>1</sup> A')	→	BC( <sup>2</sup> $\Pi$ )	+ Al( <sup>2</sup> P)	50.6876	BAIC( <sup>3</sup> $\Pi$ )	→	AlC( <sup>2</sup> $\Pi$ )	+ B( <sup>2</sup> P)	3.4827
AlCB( <sup>3</sup> A')	→	AlC( <sup>2</sup> $\Pi$ )	+ B( <sup>2</sup> P)	-725.0297	BAIC( <sup>3</sup> $\Pi$ )	→	AlC( <sup>4</sup> $\Sigma^-$ )	+ B( <sup>2</sup> P)	-211.9903
AlCB( <sup>3</sup> A')	→	AlC( <sup>4</sup> $\Sigma^-$ )	+ B( <sup>2</sup> P)	-940.5026	BAIC( <sup>3</sup> $\Pi$ )	→	AlB( <sup>1</sup> $\Delta$ )	+ C( <sup>3</sup> D)	50.1115

根据表 3 结果, 电子态  $^3\Sigma^+$  (AlCB),  $^1A'$  (AlCB),  $^3\Sigma^-$  (AlCB) 的  $\Delta E$  全都大于零, 这三个态是稳定的. 比较 AlCB 的  $\Delta E$  最小值, 得  $78.7331 > 50.6876 > 36.8769$ , 由此可得稳定性

顺序为 $^3\Sigma^+(\text{AlCB}) > ^1\text{A}'(\text{AlCB}) > ^3\Sigma^-(\text{AlCB})$ .

### 3 结论

计算结果表明, 本文所研究的体系 AlCB, 从 CISD/6-31G\* 能量、振动分析、平均原子结合能、原子簇的碎片化和碎片化能等四方面都得出, 电子态 $^3\Sigma^-(\text{AlCB})$ 是三元异核原子簇 AlCB 的基态, 并且 C 位于 Al 和 B 之间, 因而线型的 AlCB 是最稳定构型.

### 参考文献

- 1 Bonacic-Koutecky, V.; Fantucci, P.; Koutecky, J., *Chem. Rev.*, **1991**, 91(5), 1035.
- 2 Fantucci, P.; Bonacic-Koutecky, V.; Pewestorf, W.; Koutecky, J., *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91(7), 4229.
- 3 Parent, D.C.; Anderson, S.L., *Chem. Rev.*, **1992**, 92(7), 1541.
- 4 Welter, W., Jr.; Zee, R.J.V., *Chem. Rev.*, **1989**, 89(8), 1713.
- 5 Zaitsevskii, A.V.; Dement' A.I.; Zviadadze, G.N., *J. Less-Common. Met.*, **1986**, 117, 237.
- 6 Charles, W.B., Jr.; Langhoff, S.R.; Petterson, L.G.M., *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89(9), 5747.
- 7 Bernardo, D.N.; Morrison, G.H., *Surf. Sci.*, **1989**, 223(3), L913.
- 8 Fernando, W.T.M.L.; O'Brien, L.C.; Bernath P.E., *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93(12), 8482.
- 9 Francl, M.M.; Pietro, W.J.; Hehre, W.J.; Binkley, J.S.; Gordon, M.S.; Defrees, D.J.; Pople, J.A., *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 3654.
- 10 Schmidt, M.W.; Baldridge, K.K.; Boatz, J.A.; Jensen, J.H.; Koseki, S.; Gordon, M.S.; Nguyen, K.A.; Windus, T.L.; Elbert, S.T., *QCPE Bull.*, **1990**, 10, 52.
- 11 Bernstein, E.R., "Atomic and Molecular Clusters", Elsevier, Amsterdam, **1990**, p. 190.

### *Ab initio* Theoretical Study of Mixed Cluster AlCB

Li, Guang-Ping    Tian, An-Min\*    Yan, Guo-Sen

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064)

**Abstract** By using *ab initio* and analytic energy gradient method, 11 optimized electronic states of AlCB, AlBC, BAIC in six geometric configurations are determined at all electron UHF(RHF)/6-31G\* level, their singles and doubles CI(CISD) energies are also obtained. The stabilities for the states of AlCB have been investigated based on the vibrational analysis, binding energy and fragmentation energy. The ground state is  $^3\Sigma^+$  of AlCB ( $C_{\infty v}$ ,  $r_{\text{AlC}}=0.1750$ ,  $r_{\text{BC}}=0.1351$  nm,  $\omega=206.7, 799.5, 1802.9\text{cm}^{-1}$ ,  $T_e=0$ ), the second state is  $^1\text{A}'$  of AlCB ( $C_s$ ,  $r_{\text{AlC}}=0.1916$ ,  $r_{\text{BC}}=0.1315$  nm,  $\angle \text{AlCB}=179.83^\circ$ ,  $\omega=238.5, 575.1, 1767.5\text{cm}^{-1}$ ,  $T_e=2432.84\text{cm}^{-1}$ ). The fragmentations of various states (fragmentation product AlB, AlC, BC diatomic clusters and Al, B, C free atoms) of AlBC, AlCB, BAIC are discussed in detail.