

# $C_nAl^- (n=1 \sim 11)$ 结构的量子化学从头计算\*

刘朝阳 黄荣彬 郑兰荪

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

**摘要** 在 RHF/ROHF 6-311G\* 水平上, 优化了直链构型  $C_nAl^- (n=1 \sim 11)$  的几何参数, 计算了体系的能量以及它们失去 C,  $C_2$ ,  $C_3$ , Al,  $Al$ ,  $C_2Al$  等六种解离方式的解离能, 并与  $C_nP^-$  的计算结果加以对比. 计算结果证实了我们以往的实验观察, 即  $C_nAl^-$  的结构稳定性具有奇偶交替的变化规律, 其中  $n$  为偶数的簇离子相对比较稳定. 还根据对计算结果的分析, 探讨了  $C_nAl^-$  的其它结构特性.

**关键词:** 原子簇,  $C_nAl^-$ , 从头计算, 解离能, 稳定性

自从 Castleman 等发现  $Ti_8C_{12}$  (Met-Car) [1] 以来, 碳与金属的二元原子簇的研究也十分活跃 [2,3]. 但是, 大部分研究均局限于含过渡金属的二元原子簇, 而且主要是多面体构型的大尺寸的原子簇. 其实, 含有一个主族金属原子的有机分子如格氏试剂在有机化学中却是很常见的, 而且具有很高的化学活性. 显然, 产生并研究含有一个主族金属原子的碳原子簇具有明显的理论与实际意义, 可以由此了解碳原子和主族金属原子之间的相互作用、价键结构等, 而这方面的实验与理论研究还相对比较空白.

在高温物理和高温化学中, 对  $Al$  的研究开展得较多 [4,5]. Flores 等选用 3-21G\* 和 3-61G\* 基组, 对  $AlC_2$  的结构作了量子化学的从头计算 [6]. Lin 等研究了  $Al$  和  $C_n^+ (n=1-4)$  的反应, 并在理论上计算了  $AlC_n^+ (n=1-4)$  的结构 [7]. 张光平等在 RHF/UHF 3-21G 和 3-21G\* 水平上计算了  $AlC_n$  及  $AlC_n^+ (n=1-4)$  的多种可能结构, 发现直线构型的能量最低 [8]. 我们在实验中曾以激光溅射的方法产生了一系列  $C_nAl^-$ , 在实验记录的原位飞行时间质谱中发现  $C_nAl^-$  的相对信号强度随着  $n$  的奇偶变化而交替变化, 其中  $n$  为偶数的簇离子的信号相对较强, 应当较为稳定 [9]. 最近, 我们通过量子化学的从头计算, 在 RHF/ROHF 6-311G\* 的水平上优化了  $C_nAl^- (n=1 \sim 11)$  的几何参数, 计算了体系的能量, 并根据对各解离途径能量的计算, 探讨了  $C_nAl^-$  的结构稳定性.

## 1 计算方法

根据我们以往的计算经验 [10] 和其他实验与理论研究的结果 [11-13], 含有一个杂原子的小尺寸的碳原子簇采取直链构型时能量最低, 而且多重度对体系的能量也有很大影响. 如同样含有

1996-12-11 收到初稿, 1997-03-04 收到修改稿. 联系人: 郑兰荪. \* 国家杰出青年科学基金和国家教委跨世纪人才基金资助项目

一个杂原子的  $C_nP^-$ ,  $n$  为奇数的簇离子以  $^1\Sigma$  态的能量最低, 而对于  $n$  为偶数的簇离子, 能量最低的则是  $^3\Sigma$  态<sup>[10]</sup>.  $C_nN^+$  的情形则正好相反<sup>[11]</sup>. 因此我们在计算中也分别以单重态和多重态优化了直链构型的  $C_nAl^-$  ( $n=1 \sim 11$ ). 所采用的方法和基组为 RHF/6-311G\* (对多重态为 ROHF). 所有计算均在 Gaussian 92/DFT for Windows 的程序包上进行.

## 2 计算结果和讨论

### 2.1 电子构型

通过对单重态和多重态直线型  $C_nAl^-$  的体系能量的计算, 发现  $C_nAl^-$  的情形与我们所计算的  $C_nP^-$  的结果<sup>[10]</sup> 恰好相反,  $n$  为偶数的离子以单重态较为稳定, 而  $n$  为奇数的  $C_nAl^-$  则位于三重态时能量最低. 根据计算结果,  $C_nAl^-$  的电子构型与成簇碳原子数  $n$  的奇偶有关, 分别以下列二式表示:

$n$  为奇数的簇离子:

$$1\sigma^2 \sim (n+2)\sigma^2 1\pi^4 (n+3)\sigma^2 \sim (2n+3)\sigma^2 2\pi^4 \sim (n-1)/2\pi^4 (2n+4)\sigma^2 (2n+5)\sigma^2 (n+1) / 2\pi^4 (n+3) / 2\pi^2$$

$n$  为偶数的簇离子:

$$1\sigma^2 \sim (n+2)\sigma^2 1\pi^4 (n+3)\sigma^2 \sim (2n+3)\sigma^2 2\pi^4 \sim n/2\pi^4 (2n+4)\sigma^2 (2n+5)\sigma^2 (n+2) / 2\pi^4$$

从上述的分子轨道可以看出, 虽然  $n$  为奇数与偶数的  $C_nAl^-$  的电子构型不尽相同, 但是它们的  $\pi$  轨道均为二重简并, 位于同一能级的轨道可以填入 4 个  $\pi$  电子; 它们的 HOMO 也是  $\pi$  轨道. 不同之处在于:  $n$  为偶数的簇离子的 HOMO 是全满的成键轨道, 因此具有满壳层的稳定结构; 而  $n$  为奇数的簇离子的 HOMO 则是非键轨道, 在这两个简并的  $\pi$  轨道中各有一个未成对的电子, 显然较不稳定. P 与 Al 分别为同一周期的 IIIA 族与 VA 族元素, 仅仅相差了两个电子, 因此  $C_nP^-$  与  $C_nAl^-$  的轨道能级基本上一样. 只是在奇簇离子中,  $C_nP^-$  所增加的两个电子正好填满了 HOMO 的  $\pi$  轨道, 而且该轨道已基本上具有成键的性质<sup>[11]</sup>; 而  $n$  为偶数的  $C_nP^-$  所增加的两个电子则分别填入了能量更高的两个简并的非键  $\pi$  轨道. 所以, 尽管  $C_nAl^-$  与  $C_nP^-$  只相差两个电子, 但是它们的奇偶性正好相反. 前者较稳定的是  $n$  为偶数的簇离子, 而后者则以奇簇离子较为稳定. 这些都和我们过去所观察到的实验结果是一致的<sup>[8]</sup>.

表 1 链状  $C_nAl^-$  的电子总能量, 相邻簇离子的能量差与平均原子结合能

Table 1 Total electronic energies of linear  $C_nAl^-$  ( $E_n$ ), their difference between neighboring cluster ions ( $\Delta E_n$ ), and average atomic binding energies ( $E_b$ ), (Unit: a.u.) RHF/6-311G\* for even  $n$   $C_nAl^-$  and ROHF for odd ones

species	$CAI^-$	$C_2Al^-$	$C_3Al^-$	$C_4Al^-$	$C_5Al^-$	$C_6Al^-$	$C_7Al^-$	$C_8Al^-$	$C_9Al^-$	$C_{10}Al^-$	$C_{11}Al^-$
$E_n$	-279.623	-317.577	-355.385	-393.289	-431.089	-468.991	-506.789	-544.690	-582.488	-620.388	-658.185
$\Delta E_n$		-37.954	-37.808	-37.904	-37.800	-37.902	-37.798	-37.901	-37.798	-37.900	-37.797
$E_b$	0.068	0.169	0.153	0.170	0.159	0.169	0.161	0.168	0.161	0.167	0.162

### 2.2 几何参数和体系能量

图 1 列出了在 RHF/ROHFL6-311G\* 水平上优化得到的  $C_nAl^-$  的键长, 它的奇偶变化方式与  $C_nP^-$  完全不同. 在  $C_nP^-$  中, C-P 键长随着  $n$  的奇偶变化, 作叁键-单键的交替变化, 随着成簇碳原子数的增加, 叁键的键长越来越短, 单键的键长则越来越长; 而  $C_nAl^-$  中的 C-Al 键都是单键, 并且随着  $n$  的增大而愈发增长. 这一点反映出了 Al 和 P 在成键方式上的差别: 磷可

以形成多重键，与碳原子形成的叁键可以和其它 C-C 键共轭；而铝只能形成单键，随着成簇碳原子数的增多，体系中的电子更多地离域在碳链上，C-Al 键上的电荷密度越来越小，C-Al 键长也随之变长。

C <u>1.8464</u> Al
C <u>1.2485</u> C <u>1.8535</u> Al
C <u>1.3132</u> C <u>1.2703</u> C <u>1.8614</u> Al
C <u>1.2337</u> C <u>1.3600</u> C <u>1.2249</u> C <u>1.8813</u> Al
C <u>1.2555</u> C <u>1.3080</u> C <u>1.2964</u> C <u>1.2509</u> C <u>1.8831</u> Al
C <u>1.2337</u> C <u>1.3565</u> C <u>1.2077</u> C <u>1.3622</u> C <u>1.2166</u> C <u>1.9083</u> Al
C <u>1.2621</u> C <u>1.2977</u> C <u>1.3022</u> C <u>1.2300</u> C <u>1.3476</u> C <u>1.2224</u> C <u>1.9061</u> Al
C <u>1.2342</u> C <u>1.3543</u> C <u>1.2083</u> C <u>1.3585</u> C <u>1.2010</u> C <u>1.3690</u> C <u>1.2120</u> C <u>1.9294</u> Al
C <u>1.2636</u> C <u>1.2957</u> C <u>1.3016</u> C <u>1.2301</u> C <u>1.3439</u> C <u>1.2070</u> C <u>1.3640</u> C <u>1.2138</u> C <u>1.9266</u> Al
C <u>1.2346</u> C <u>1.3527</u> C <u>1.2091</u> C <u>1.3566</u> C <u>1.2016</u> C <u>1.3652</u> C <u>1.1969</u> C <u>1.3731</u> C <u>1.2089</u> C <u>1.9449</u> Al
C <u>1.2638</u> C <u>1.2951</u> C <u>1.3002</u> C <u>1.2309</u> C <u>1.3417</u> C <u>1.2076</u> C <u>1.3602</u> C <u>1.1989</u> C <u>1.3712</u> C <u>1.2097</u> C <u>1.9428</u> Al

图 1 构型优化后的  $C_nAl^-$  的几何结构参数

Fig.1 Optimized geometrical parameters of  $C_nAl^-$  (in angstrom) RHF/6-311G\* for even  $n$   $C_nAl^-$  and ROHF for odd ones

$C_nAl^-$  的奇偶性则是反映在 C-C 键长上。  $n$  为偶数的  $C_nAl$  的 C-C 键长均具有显著的单键-叁键交替变化的趋势，为聚炔烃的稳定构型；而在  $n$  为奇数的  $C_nAl^-$  中的 C-C 键长则趋于相近，这种键长的均长现象在碳链中不连接 Al 原子一端的三个 C-C 表现得尤为显著，成为累积烯烃的结构，显然较不稳定。

表 1 列出了优化后得到的基态  $C_nAl^-$  的总能量 ( $E_n$ )、相邻簇离子之间的能量差 ( $\Delta E_n = E_n - E_{n-1}$ )、平均原子结合能 ( $E_b = (nE_C + E_{Al} - E_{C_nAl^-})/n$ )。 后二者的相对大小更能体现出原子簇离子的相对稳定性，反映它们的奇偶交替变化的趋势。 这些数据都显示了与实验结果一致的结论，即  $n$  为偶数的  $C_nAl^-$  较为稳定。

### 2.3 解离能和解离通道

我们在研究中还计算了直链构型的  $C_nAl^-$  分别从两端解离了各种大小的中性碎片 (C,  $C_2$ ,  $C_3$ , Al,  $CAI$ ,  $C_2Al$ ) 的解离能，在图 2 中显示了它们与成簇碳原子数  $n$  的变化关系，它们具有以下两个特点：

(1) 所计算的六个解离通道大致可以分为两类，其中解离 C、 $CAI$  与  $C_3$  这三个通道有明显的奇偶效应， $n$  为奇数的  $C_nAl^-$  的解离能相对较低；而解离 Al、 $C_2$  与  $AlC_2$  三个通道的解离能则与成簇碳原子数的奇偶没有明显的关联。 比较这两类解离通道的碎片的组成后可以看出，前一类解离通道的碎片均含有奇数个碳原子，因此解离后簇离子的奇偶特性发生改变，奇簇离子在成为偶簇离子后稳定性增加，相应的解离能因此降低；而偶簇离子离解成奇簇离子后稳定性降低，所需的能量因此较高。 后一类解离通道的碎片则均由偶数个碳原子组成，解离并不改变簇离子原有的奇偶性，所以它们的解离能没有呈现明显的奇偶效应。

(2) 由于上述的奇偶效应，奇偶簇离子具有的不同的能量最低的解离途径：在偶簇离子中最弱的是 C-Al 键，而在奇簇离子中则是碳链另一端的 C-C 键。  $C_nAl^-$  的这一解离方式与  $C_nP^-$  相似，只是奇偶性正好相反<sup>[10]</sup>。

(3) 审视图 2 时可以发现,  $C_nAl^-$  解离 Al 原子所需的解离能基本上不随成簇碳原子数变化, 唯有  $C_5Al^-$  的解离能特别高, 而断裂  $C_2Al$  通道的解离能曲线的“凸出点”则出现在  $C_7Al^-$ , 解离  $CAI$  所需能量最高的簇离子则是  $C_6Al^-$ . 它们的尺寸虽然各不相同, 但是解离后所生成的碎片离子都是  $C_5^-$ . 也就是说, 由  $C_nAl^-$  解离生成  $C_5^-$  所需的能量最高. 另一方面, 由图也可以看出, 解离成  $C_6^-$  所需的能量却相对最低. 这样的反差实际上反映出了  $C_5^-$  与  $C_6^-$  结构稳定性上的差异.

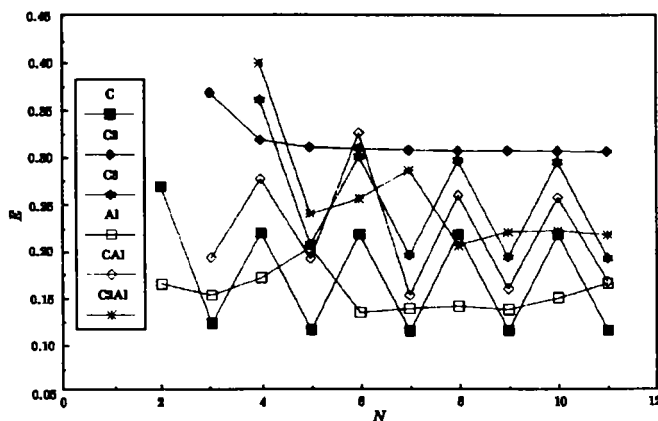


图 2  $C_nAl^-$  的解离能

Fig.2 Fragmentation Energies of  $C_nAl^-$

### 3 小结

根据量子化学从头计算的结果, 可以得出以下结论:

(1)  $n$  为偶数的  $C_nAl^-$  的 HOMO 是全满的成键轨道, 因此它的基态是  $^1\Sigma$ ; 而  $n$  为奇数的簇离子的最稳定的电子构型是  $^3\Sigma$ , 其 HOMO 是两个简并的非键  $\pi$  轨道, 各有一个未成对电子.

(2)  $C_nAl^-$  的稳定性呈现显著的奇偶交替的变化趋势,  $n$  为偶数的  $C_nAl^-$  较为稳定, 这和我们的实验结果一致.

(3)  $C_nAl^-$  中的 C-Al 键均为单键, 奇簇离子中的 C-C 键均为聚炔烃型, 而偶簇离子中的部分 C-C 键则是累积双键.

(4)  $n$  为偶数的  $C_nAl^-$  中最弱的是 C-Al 键, 而奇簇离子中最弱的则是碳链另一端的 C-C 键.

### 参 考 文 献

- 1 Guo B C, Kents K P, Castleman Jr. A W. *Science*, 1992, 255:1411
- 2 Castleman Jr. A W. *Z. Phys. D*, 1993, 26:159
- 3 Pilgrim J S, Duncan M A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115:9742

- 4 Zaitsevskii A V, Dement' A I, Zviadadze J N. *J. Less-common. Met.*, **1986**, **117**:237
- 5 Baushlicher W C, Langhoff S R, Petterson G M. *J. Chem. Phys.*, **1988**, **89**:5747
- 6 Flores J R, Largo A. *Chem. Phys.*, **1990**, **140**:19
- 7 Lin Y L, Liu Z J, Wang T, et al. *Thin Films and Beam-Solid Interaction*, Elsevier Science Publishers B. V., 1991.p.551
- 8 李光平, 张华北, 田安民等. *物理化学学报*, **1993**, **11**:221
- 9 黄荣彬, 刘朝阳, 赵剑虹等. *物理化学学报*, **1994**, **10**:308
- 10 刘朝阳, 黄荣彬, 郑兰荪. *高等学校化学学报*, 已投稿
- 11 Resat M R, Smolanoff J N, Goldman L B. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **100**:8784
- 12 Largo A, Barrientos C, Lopez X, et al. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**:3985
- 13 Delrio E, Barrientos C, Largo A. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 585
- 14 Huang R B, Wang C R, Liu Z Y, et al. *Z. Phys. D -Atoms, Molecules and Clusters*, **1995**, **11**:49

### **Ab initio Calculation of Linear $C_nAl^-$ ( $n=1 \sim 11$ )**

Liu Zhaoyang Huang Rongbin Zheng Lansun

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

**Abstract** Carbon cluster anions with an aluminum atom,  $C_nAl^-$ , were produced from laser ablation in the previous experiment. In this paper, theoretical studies of them have been carried out employing *ab initio* calculation at the RHF/6-311\* level (ROHF for open shell species). Based on the optimized bond lengths, electronic configuration, total energy and fragmentation energy of six dissociation channels have been calculated and compared with the results of  $C_nP^-$ . The calculated results are in good agreement with the experimental observation that  $C_nAl^-$  with even  $n$  is more stable than those with odd  $n$ . According to the calculations, C-Al bond of  $C_nAl^-$  with even  $n$  and C-C bond of those with odd  $n$  are the weakest bonds of the species.

**Keywords:** Cluster,  $C_nAl^-$ , *Ab initio* calculation, Dissociation energy, Stability