

$C_n N_4$ ($n = 2 \sim 10$) 团簇的结构和性质的 密度泛函理论研究

邵景玲, 史荣卫, 朱小蕾, 陆小华

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

[摘要] 利用 B3LYP/6-31G(d)//CCSD(T)/6-31G(d) 方法计算了 5 个系列的氮掺杂碳团簇 $C_n N_4$ ($n = 2 \sim 10$) 的结构、能量和物理性质, 并对优化的结构进行了频率分析. 计算结果表明, 系列 1 系列 4 和系列 5 的结构和性质表现出不同程度的奇偶交替变化. 根据相对能量、成键能、垂直电离能、垂直电子亲和能、前线轨道能隙等性质对 5 个系列的团簇的结构、稳定性和得失电子能力进行了讨论.

[关键词] 氮化碳团簇, 密度泛函理论, 电离能, 电子亲和能

[中图分类号] O612.4 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2008)03-0081-05

A DFT Study on the Structures and Properties of $C_n N_4$ ($n = 2 \sim 10$) Clusters

Shao Jingling, Shi Rongwei, Zhu Xiaolei, Lu Xiaohua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract Geometries, energies, physical properties of five classes of $C_n N_4$ ($n = 2 \sim 10$) clusters are computed using the B3LYP/6-31G(d)//CCSD(T)/6-31G(d) method followed by vibrational frequency analysis. Results demonstrate that the geometries and properties of the clusters of series 1, 4, and 5 exhibit odd/even alternation change. The structures, stabilities, and abilities of push-pull electron of these clusters are discussed based on the relative energy separation, binding energy per atom, vertical ionization energy, vertical electron affinity, and energy gap of frontier orbitals (HOMO and LUMO).

Key words carbon nitrile cluster; DFT; ionization energy; electron affinity

众所周知, III-V 族半导体广泛应用于快速微电子器件. 因此, 混合 III-V 族半导体团簇的结构、稳定性和光谱性质的研究成为人们实验和理论研究的热点^[1-5].

自从 Liu 和 Cohen^[6]理论上预测了共价结合的 β - $C_3 N_4$ 化合物的硬度可能与金刚石一样, 氮化碳合成、结构和性质迅速成为人们研究的焦点^[7,9]. 对于氮化碳, 人们预测了许多有趣的亚稳态结构^[10], 如六方的 β - $C_3 N_4$ 和 α - $C_3 N_4$, 具有碳空位缺陷的闪锌矿型 $C_3 N_4$, 立方的 $C_3 N_4$, 两种像石墨的正交结构. 另一方面, 碳化氮广泛应用于超硬材料和光电材料. 因而, 对氮化碳团簇的系统研究对于探索氮化碳材料的生长机理具有重要的意义.

人们在碳氮团簇的理论研究方面做了大量的工作^[11-18]. Bebruno 等对含有 1 个氮和 2 个氮原子的碳氮二元团簇做了系统的研究, 发现这些团簇的最稳定结构都是氮原子在末端的线型结构; 同时发现超过 6 个原子且含有 3 个或 4 个氮原子的团簇的能量最稳定结构是带有支链的、氮原子在末端的结构^[11]. 唐紫超等人用交叉分子-离子束串级飞行时间质谱仪, 产生了一系列碳氮团簇负离子, 并发现这些团簇负离子具有超共轭的稳定体系^[12]. 随后, Chen 等人用 DFT 方法对 $C_n N_3^-$ ($n = 1 \sim 8$) 作了系统的研究, 发现 $C_n N_3^-$

收稿日期: 2007-11-24

基金项目: 江苏省科技厅自然科学基金(BK2005118)资助项目.

通讯联系人: 朱小蕾, 教授, 博士, 研究方向: 分子模拟. E-mail: xlzhu@njut.edu.cn 陆小华, 教授, 博士, 研究方向: 化工热力学及分子和界面化学工程. E-mail: xhl@njut.edu.cn

($n = 1 \sim 8$) 的最稳定的结构除了 CN_3^- 和 $C_2N_3^-$ 是弯曲的链状结构, 其它的团簇负离子的最稳定结构是氮原子在末端的支链状结构^[13]. Tang 等人根据碰撞诱导解离的结果对环状 $C_{2n}N_5^-$ ($n = 1 \sim 6$) 和 $C_nN_5^-$ ($n = 1 \sim 13$) 的结构和能量进行了 DFT 研究, 发现 $C_{2n}N_5^-$ 团簇负离子是平面五元环结构, 环上的氮原子数目越少, 团簇结构越稳定^[14, 15]. 最近, Sun 等人通过激光烧蚀得到 $C_{2n}N_7^-$ 团簇, 发现 $C_8N_7^-$ 团簇的稳定结构与腺嘌呤的结构相似, 随着碳原子的增加, 环上的氮原子逐渐被碳原子和腈基取代^[16]. 对于含有 4 个氮原子的碳氮二元团簇, Hu 等人研究了 C_2N_4 的结构及其能量^[17], Be Bruno 等用从头算方法研究了 C_3N_4 的各种异构体的结构及其能量^[18].

就我们所知, 含 4 个氮原子的碳氮二元团簇的结构和稳定性的系统研究还未见报道. 在本文中, 我们运用 B3LYP/6-31G(d)//CCSD(T)/6-31G(d) 方法研究了 5 个系列的 C_nN_4 ($n = 2 \sim 10$) 团簇的结构、能量和稳定性. 由本研究工作获得了一些有趣的结果, 如系列 1 系列 4 和系列 5 团簇的电子结构和几何结构对称性的交替变化引起了这些系列团簇性质的交替变化.

1 计算方法

我们选择了 5 个系列的氮掺杂的碳团簇 C_nN_4 ($n = 2 \sim 10$) (如图 1 所示) 作为研究对象, 采用 B3LYP/6-31G(d)^[19] 方法对团簇进行了结构优化, 通过频率分析证实了优化的结构是稳定的, 并用 CCSD(T)/6-31G(d)^[19] 方法校正了体系的能量. 另一方面, 计算了所有团簇的成键能、垂直电子亲和能、垂直电离能、前线轨道能隙、团簇内原子间电荷转移等.

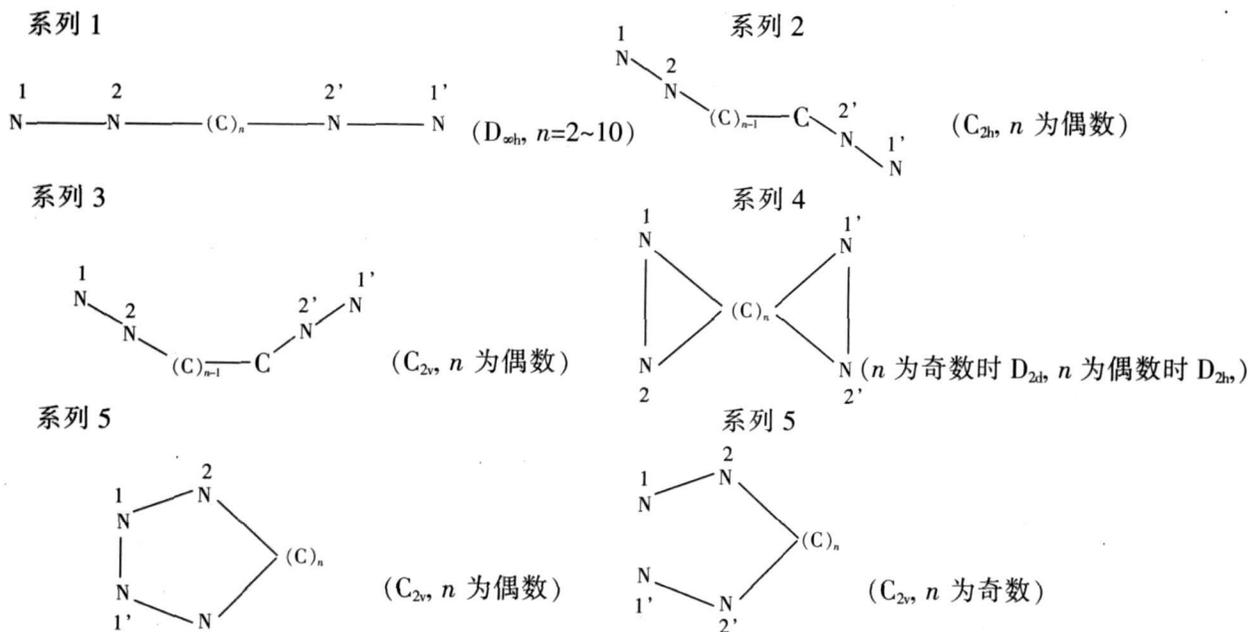


图 1 C_nN_4 ($n=2 \sim 10$) 团簇的结构
 Fig.1 Structures of C_nN_4 ($n=2 \sim 10$) clusters

2 结果与讨论

2.1 C_nN_4 ($n = 2 \sim 10$) 的结构

(1) 系列 1

如图 1 所示, 系列 1 团簇是 2 个氮原子在末端的线型碳链, 具有 $D_{\infty h}$ 对称. 在系列 1 团簇中, 成键的 N-N 键的键长出现了明显的奇偶交替现象. 含奇数碳团簇中, N-N 的键长随着碳原子的增加而增长, N-N 的键长从 1.153 \AA ($n = 3$ 时) 增加到 1.155 \AA ($n = 9$ 时). 在含有偶数碳的团簇中, N-N 的键长随着碳原子的增加而减小, N-N 的键长从 1.179 \AA ($n = 2$ 时) 减小到 1.165 \AA ($n = 10$ 时). 所有团簇中 N-N 键长大于氮气分子中 N-N 叁键的键长 (1.098 \AA)^[20], 小于 N-N 双键的键长 (1.252 \AA)^[21]. 在系列 1 的团簇中的 C-N 的键长存在着微弱的长短交替的现象. 在所有系列的团簇中, 系列 1 的 C-N 键的键长随碳原子数的

增加变化缓慢, 且键长最短. 团簇中的 C-N 键长的范围为 1.237~1.248 Å, 小于实验得到的 CH_2NH_2 中的 C-N 双键的键长 (1.273 Å)^[21], 大于实验得到的 HCN 中的 C-N 叁键的键长 (1.153 Å)^[21]. 系列 1 团簇的平均 C-C 键长随碳链的增长略有增加, 且在所有系列的团簇中, 平均 C-C 键长最短.

对于系列 1 团簇来说, 当碳原子数为奇数时, C_nN_4 ($n = 2 \sim 10$) 团簇的基态是单重态, 而碳原子数为偶数时, 团簇的基态是三重态, 这与线型纯碳链的电子结构相同^[22], 而与氮原子在端位的线型碳链 C_nN_2 ($n = 2 \sim 10$) 团簇的电子结构相反^[11]. 系列 1 团簇基态随碳原子数变化出现单重态和三重态交替的现象可根据它们的电子组态来解释. 根据系列 1 团簇的电子组态, 含偶数碳的团簇在 2 个简并的 π 轨道 π_u^2 上有 2 个成单电子 (即 π_g^2 或 π_u^2), 所以这些团簇的基态是三重态. 含奇数碳的团簇的电子组态都是闭壳层, 所以它们的基态是单重态.

(2) 系列 2 和系列 3

系列 2 和系列 3 团簇含有偶数个碳原子. 系列 2 团簇具有 C_{2h} 对称, 而系列 3 团簇具有 C_{2v} 对称 (如图 1 所示). 系列 2 团簇的 N-N 键长为 1.142~1.147 Å 介于 N-N 双键的键长 (1.252 Å)^[21] 和 N-N 叁键的键长 (1.098 Å)^[20] 之间, 且随着碳原子数 n_c 的增加而缓慢变长. 在 5 个系列团簇中, 系列 2 团簇的 N-N 键长最短. 系列 2 团簇的 C-N 键长为 1.282~1.327 Å 小于 C-N 单键的键长 (1.376 Å)^[21], 大于 C-N 双键的键长 (1.273 Å)^[21], 随着团簇中 n_c 的增加缓慢变短. 系列 2 团簇的 C-C 的键长范围是 1.278~1.308 Å 介于 C-C 双键 (1.339 Å) 和 C-C 叁键 (1.203 Å) 之间, 团簇接近累积双键构型. 随着碳原子数的增加, C-C 平均键长明显变短. 系列 3 团簇的 C-N、N-N 和 C-C 平均键长与系列 2 非常接近.

(3) 系列 4 和系列 5

系列 4 团簇的几何构型如图 1 所示, 含有奇数碳的团簇是 2 个氮原子在团簇末端的 D_{2d} 结构, 而含有偶数碳的团簇是 2 个氮原子在团簇末端的 D_{2h} 结构. 系列 5 是 4 个氮原子位于碳链一侧的 C_{2v} 结构.

系列 4 和系列 5 的团簇的 N-N 键长都出现了奇偶交替的现象. 不同的是: 系列 4 的 N-N 键长的奇偶变化相对较弱, 而且随 n_c 的增加键长缓慢变短; 系列 5 团簇的 N-N 键长的奇偶变化相对较强, 而且随 n_c 的增加键长缓慢变长. 系列 4 和系列 5 的团簇的 C-N 键长都出现了奇偶交替的现象. 系列 4 的 N-N 键长的奇偶变化相对较弱, 而且随 n_c 的增加键长缓慢变长; 系列 5 团簇的 N-N 键长的奇偶变化相对较强, 而且随 n_c 的增加键长缓慢变短. 系列 4 团簇的 C-C 平均键长缓慢变短, 而系列 5 的团簇的 C-C 平均键长大幅度下降.

由图 1 可知, 随着 n_c 的增加, 系列 5 团簇中的 N(1)-N(1') 距离出现了“键连”和“不键连”的交替变化. n_c 为偶数时, 系列 5 团簇中形成了由 4 个氮原子和 1 个碳原子构成的五元环.

2.2 团簇的能量与稳定性

由表 1 中的各个系列的相对能量可以看出, 在 $2 \leq n_c \leq 10$ 的范围内, 5 个系列团簇的能量由低到高的次序为: 系列 2~系列 3<系列 1<系列 5<系列 4. 系列 1、系列 2 和系列 3 的成键能很接近, 系列 4 和系列 5 的成键能很接近, 而且系列 1、系列 2 和系列 3 的成键能相对较大, 表现出较高的稳定性. 有趣的是, 5 个系列团簇的成键能与 $n_c^{-1/3}$ 呈现很好的线性关系, 其相关系数为 -0.98~-1.00. 根据线性拟合结果表明, 当 $n_c \rightarrow \infty$ 时, 氮掺杂线型碳的稳定性由高到低的顺序为: 系列 5>系列 1~系列 2~系列 3>系列 4. 同一系列中相邻团簇的成键能增量 (IBE) 可以预测相邻团簇的相对稳定性^[23]. 图 2 表示系列 1、系列 4 和系列 5 团簇的 IBE 随团簇中碳原子数的变化情况. 显然, 对于系列 1

表 1 系列 C_nN_4 ($n = 2 \sim 10$) 在 CCSD(T) /6-31G(d) 水平上的相对能量

Table 1 Relative energy of C_nN_4 ($n = 2 \sim 10$) clusters at CCSD/6-31G(d) level

团簇	相对能量 /eV				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
C_2N_4	0.00	-0.61	-0.26	0.59	1.00
C_3N_4	0.00			1.56	1.69
C_4N_4	0.00	-0.51	-0.47	0.79	0.59
C_5N_4	0.00			1.60	1.47
C_6N_4	0.00	-0.60	-0.59	0.81	0.46
C_7N_4	0.00			1.58	1.31
C_8N_4	0.00	-0.69	-0.68	0.79	0.37
C_9N_4	0.00			1.54	1.19
$C_{10}N_4$	0.00	-0.76	-0.76	0.74	0.29

和系列 4 来说, 含奇数碳的团簇比含偶数碳团簇稳定. 对系列 5 来说, 含偶数碳团簇较稳定.

CCSD/6-31G(d) 方法能较精确地预测团簇的电离能^[24]. 图 3 表示垂直电离能 (VIE) 随团簇中碳原

子数的变化. 从图 3 可以看出, 5 个系列团簇的 VIE 随 n_c 的增加而降低. 其中系列 2 和系列 3 的 VIE 随 n_c 的增加缓慢减小, 这两个系列的 VIE 非常接近. 系列 1、系列 4 和系列 5 存在着不同程度的奇偶交替变化趋势, 系列 5 团簇的 VIE 最大. 从图 4 中团簇的垂直电子亲合能 (VEA) 数据来看, 系列 5 团簇获得电子能力明显较强, 且随碳链的增长, 团簇的 VEA 趋向于 -3.0 eV. 另一方面, 系列 1 团簇的 VEA 出现明显的奇偶交替现象. 系列 2 和系列 3 团簇的 VEA 非常接近. 由团簇的 VIE 和 VEA 数据可以看出, 系列 5 团簇是相对较好的电子接受体, 而系列 1、系列 2 和系列 3 团簇是相对较好的电子给予体. 另一方面, 从图 3 和图 4 可以看出, 含奇数碳团簇相对较难得失电子, 表现出相对较好的稳定性. 这与成键能增量的预测结果一致.

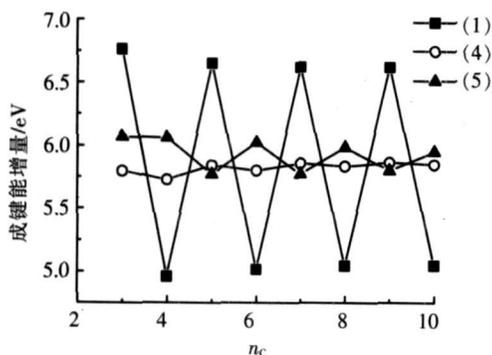


图 2 成键能增量与团簇中碳原子数的关系

Fig.2 The relation of IBE versus n_c

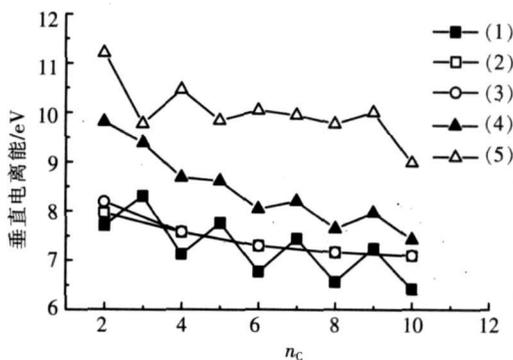


图 3 垂直电离能与团簇中碳原子数的关系

Fig.3 The relation of VIE versus n_c

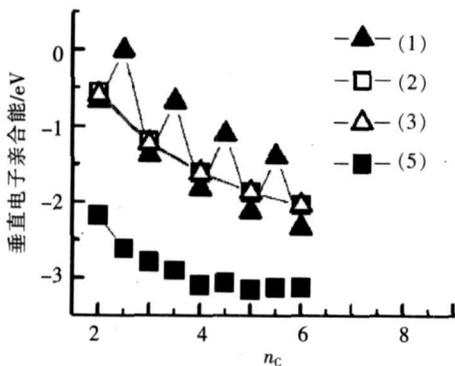


图 4 垂直电子亲合能与团簇中碳原子数的关系

Fig.4 The relation of VEA versus n_c

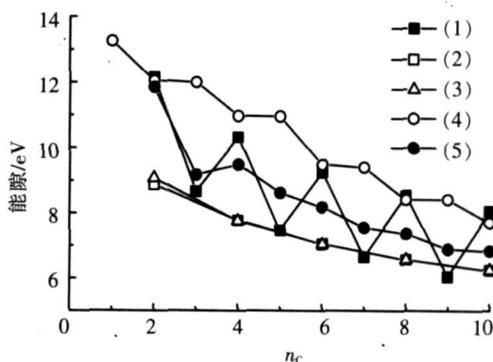


图 5 前线轨道能隙与团簇中碳原子数的关系

Fig.5 The relation of energy gap versus n_c

图 5 反映了团簇前线轨道 (HOMO 和 LUMO) 的能差随碳原子数的变化情况. 由图 5 可以看出, 5 个系列团簇随碳原子数增加能隙变小. 系列 1、系列 4 和系列 5 表现出不同程度的奇偶交替变化. 含奇数碳的系列 1、系列 2 和系列 3 团簇的能隙相对较小, 体系共轭程度较好.

由团簇中原子上的电荷分布可知, 大多数情况下, C_nN_4 团簇的两端原子带有负电荷, 中间原子带有正电荷. 该结果表明, 团簇中原子上的电荷由元素的电负性和结构环境共同决定. 根据团簇内原子之间总的电荷转移随 n_c 的变化, 系列 1 团簇的电荷转移量相对较大, 这与该系列团簇电子的高度离域和线性结构密切相关. 当 $n = 5 \sim 10$ 时, 各系列团簇的电荷转移量大约为 1~2 个电子的电量.

3 结论

我们用 B3LYP/6-31G(d) 方法获得了氮掺杂线型碳 C_nN_4 ($n = 2 \sim 10$) 团簇的优化结构. 通过频率分析考察了优化结构的真实性. 利用 CCSD(T)/6-31G(d) 方法计算了团簇的成键能、垂直电离能、垂直电子亲合能、前线轨道能隙等性质, 获得了下列结果:

(1) 系列 1、系列 4 和系列 5 的结构和能量表现出不同程度的奇偶交替变化趋势. 其原因在于: 系列 1 团簇中碳原子数发生奇偶变化时, 其电子基态呈现单重态和三重态交替变化; 系列 4 团簇中碳原子数发生奇偶变化时, 团簇基态结构的对称性呈现 D_{2d} 和 D_{2h} 交替变化; 系列 5 团簇中碳原子数发生奇偶变化时, N(1) 与 N(1') 原子之间呈现“键连”和“不键连”交替变化;

- (2) 当 $n = 2 \sim 10$ 时, 各系列团簇能量由低到高的次序为: 系列 2 < 系列 3 < 系列 1 < 系列 5 < 系列 4
 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 氮掺杂线型碳的稳定性由高到低的顺序为: 系列 5 > 系列 1 ~ 系列 2 ~ 系列 3 > 系列 4
- (3) 系列 2 和系列 3 团簇的对称性分别为 C_{2h} 和 C_{2v} , 但它们相应团簇的各种键长和物理性质非常相似;
- (4) 成键能增量数据表明, 对于系列 1 和系列 4 来说, 含奇数碳的团簇比含偶数碳团簇稳定. 对系列 5 来说, 含偶数碳的团簇较稳定.

[参考文献]

- [1] Amis KR, Taylor TR, Neumark DM. Electronic structure of indium phosphide clusters: anion photoelectron spectroscopy of $In_xP_x^-$ and $In_{x+1}P_x^-$ ($x = 1-13$) clusters [J]. Chem Phys Lett 1999, 308(5/6): 347-354
- [2] Feng PY, Balasubramanian K. Electronic states and potential energy curves of Ga_2P , GaP_2 and their ions [J]. Chem Phys Lett 1997, 265(1/2): 41-47.
- [3] Balasubramanian K, Zhu XL. Spectroscopic properties of mixed gallium arsenide tetramers $GaAs_3^\pm$, $GaAs_3$, $Ga_3As_3^\pm$, and Ga_3As_3 [J]. J Chem Phys 2001, 115(19): 8858-8867
- [4] Zhu XL. Spectroscopic properties for Al_2As_3 , $AlAs_3$, and their ions [J]. J Mol Struct (THEOCHEM), 2003, 638(1/3): 99-105
- [5] Zhu XL, Zhou ZH. Electronic states for Al_3As_2 and its ions [J]. J Mol Struct (THEOCHEM), 2004, 671(1/3): 105-109.
- [6] Liu AY, Cohen ML. Prediction of new low compressibility solids [J]. Science 1989, 245: 841-842
- [7] Wang EG. Research on carbon nitrides [J]. Prog Mater Sci 1997, 41(5): 241-298
- [8] Miller DR, Swenson DC, Gilman EG. Synthesis and structure of 2,5,8-triazido-*s*-heptazine: an energetic and luminescent precursor to nitrogen-rich carbon nitriles [J]. J Am Chem Soc 2004, 126(17): 5372-5373
- [9] Ito H, Hori K, Saitoh H. Deposition of mechanically hard amorphous carbon nitrile films from decomposition of BCN. Effects of substrate cooling and pulsed rf bias voltage [J]. J Non-Cryst Solids 2006, 352(1): 1-7.
- [10] Muhl S, Mendez JM. A review of the preparation of carbon nitrile films [J]. Diamond Relat Mater 1999, 8(10): 1809-1830
- [11] Belbuno JJ, Tang ZC, Smith R, et al. The structure and energetics of carbon-nitrogen clusters [J]. Mol Phys 2001, 99(11): 957-967.
- [12] 唐紫超, 石磊, 黄荣彬, 等. 碳氮二元簇的激光产生与碰撞诱导解离研究 [J]. 化学学报, 1997, 55(12): 1191-1197.
- [13] Chen M, Liu J, Dang L, et al. A density functional study on nitrogen-doped carbon clusters $C_nN_3^-$ ($n = 1-8$) [J]. J Chem Phys 2004, 121(23): 11661-11667.
- [14] Tang Z, Belbuno J, Huang R, et al. Collision-induced dissociation and density functional study of the structures and energies of cyclic $C_{2n}N_5^-$ clusters [J]. J Chem Phys 2000, 112(21): 9276-9281.
- [15] Chen M D, Liu JW, Dang L, et al. A density functional study of the structures and energies of $C_{2n}N_5^-$ ($n = 1-13$) clusters [J]. Int J Mass Spect 2007, 261(1): 57-67.
- [16] Sun S, Cao Y, Sun Z, et al. Experimental and theoretical studies on carbon-nitrogen clusters $C_{2n}N_7^-$ [J]. J Phys Chem A, 2006, 110(26): 8064-8072
- [17] Hu LD, Su KH, Yue H, et al. Theoretical probe on the structure and properties of C_nN_{2n} ($n = 2-5$) clusters [J]. J Mol Struct (THEOCHEM), 2005, 756(1/3): 205-213.
- [18] Belbuno JJ. Ab initio calculations of the structures and energies of gas phase isomeric C_3N_4 molecules [J]. Chem Phys Lett 1997, 270(1/2): 99-102
- [19] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al. Gaussian 94, Revision D. 1 [CP]. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc, 1995.
- [20] Lide DR. Handbook of Chemistry and Physics [M]. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [21] Hehre WJ, Radom L, Schleyer P, et al. Ab Initio Molecular Orbital Theory [M]. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [22] Van Orden A, Saykally R J. Small carbon clusters: spectroscopy, structure, and energetics [J]. Chem Rev 1998, 98(16): 2313-2358.
- [23] Zhu XL, Zeng XC. Structures and stabilities of small silicon clusters: ab initio molecular-orbital calculations of Si_3 - Si_{11} [J]. J Chem Phys 2003, 118(8): 3558-3570
- [24] Raghavachari K, Binkley JS. Structure, stability, and fragmentation of small carbon clusters [J]. J Chem Phys 1987, 87(4): 2191-2197.

[责任编辑: 顾晓天]