

# B<sub>n</sub>Al<sub>12-n</sub>N<sub>12</sub>(n=12, 6, 0) 团簇的电子结构和稳定性研究\*

王乐, 李玲

(长江大学 工程技术学院基础教学部, 湖北 荆州 434020)

**【摘要】**利用密度泛函理论计算了B<sub>n</sub>Al<sub>12-n</sub>N<sub>12</sub>(n=12, 6, 0)的几何结构和电子结构, 结果表明, 在利用Al替代B后, 在新的团簇B<sub>n</sub>Al<sub>12-n</sub>N<sub>12</sub>(n=12, 6, 0)所有的异构体中, 当Al-N键或B-N键彼此相互聚集的时候结构的能量最低, 稳定性最好。

**【关键词】**B<sub>n</sub>Al<sub>12-n</sub>N<sub>12</sub>团簇, 密度泛函, 几何结构

**【中图分类号】**O641.1 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2014)02-0038-03

## 引言

团簇是介于原子、分子与宏观固体物质之间的物质结构的新层次, 是各种物质由原子分子向大块物质材料转变的过渡状态, 是材料学新的生长点。在应用上, 团簇的制备、测控、修饰和组装将为按照人们意愿设计和制备从零维到三维的具有量子性质的纳米材料和超微器件提供了物理基础和技术准备。

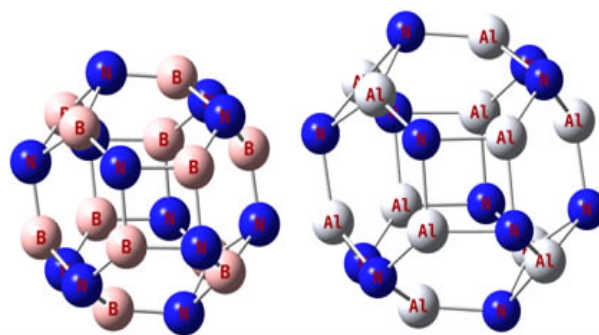
块体氮化硼存在两种基本晶相: 六方和立方氮化硼。六方氮化硼(h-BN)具有类石墨结构。立方氮化硼(c-BN)硬度极高, 导热性好、带隙宽、宽波段内透明、化学稳定性好, 不仅是理想的切削材料, 在光电子领域也有重要的应运。BN是3-5族化合物。BN单元与C2属等电子体系, 因此在发现碳富勒烯结构后, 人们便预言BN体系也存在类似的结构。BN纳米管、纳米线及团簇已先后合成<sup>[1-5]</sup>。Sun等<sup>[6]</sup>用AM1方法研究了不同的BN团簇, 结果发现B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, B<sub>28</sub>N<sub>28</sub>, B<sub>36</sub>N<sub>36</sub>和B<sub>36</sub>N<sub>24</sub>具有幻数稳定性。Strout等<sup>[7]</sup>用HF、LDA等方法先后对B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>的三种异构体及(BN)<sub>8-11</sub>团簇进行了计算, 分析了它们的稳定性及由环状向笼状结构的转化。Matxian<sup>[8]</sup>等人用B3LYP及DMC方法对B<sub>n</sub>N<sub>n</sub>, n=2-15团簇的不同结构的稳定性及芳香性进行了讨论。结果表明, 当n=13时单环结构最稳定, 而n=12及时笼状结构更加稳定。本文通过将BN中一半的B用Al取代, 系统的研究了B<sub>n</sub>Al<sub>12-n</sub>N<sub>24</sub>(n=12, 6, 0)团簇的电子结构与稳定性。

## 1 计算方法

本文计算是在密度泛函理论B3LYP框架下进行的, 即电子交换能采用HF和Becke三参数混合形式<sup>[9]</sup>, 电子相关能的定域部分使用函数VWNIII<sup>[10]</sup>, 而非定域部分使用LYP的泛函形式<sup>[11]</sup>。计算使用双ζ基组6-31G上加入极化基, 首先在B3LYP/6-31

(d) 水平对B<sub>n</sub>Al<sub>24-n</sub>N<sub>24</sub>(n=24, 12, 0)团簇的结构进行非限制完全优化, 进一步进行频率分析并消去可能存在的虚频。为了比较, 还利用二极微扰理论MP2/cc-pvDZ进行了计算, 所有的计算使用Gaussian03程序完成<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与讨论



(a) (b)

图1 B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>和Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>团簇的结构

宋燕等人<sup>[13]</sup>利用遗传法搜寻了BN的各种异构体, 有单环, 三环, 笼状, 管状的各种结构, 计算结果表明笼状的BN结构是最稳定的。图1(a)给出了BN的结构, 这个具有Th对称性的笼状结构是由6个四元环和8个六元环构成, 每个B原子和N原子都处于等价的位置。其中有两种不等价的B-N键: (1) 四元环和六元环相连接的B-N键, 键长为1.486Å; (2) 六元环和六元环连接的B-N键, 键长为1.439Å。表1给出了不同方法计算的结合能, B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>的结合能大约为-140eV。

Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub> AlN中除Al-N键长大于B-N键长之外, 其结构类似于BN, 也是由6个四元环和8个六元环构成。四元环和六元环连接的Al-N键键长为1.858Å, 六元环和六元环连接的Al-N键键长为1.794Å。Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>的结合能大约为-100eV。

收稿日期: 2014-02-03

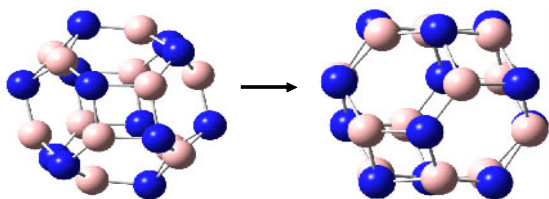
\*基金项目: 校级教研项目资助(项目编号: JY201112)。

作者简介: 王乐(1988-), 男, 湖北荆州人, 助教, 硕士研究生, 研究方向: 团簇及其电子结构。

表1 不同计算水平的得到的  $B_{12}N_{12}$  和  $Al_{12}N_{12}$  的结合能

	B3LYP		MP2	
	6-31G(d,p)	cc-pvDZ	6-31G(d,p)	cc-pvDZ
$B_{12}N_{12}$	-143.6	-141.1	-141.2	-140.4
$Al_{12}N_{12}$	-103.7	-100.5	-104.0	-101.6

$B_6Al_6N_{12}$  纳米笼结构通常可以通过激光消融, 直流电弧和气相淀积等方法制备得到。这些方法需要一个很高的温度和高度非平衡环境。如果这个合成过程在较高的温度范围( $\sim 2000-3000K$ ), 热能  $k_B T$  ( $173-252MeV$ ) 下进行, 将会有可能生成 BAIN 笼状结构, 因为 BAIN 笼所有异构体的混合能 ( $\sim 110meV/atom$ ) 正好在热能的范围之内。这就意味着不同结构的 BAIN 在未来的实验中制备出来。本文中 BAIN 结构已经被得到了通过在 BN 中用 Al 取代一半的 B。原则上来说, BAIN 的可能异构体的数目是非常多, 完全描绘出一个具有不同原子排列的异构体和其结合特征之间的似乎是很困难的。然而, BN 具有高的对称性, 取代结构 BAIN 中好多都是彼此等价的, 或者是在能量上几乎是接近简并的。我们将 BN 划分为 4 层, 其每一层由 3 个 N 和 3 个 B 组成, 图 2 所示, 然后进行逐层取代, 假设用铝取代 B 原子的个数为  $n$ , 则  $0 \leq n \leq 3$ 。用  $(n_1 n_2 n_3 n_4)$  来标记取代后的 BAIN 结构, 例如 (0123) 结构表示第一层取代个数为 0, 第二层取代个数为 1, 第三层取代个数为 2, 第四层取代个数为 3, 依此类推。

图2  $B_{12}N_{12}$  团簇

通过这种方式笔者已经设计并考察了 50 个 BAIN 的异构体, 发现最稳定的结构是 (0033), 即所有的 Al-N 键和 B-N 键趋向于集中的时候结构最稳定的, 为了验证笔者的结论, 计算了团簇的相对能量跟结构中所有 Al-Al 之间平均距离的依赖关系, 如图 4 所示, 在平均距离逐渐增大的过程当中相对能量也在逐渐变大, 二者之间简单的成线性关系。

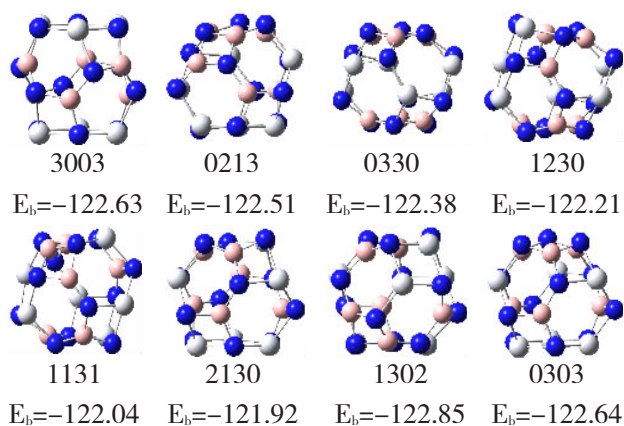
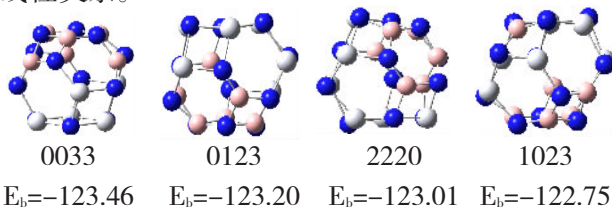
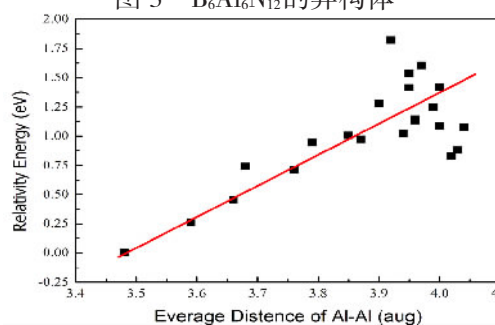
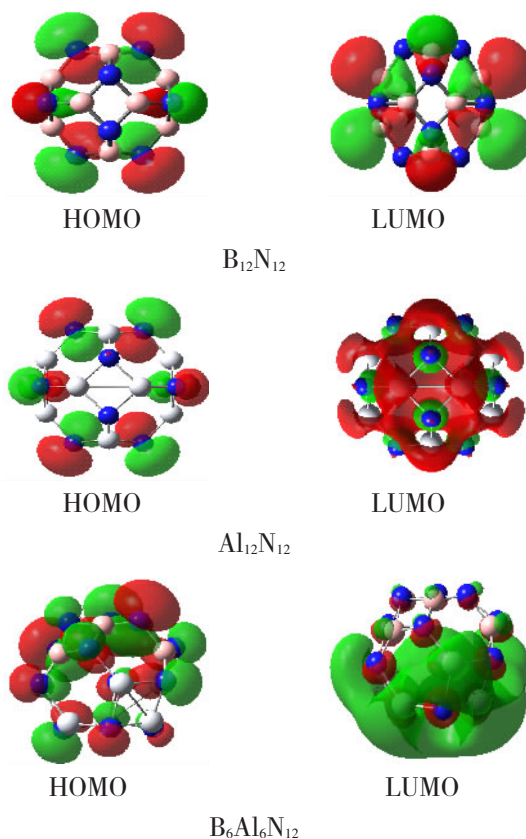
图3  $B_6Al_6N_{12}$  的异构体

图4 Al-Al 之间的平均距离和相对能量之间的关系

2.2  $B_nAl_{12-n}N_{12}(n=12, 6, 0)$  的电子结构图5  $B_nAl_{12-n}N_{12}(n=12, 6, 0)$  的最高占据轨道 (HOMO) 和最低非占据轨道 (LUMO)

在B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>中,B-N键具有离子键的特征,自然键轨道分析表明B和N上的电荷数目为1.168e和-1.168e,最高占据轨道(HOMO)是三重简并的,具有T<sub>u</sub>对称性,主要局限在N的位置上。最低非占据轨道也是T<sub>u</sub>对称性的三重简并轨道,主要局限在B的位置上。HOMO和LUMO之间的能隙为6.8eV。由于Al和N之间大的电负性差别,在Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>中离子键要占主导地位,NBO给出A和N上的电荷的数目分别为1.846e和-1.846e。这里,Al是电子给体,N是电子受体,电子从Al的位置转移到了N的位置,导致了Al离子带正电荷。不像B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>,Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>能够结合额外的电子,其大约有1-2eV的电子亲和势,但对于B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>来说,其电子亲和势几乎为零。Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>的

HOMO主要局限在N的上面,LUMO主要局限在Al的上面。HOMO和LUMO之间的能隙为4.1eV,偶极矩为零。

### 3 总结

本文通过铝元素掺杂取代的方式对氮化硼团簇B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>进行了修饰,并进一步利用基于第一性原理的密度泛函理论对修饰的硼氮铝团簇B<sub>n</sub>Al<sub>12-n</sub>N<sub>12</sub>(n=12, 6, 0)进行了几何结构优化,分析了其电子结构和稳定性。结果表明B<sub>n</sub>Al<sub>12-n</sub>N<sub>12</sub>(n=12, 6, 0)具有丰富的几何结构和独特的电子性质,可以作为一种潜在的光电材料和储氢材料。所有的异构体中,当Al-N键或B-N键彼此相互聚集的时候结构的能量最低,稳定性最好。

#### 注释及参考文献:

- [1]Chopra, N. Boron Nitride Nanotubes. Science, 1995, 269: 966.
- [2]Huo, K. F. Synthesis of boron nitride nanowires. Appl. Phys. Lett., 2002, 80: 3611.
- [3]Iijima, S. the imaging of grassy carbon, atomic structure analysis of amorphous carbon materials. J. Microsc., 1980, 119: 99.
- [4]Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991, 354: 56.
- [5]Oku, T. Synthesis, atomic structures and arrangement of carbon and boron nitride nanocage materials. Scripta Mater., 2001, 44: 1557.
- [6]Sun, M. L. Square/hexagon route towards the boron-nitrogen clusters. Chem. Phys. Lett., 1995, 233: 279.
- [7]Seifert, G. Boron-nitrogen analogues of the fullerenes: electronic and structural properties. Chem. Phys. Lett., 1997, 268: 352.
- [8]Matxain, J. M. Stability and Aromaticity of BiNi Rings and Fullerenes. J. Phys. Chem. A, 2003, 107: 10004.
- [9]Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys., 1993, 98: 5648.
- [10]Vosko, S. H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. Can. J. Phys., 1980, 58: 1200.
- [11]Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys. Rev. B, 1988, 37: 785.
- [12]Frisch, M. J. Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian 03. Revision A.01. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 2003.
- [13]宋燕,陈宏善. (BN)<sub>n</sub>(n<12)团簇的结构及成键性质[J]. 物理化学学报, 2005, 21(7):735-739.

## Electronic Structure and Stability of B<sub>n</sub>Al<sub>12-n</sub>N<sub>12</sub>(n=12, 6, 0)

WANG Le, LI Ling

(Department of Basic Education, College of Technology & Engineering, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434020)

**Abstract:** Geometrical structure of B<sub>n</sub>Al<sub>12-n</sub>N<sub>12</sub>(n=12, 6, 0) is optimized and their electronic structure is studied using DFT methods. The result shows, in this cluster, when replaced B by Al, in all isomer of B<sub>n</sub>Al<sub>12-n</sub>N<sub>12</sub>, Al-N bond or B-N bond clustered together is the lowest and the most stable.

**Key words:** B<sub>n</sub>Al<sub>12-n</sub>N<sub>12</sub>; geometrical structure; DFT