

doi:10.11835/j.issn.1000.582X.2024.11.011

# 密度泛函理论研究 $Al_{24}N_{24}$ 几何结构、芳香性和光谱性质

郭雅晶<sup>1</sup>, 李秀燕<sup>2</sup>

(1. 太原师范学院物理系, 山西 晋中 030619; 2. 太原理工大学物理学院, 太原 030024)

**摘要:** 通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 结合 B3LYP/6-31g(d) 基组对  $Al_{24}N_{24}$  团簇的几何电子结构进行全面优化和物理化学性质模拟分析。研究表明,  $Al_{24}N_{24}$  团簇的 4 种基态稳定结构点群依次为  $S_4$ 、 $C_2$ 、 $S_8$ 、 $O$ ; 4 种  $Al_{24}N_{24}$  团簇气相下既非 p 型输运材料, 亦非 n 型输运材料, 也不存在双极性传递性质, 但是这些团簇有利于空穴传输; 在优化好的  $Al_{24}N_{24}$  团簇气相结构下, 研究了它们的核独立化学位移值 (nuclear independent chemical shift value, NICS), 由 NICS 得出 4 种同分异构体均具有芳香性; 这 4 种同分异构体的红外和拉曼分子振动谱表明, 各分子内部振动模式对红外和拉曼振动峰值的分布具有重要的影响, 随着体系内八元环数量的增多, 红外谱出现轻微蓝移现象, 拉曼谱中未观测到此现象; 特别是对称性为  $O$  的  $Al_{24}N_{24}$  分子, 内部含有 6 个八元环, 这也导致它的振动谱不同于其他三者。

**关键词:** 芳香性; 光谱性质; 密度泛函理论

中图分类号: O561

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2024)11-112-08

## Research on structures, aromaticity and spectral properties of $Al_{24}N_{24}$ through the density functional theory

GUO Yajing<sup>1</sup>, LI Xiuyan<sup>2</sup>

(1. Department of Physics, Taiyuan Normal University, Jinzhong, Shanxi 030619, P. R. China;

2. College of Physics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China)

**Abstract:** The physical-chemical properties and electronic structures of  $Al_{24}N_{24}$  were optimized using density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31g(d) level. The results revealed four stable ground-state structures with point groups  $S_4$ ,  $C_2$ ,  $S_8$ , and  $O$  for  $Al_{24}N_{24}$  clusters. None of the  $Al_{24}N_{24}$  clusters exhibited p-type or n-type transport behavior in the gas phase, nor did they display bipolar characteristics; however, all four clusters favored hole transport. Based on the optimized gas-phase structures, nuclear independent chemical shift (NICS) values were calculated, confirming the aromaticity of all isomers. The IR-Raman spectra of the four clusters were analyzed, revealing that the internal vibration modes of each molecule significantly influenced the distribution of IR and Raman peak values. A slight blue shift in the IR spectra was observed with an increasing number of eight-

收稿日期: 2023-10-25 网络出版日期: 2024-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (12004276); 山西省高等学校科技创新资助项目 (2023L236)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (12004276), and Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi (2023L236).

通信作者: 郭雅晶 (1986—), 女, 高级实验师, 主要研究方向为凝聚态物理新型低维材料, (E-mail) guoyajing58@163.com

membered rings, while no such shift was detected in the Raman spectra. Notably, the  $Al_{24}N_{24}$  molecule with O symmetry contained six eight-membered rings, leading to vibrational spectra distinct from the other three clusters.

**Keywords:** aromaticity; spectral properties; density functional theory

$C_{60}$  和  $C_{70}$  这类富勒烯因其特殊的中空笼状结构和高度离域的  $\pi$  电子,展示出了独特的光学性能,成为材料科学、化学以及物理学等多个领域的研究热点<sup>[1]</sup>。随着对碳富勒烯、类富勒烯、富勒烯衍生物的进一步研究,诸多学者发现过渡金属掺杂的类富勒烯团簇,例如  $M@Ag_{12}$  ( $M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd$ )、 $M@Cu_{12}$  ( $M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag$ ) 等<sup>[2-4]</sup>; 由氮原子与硼原子形成的类富勒烯中空笼型结构被相继发现,例如  $B_{12}N_{12}$ 、 $B_{24}N_{24}$ 、 $B_{28}N_{28}$  和  $B_{36}N_{36}$  等<sup>[5-7]</sup>。这些类富勒烯体系构型与 C 富勒烯相似,都具有中空笼型结构、更加优异的对称性、宽松的空间容量、较宽的能隙和良好的稳定性<sup>[8]</sup>。特别是 IIIA 族氮化物,具有较宽带隙、强化学稳定性以及优良的导热性能,使该类氮化物 (BN、AlN、GaN、InN) 成为优良的半导体材料 (如蓝、绿光发光二极管,短波长光电学器件等)<sup>[9]</sup>。Peyghan 等<sup>[10]</sup> 利用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 研究发现,将 IV 族元素与中空笼型结构的  $B_{12}N_{12}$  和  $Al_{12}N_{12}$  团簇进行替代式掺杂,提高了这两种团簇的第一超极化率。Mari 等<sup>[11]</sup> 在 DFT 基础上研究了  $SO_2$  气体吸附在类富勒烯  $B_{12}N_{12}$  和  $Al_{12}N_{12}$  团簇上的电子灵敏度,发现随着  $SO_2$  气体覆盖度增加,  $B_{12}N_{12}$  团簇的电导率增加更快,而  $Al_{12}N_{12}$  团簇的电导率随着  $SO_2$  气体浓度的增加未见明显变化。

笔者密度泛函理论 (density functional theory, DFT), 在 B3LYP/6-31g(d) 基组水平下构建优化了多种构型的中空笼型结构的类富勒烯  $Al_{24}N_{24}$  团簇,通过理论计算频率和单点能等基态几何结构的多种参数,选出 4 种基态稳定结构,进一步研究探索了这 4 种笼型结构的重组能、芳香性、红外和拉曼振动谱特征,为继续研究 IIIA 族氮化物的类富勒烯团簇原子、电子微观结构物理化学性质提供了理论依据。

## 1 计算细节

使用 Gaussian 09 软件<sup>[12]</sup> 结合 DFT, 并采用杂化相关泛函 (B3LYP)<sup>[13]</sup> 与 6-31g(d) 基组研究了  $Al_{24}N_{24}$  团簇的物理化学性质。对团簇各种自旋多重性、复杂的初始状态,以及其中的振动频率等因素,进行了详细的分析,以确保该团簇的可靠性; 经过精确的谐波振动频率分析,发现所有的分子虚频个数 (number of imaginary frequencies, NIMAG) 为 0<sup>[14]</sup>, 证实所研究体系为势能面上最低点。在此基础上,重点研究了  $Al_{24}N_{24}$  的 4 种稳定笼形结构。通过 GaussView 5.0<sup>[15]</sup> 软件的处理,可以获得基态分子的几何结构和分子轨道 (molecular orbital, MO) 图像,进一步探索了 4 种稳定的基态结构,比较了其电离势、电子亲和势、提取能、空穴提取能和电子提取能,发现空穴重组能和电子重组能有所不同,揭示了他们的输运特征。研究了基态结构下  $Al_{24}N_{24}$  团簇的芳香性以及红外和拉曼振动谱。

## 2 结果和讨论

### 2.1 几何结构

通过 GaussView 5.0 构建了  $Al_{24}N_{24}$  团簇多种中空笼型结构,考虑  $Al_{24}N_{24}$  分子的多重自旋度以及振动频率,结合 Gaussian 09 在 B3LYP 泛函下选用 6-31g(d) 基组水平对  $Al_{24}N_{24}$  的多种点群结构进行优化、频率分析以及单点能计算,从  $Al_{24}N_{24}$  分子的诸多结构中选取结合能低且无虚频 (NIMAG=0) 的结构进行下一步研究。选出了优化后  $Al_{24}N_{24}$  团簇的 4 种基态稳定中空笼型结构,用对称性  $S_4$ 、 $C_2$ 、 $S_8$ 、O 分别代表  $Al_{24}N_{24}$  的 4 种团簇,Al 和 N 原子分别用粉色与蓝色表示 (图 1)。

在相同基组水平下计算  $Al_{24}N_{24}$  的 4 种同分异构体的气相参数,包括点群、环境参数、结合能、零点能、最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO)、最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 等,以及所含四边形 (F4)、六边形 (F6)、八边形 (F8) 的数量 (表 1)。用  $F_4$ 、 $F_6$ 、 $F_8$  分别表示  $Al_{24}N_{24}$  团簇同分异构体中四元环、六元环、八元环的数量。根据表 1,  $Al_{24}N_{24}$  的 4 种中空结构团簇的最低频率均为正,表明他们处在相关势能面最低值,意味着这些同分异构体不存在虚频。将文献 [16] 的研究结果

与本文基态参数对比可见,对称性为O的 $Al_{24}N_{24}$ 分子的HOMO、LUMO、能隙分别为-6.172、-2.340、3.832 eV,与文献[16]的研究结果-6.48、-2.39、4.09 eV非常接近,表明所选泛函基组配置是合理的。此处能隙是指分子前线轨道HOMO与LUMO能级之差的绝对值<sup>[17]</sup>。

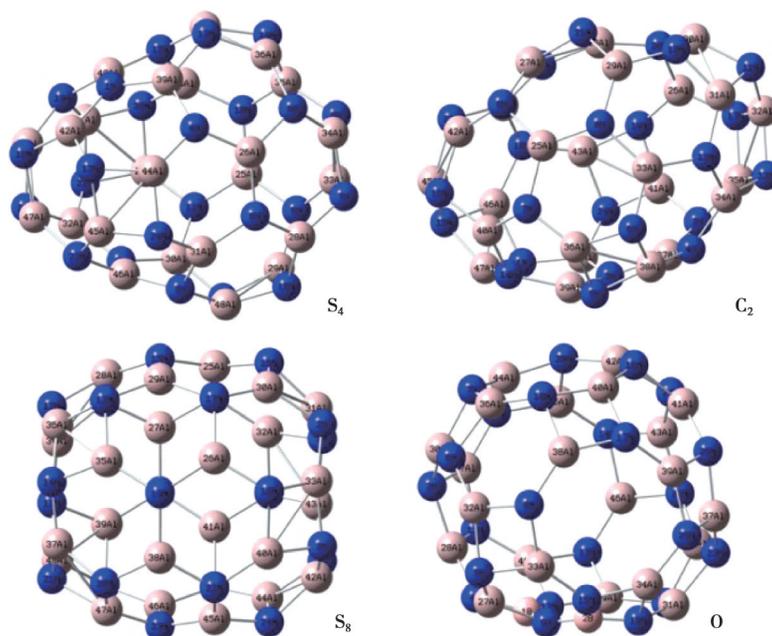


图1  $Al_{24}N_{24}$ 团簇结构

Fig. 1 Structures of  $Al_{24}N_{24}$  clusters

表1  $Al_{24}N_{24}$ 团簇基态参数

Table 1 The ground state parameters of  $Al_{24}N_{24}$  clusters

| 点群    | 最低频率/ $cm^{-1}$ | 结合能/eV  | 平均结合能/eV | 温度/K    | 压强/kPa  | 零点能/( $kJ \cdot mol^{-1}$ ) |
|-------|-----------------|---------|----------|---------|---------|-----------------------------|
| $S_4$ | 90.15           | -285.23 | -5.94    | 298.150 | 101.325 | 442.086                     |
| $C_2$ | 96.98           | -283.72 | -5.91    | 298.150 | 101.325 | 440.119                     |
| $S_8$ | 80.29           | -285.69 | -5.95    | 298.150 | 101.325 | 442.173                     |
| O     | 77.13           | -285.45 | -5.95    | 298.150 | 101.325 | 436.161                     |

| 点群    | HOMO/eV | HOMO/eV <sup>[16]</sup> | LUMO/eV | LUMO/eV <sup>[16]</sup> | 能隙/eV | 能隙/eV <sup>[16]</sup> | $F_4+F_6+F_8$ |
|-------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|-------|-----------------------|---------------|
| $S_4$ | -6.220  | -6.48                   | -2.596  | -2.39                   | 3.624 | 4.09                  | 6+20+0        |
| $C_2$ | -6.188  | -6.48                   | -2.595  | -2.39                   | 3.593 | 4.09                  | 7+18+1        |
| $S_8$ | -6.245  | -6.48                   | -2.436  | -2.39                   | 3.809 | 4.09                  | 8+16+2        |
| O     | -6.172  | -6.48                   | -2.340  | -2.39                   | 3.832 | 4.09                  | 12+8+6        |

图2给出了4种分子的优化步数以及总能量,可看出整个优化过程中的曲线平滑,未出现能量震荡,表明4个团簇能量完全收敛。结合表2给出的各团簇收敛标准,最大力、方均根力、最大位移、方均根位移值均在阈值范围内,说明4种团簇计算结果完全收敛。

根据孤立四边形原理<sup>[18]</sup>,4种体系分别由不同数量的四元环、六元环、八元环键合形成,又因在构型时多引入八边形,使得所构成的 $Al_{24}N_{24}$ 团簇同分异构体的基态结构数量增加。对比图1和表1发现,对称性为 $S_4$ 的 $Al_{24}N_{24}$ 团簇由6个四元环和20个六元环相互交叉连接构成,对称性为 $C_2$ 的 $Al_{24}N_{24}$ 团簇由7个四元环、18个六元环和1个八元环相互连接构成,对称性为 $S_8$ 的 $Al_{24}N_{24}$ 则由8个四元环、16个六元环和2个八元环组合而成,对称性为O的体系由12个四元环、8个六元环和6个八元环连接组成。通过表1中4种体系的结合能对比发现, $C_2$ 团簇的结合能 $<S_4$ 团簇的结合能 $<O$ 团簇的结合能 $<S_8$ 团簇的结合能,进一步表明这4种体系结构稳定性顺序为 $S_8>O>S_4>C_2$ 。

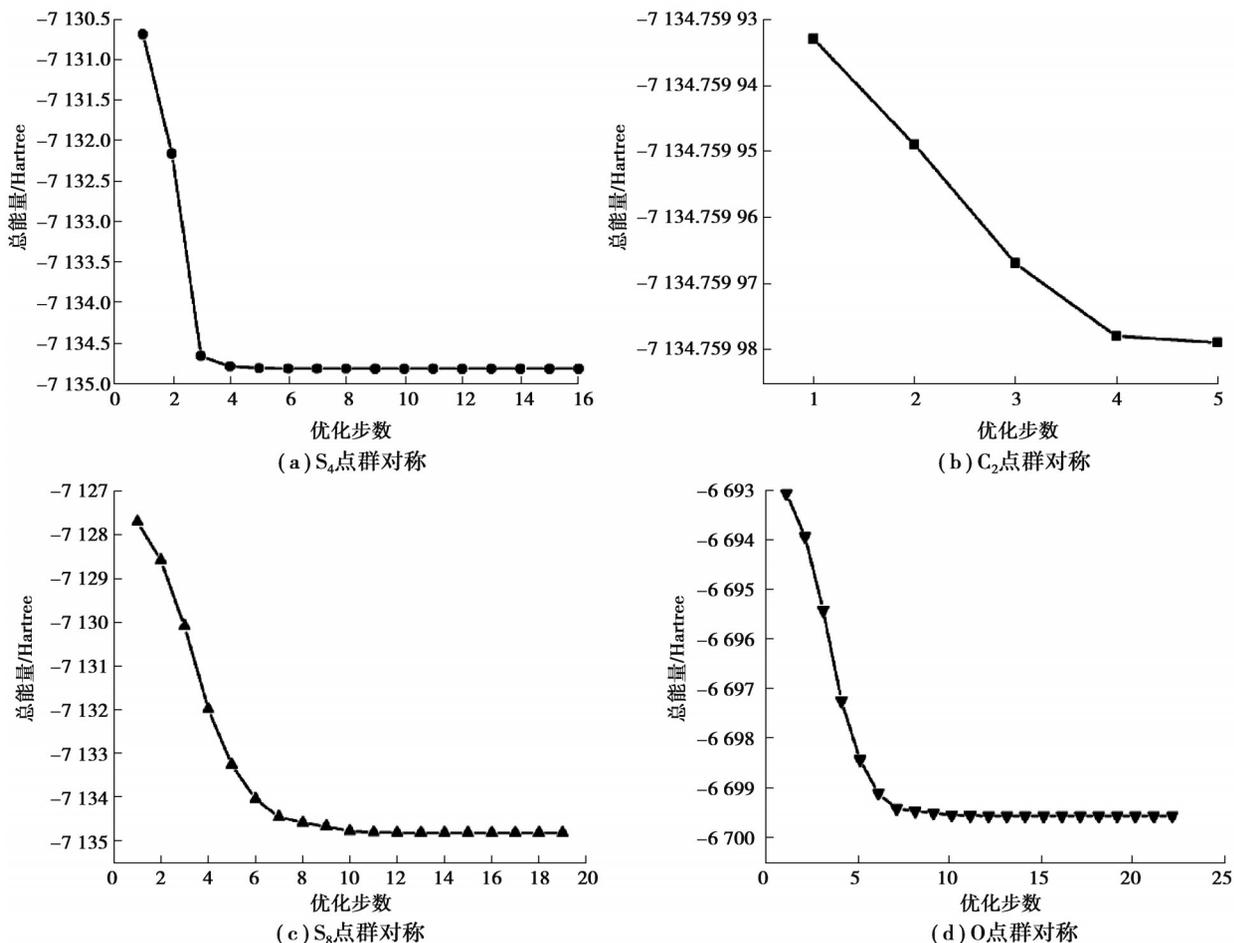


图 2  $Al_{24}N_{24}$  团簇的优化步数

Fig. 2 The optimization step numbers of  $Al_{24}N_{24}$  clusters

表 2  $Al_{24}N_{24}$  团簇收敛标准

Table 2 The convergence criterions of  $Al_{24}N_{24}$  clusters

| 对称性   | 最大力       | 均方根力      | 最大位移      | 均方根位移     |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $S_4$ | 0.000 109 | 0.000 028 | 0.00 0933 | 0.000 165 |
| $C_2$ | 0.000 014 | 0.000 005 | 0.000 741 | 0.000 089 |
| $S_8$ | 0.000 108 | 0.000 023 | 0.001 449 | 0.000 241 |
| O     | 0.000 074 | 0.000 013 | 0.001 054 | 0.000 199 |
| 阈值    | 0.000 450 | 0.000 300 | 0.001 800 | 0.001 200 |

## 2.2 重组能

图 3 给出了对称性分别为  $S_4$ 、 $C_2$ 、 $S_8$ 、O 的  $Al_{24}N_{24}$  分子的前线分子轨道 HOMO 和 LUMO 能级以及电子云分布。比较表 1 和图 3, 发现这 4 种分子的能隙值排序依次是:  $O > S_8 > S_4 > C_2$ 。从图 3 中可看出, 4 种体系的 HOMO 轨道电子云分布形成  $\pi$  键轨道, LUMO 轨道电子云分布形成  $\pi^*$  反键轨道, 这 2 种分布类型的  $\pi$  轨道的特点都取决于他们的原子核; 这 4 种团簇的 HOMO 轨道主要由 N 原子的 p 轨道形成 p- $\pi$  共轭, 而 LUMO 轨道主要由 Al 原子的 p 轨道以及 N 原子的 s 轨道形成 p- $\pi^*$  共轭。

图 4 给出了 4 种同分异构体团簇的 HOMO 和 LUMO 轨道能级的分态密度 (partial density of states, PDOS), 其中黑色曲线对应 s 轨道, 红色曲线对应 p 轨道, 绿色曲线对应 d 轨道, 蓝色曲线为 s、p 和 d 轨道贡献能级总和。如图 4 所示, p 轨道对 4 个团簇的 HOMO、LUMO 贡献最大, 对称性为  $S_4$  和  $C_2$  的  $Al_{24}N_{24}$  分子的 HOMO 能级中 N 原子 p 轨道贡献最大, 其次是 s 轨道, 最后是 d 轨道, 这 2 个团簇的 LUMO 能级中 Al 原子 p 轨道贡献最大, 其次是 N 原子 d 轨道和 s 轨道; 对称性为  $S_8$  和 O 的  $Al_{24}N_{24}$  分子的 HOMO 能级中 N 原子 p 轨道起

主要贡献,其次是d轨道和s轨道,该体系中的Al原子p轨道对LUMO能级起到至关重要的作用,其次是N原子d轨道及s轨道。由图4可知,这4个团簇均形成spd杂化。

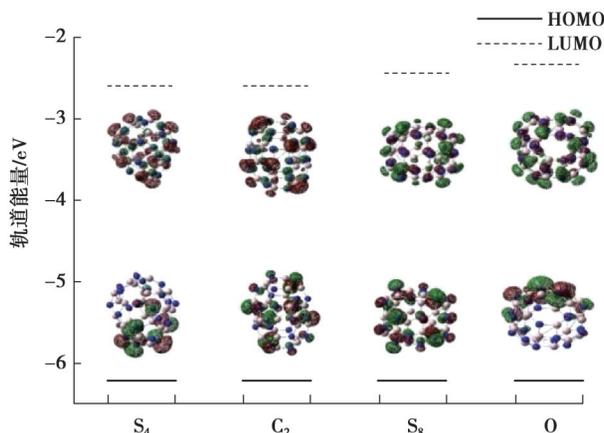


图3  $\text{Al}_{24}\text{N}_{24}$ 团簇的前线分子轨道能级

Fig. 3 The MOs energy levels of  $\text{Al}_{24}\text{N}_{24}$  clusters

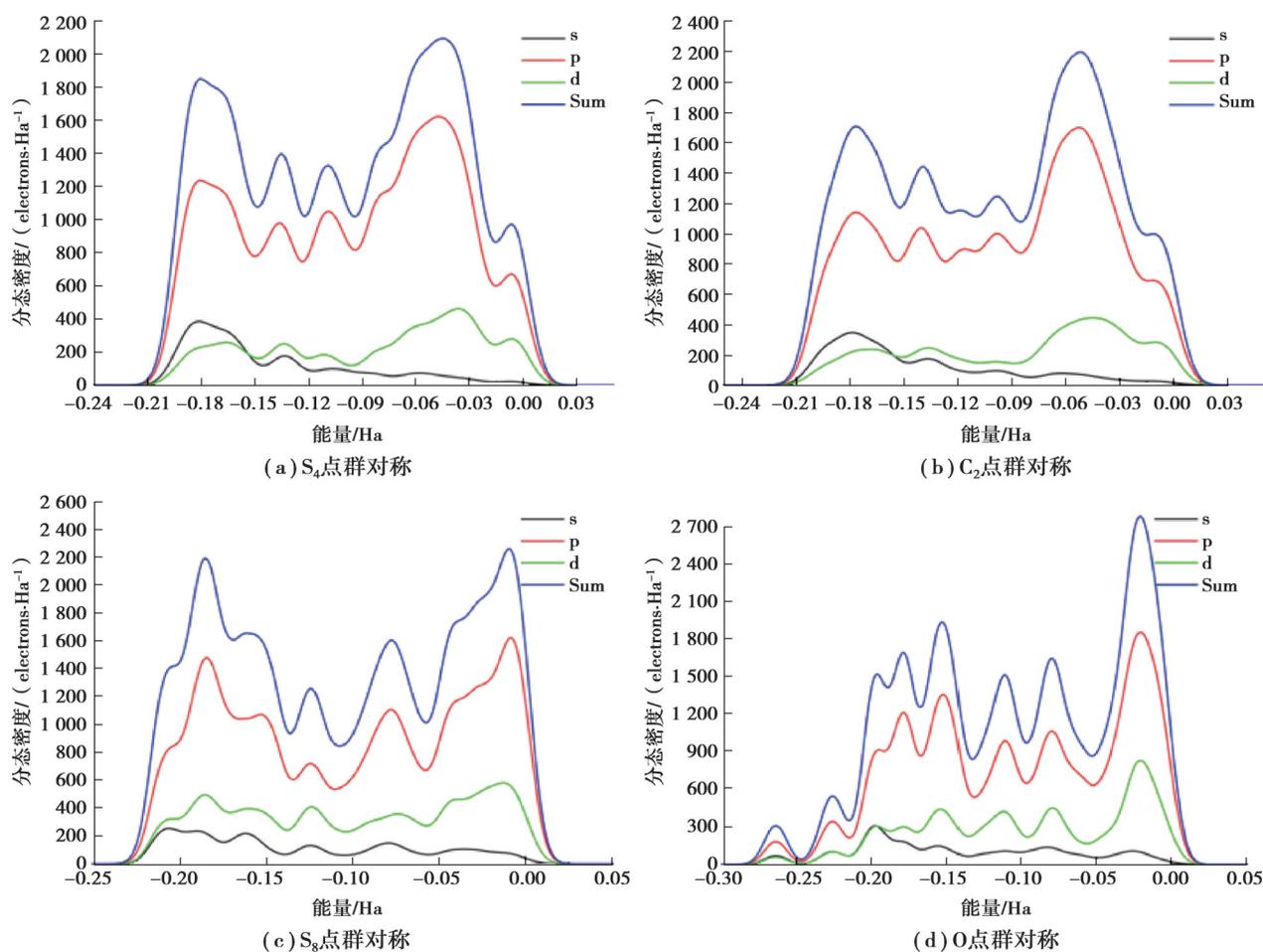


图4  $\text{Al}_{24}\text{N}_{24}$ 团簇的分态密度

Fig. 4 The PDOS of  $\text{Al}_{24}\text{N}_{24}$  clusters

表3提供了这4种 $\text{Al}_{24}\text{N}_{24}$ 体系的离子能、电子亲和势、空穴/电子抽取能、重组能等输运特征参数,这些参数是评价分子得失空穴或电子程度行为的主要方法<sup>[19]</sup>,其统计公式如下。

垂直电离势:

$$\text{IP}_v = E^+(0) - E^0(0). \quad (1)$$

绝热电离势:

$$IP_A = E^+(+) - E^0(0). \quad (2)$$

垂直电子亲和能:

$$EA_V = E^0(0) - E^-(0). \quad (3)$$

绝热电子亲和能:

$$EA_A = E^0(0) - E^-(+). \quad (4)$$

空穴抽取能:

$$HEP = E^+(+) - E^0(+). \quad (5)$$

电子抽取能:

$$EEP = E^0(-) - E^-(+). \quad (6)$$

空穴重组能:

$$\lambda_h = [E^+(0) - E^0(0)] + [E^0(+)-E^+(+)] = IP_V - HEP. \quad (7)$$

电子重组能:

$$\lambda_e = [E^0(-) - E^0(0)] + [E^-(0) - E^-(+)] = EEP - EA_V. \quad (8)$$

式中:  $E^0(0)$ 、 $E^-(0)$ 、 $E^+(0)$ 分别表示中性分子、阴离子、阳离子几何构型进行优化后的电子能量;  $E^-(0)$ 、 $E^+(0)$ 分别表示中性分子构型下阴离子、阳离子的电子能量;  $E^0(-)$ 、 $E^0(+)$ 分别表示阴离子、阳离子几何构型优化后的中性分子的电子能量<sup>[19]</sup>。从表 1 得出 4 种 Al<sub>24</sub>N<sub>24</sub>团簇 HOMO 能量大小排序为 S<sub>8</sub>>S<sub>4</sub>>C<sub>2</sub>>O, 由表 3 知这 4 种体系的电离势值大小排序为 S<sub>8</sub>>S<sub>4</sub>>C<sub>2</sub>>O, 结合两者发现电离势的变化趋势与 HOMO 能级大小排序一致, 电离势越大表征体系越容易失去电子; 表 1 中 4 个体系的 LUMO 能量大小排序为 S<sub>4</sub>>C<sub>2</sub>>S<sub>8</sub>>O, 表 3 中 4 种体系的电子亲和能数值大小排序为 S<sub>4</sub>>C<sub>2</sub>>S<sub>8</sub>>O, 可见电子亲和势的变化与 LUMO 能级大小排序一致, 分子电子亲和势值越大说明他越容易得到电子。观察图 2 发现, 4 种体系的 HOMO 轨道的离域程度要略大于 LUMO 轨道, 表明 HOMO 轨道电子云分布面积广于 LUMO 轨道, HOMO 轨道离域程度越高越有助于空穴传输, 反之亦然。由图 3 得出, 4 种团簇 HOMO 轨道电子云重叠分布比 LUMO 轨道面积大, 说明 HOMO 轨道的离域程度要大于 LUMO 轨道, 表明这 4 种团簇有利于空穴传输; 结合表 2 中  $\lambda_h$  和  $\lambda_e$  结果,  $\lambda_h > \lambda_e$  进一步表明 4 种体系有利于空穴传输, 这和图 3 中 HOMO、LUMO 轨道离域结果一致。研究表明, Al<sub>24</sub>N<sub>24</sub>的 4 类同分异构体均不属于 p 型或 n 型的载流子, 其分布受到分子轨道的影响。p 型输运性质的 IP<sub>A</sub> 值介于 5.680~6.786 eV, n 型输运性质的 EA<sub>A</sub> 值介于 2.411~3.141 eV, IP<sub>A</sub> 值和 EA<sub>A</sub> 值之间的双极性传递性质分别介于 5.905~7.026 eV 和 2.797~3.479 eV<sup>[19]</sup>, 因此得出, Al<sub>24</sub>N<sub>24</sub>的 4 类气相异构体既不属于 p 型或 n 型输运材料, 也不属于双极性传递材料。

表 3 Al<sub>24</sub>N<sub>24</sub>团簇的输运性质参数

Table 3 The parameters for transport properties of Al<sub>24</sub>N<sub>24</sub> clusters

| 化合物            | IP <sub>V</sub> | IP <sub>A</sub> | HEP  | EA <sub>V</sub> | EA <sub>A</sub> | EEP  | $\lambda_h$ | $\lambda_e$ |
|----------------|-----------------|-----------------|------|-----------------|-----------------|------|-------------|-------------|
| S <sub>4</sub> | 7.26            | 7.14            | 7.04 | 1.63            | 1.66            | 1.75 | 0.23        | 0.12        |
| C <sub>2</sub> | 7.24            | 7.13            | 7.13 | 1.62            | 1.65            | 1.66 | 0.11        | 0.03        |
| S <sub>8</sub> | 7.27            | 7.19            | 7.19 | 1.46            | 1.52            | 1.52 | 0.08        | 0.05        |
| O              | 7.18            | 7.09            | 6.65 | 1.36            | 1.40            | 1.84 | 0.72        | 0.49        |

### 2.3 芳香性

采用 GIAO-B3LYP/6-31g(d) 基组中的核独立化学位移值 (nuclear independent chemical shift, NICS) 评估 Al<sub>24</sub>N<sub>24</sub> 团簇 4 个基态结构的芳香性特征, 为了更准确地评估其芳香特征, 将 Al<sub>24</sub>N<sub>24</sub> 团簇的 4 个参照位置 (分别为体系几何中心处 0.00 nm, 垂直于几何中心 0.05、0.10、0.15 nm 处) 各安排一个鬼原子 (Bq), 计算其相关的 NICS, 结果如表 4 所示, NICS 的单位为 Hz/MHz。

由表 4 可知, 4 种 Al<sub>24</sub>N<sub>24</sub> 团簇各位置的 NICS 均为负值, 可见这 4 种笼形结构均具有芳香性, NICS 的负值表明, 芳香性体系中的共轭环会产生抵消环电流感应磁场的作用, 这种现象在 4 种分子结构中均有表现, 可知, Al<sub>24</sub>N<sub>24</sub> 团簇的 4 种分子结构都具有共轭效应。表 4 中团簇 S<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub> 的 NICS 绝对值随着几何中心距离的增加而增加, 达到 0.15 nm 处却减小, 这是由于环电流感应磁场与共轭环引起的磁场有所抵消。团簇 S<sub>8</sub> 的 NICS 绝对值随着几何中心距离的增加而增加。团簇 O 的 NICS 绝对值随着几何中心距离的增加而减小, 在 0.05 nm 处达到最小, 在 0.10 nm 处反而增加, 这也是由于该结构产生的环电流感应磁场与共轭环引起的磁场

有所抵消,进一步说明,对于共轭体系来说,团簇的对称性会影响团簇不同位置的 NICS。

表 4  $Al_{24}N_{24}$  的核独立化学位移值

| 对称性   | Table 4 The NICS of $Al_{24}N_{24}$ Hz/MHz |                           |                           |                           |
|-------|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
|       | NICS <sup>(0.00 nm)</sup>                  | NICS <sup>(0.05 nm)</sup> | NICS <sup>(0.10 nm)</sup> | NICS <sup>(0.15 nm)</sup> |
| $S_4$ | -0.565 5                                   | -1.432 9                  | -2.298 8                  | -1.805 4                  |
| $C_2$ | -0.575 4                                   | -0.869 8                  | -1.065 7                  | -0.990 4                  |
| $S_8$ | -0.788 3                                   | -0.807 1                  | -0.885 6                  | -1.566 1                  |
| O     | -0.650 9                                   | -0.515 9                  | -0.757 8                  | -1.250 5                  |

## 2.4 红外和拉曼振动谱

在  $Al_{24}N_{24}$  团簇的 4 种气相异构体基态结构上通过使用 B3LYP/6-31g(d) 水平模拟了这些体系的红外 (IR) (图 5(a)) 和拉曼 (Raman) (图 5(b)) 振动谱,黑色、红色、绿色、蓝色光谱分别对应对称性为  $S_4$ 、 $C_2$ 、 $S_8$ 、O 的  $Al_{24}N_{24}$  团簇。

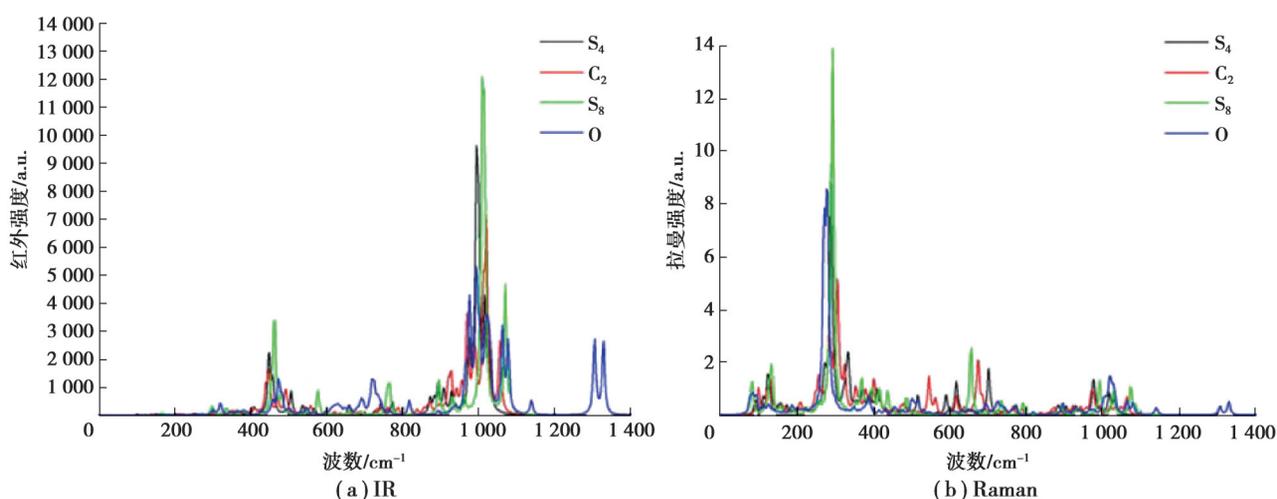


图 5  $Al_{24}N_{24}$  团簇的红外和拉曼光谱

Fig. 5 IR and Raman spectra of  $Al_{24}N_{24}$  clusters

从 IR 光谱可以看出,这 4 种分子的振动峰主要集中在  $100\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ , 并且最高振动峰集中在  $1000\text{ cm}^{-1}$  附近,对称性为  $S_4$  的  $Al_{24}N_{24}$  在  $1000.57\text{ cm}^{-1}$  处的振动峰值由 Al-N 键之间的伸缩振动引起,对称性为  $C_2$  的  $Al_{24}N_{24}$  在最强振动频率  $1021.02\text{ cm}^{-1}$  处的振动峰由六元环上的 N 原子摇摆振动导致,对称性为  $S_8$  的  $Al_{24}N_{24}$  在  $1009.74\text{ cm}^{-1}$  处的振动峰由体系内所有 N 原子摇摆振动形成,对称性为 O 的  $Al_{24}N_{24}$  在  $994.90\text{ cm}^{-1}$  处的振动峰由六元环上的 Al-N 键伸缩振动引起,可见,各原子间的振动模式会影响 IR 谱的峰强、位置等;此外,以  $S_4$  团簇的 IR 为参照谱,发现随着八元环的增多,IR 谱出现轻微的蓝移现象。图 5(b) 中,4 个体系的振动峰集中在  $50\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ , 4 个团簇均在  $300\text{ cm}^{-1}$  附近出现最强峰,  $S_4$  团簇在  $288.57\text{ cm}^{-1}$  处的振动峰由部分骨架呼吸振动引起,  $C_2$  团簇在  $305.78\text{ cm}^{-1}$  处的振动峰由骨架非对称呼吸振动形成,  $S_8$  团簇在  $292.90\text{ cm}^{-1}$  处的振动峰由骨架整体呼吸振动导致, O 团簇在  $278.83\text{ cm}^{-1}$  处的振动峰由部分骨架呼吸振动形成。综上可知,体系内原子间的振动模式对 IR 和 Raman 峰值分布具有重要影响;4 个团簇的 IR 和 Raman 均分布于远红外 ( $10\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ) 和中红外 ( $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ) 区域;随着体系内八元环数量增多,IR 谱出现轻微蓝移现象,Raman 谱中未观测到此现象。这 4 种团簇的构型为笼型结构而非线性分子,其振动自由度为  $3n-6$  个 ( $n$  为原子数)。此外,随着  $Al_{24}N_{24}$  分子中八元环数量增加,团簇的 IR 和 Raman 振动峰会增加;特别是对称性为 O 的  $Al_{24}N_{24}$  分子,内部含有 6 个八元环,导致它的振动谱不同于其他三者。

## 3 结束语

通过 DFT 在 B3LYP/6-31g(d) 基组水平上研究了优化后  $Al_{24}N_{24}$  的 4 种体系的基态性能(点群、结合能、虚频、能隙、重组能、IR 振动谱和 Raman 振动谱等)。结果表明,4 种  $Al_{24}N_{24}$  团簇基态结构对称性分别为  $S_4$  (由 6

个四元环,20个六元环构成)、 $C_2$ (由7个四元环,18个六元环,1个八元环构成)、 $S_8$ (由8个四元环,16个六元环,2个八元环构成)和O(由12个四元环,8个六元环,16个八元环构成); $Al_{24}N_{24}$ 的4类同分异构体不具有p型输运性质和n型输运性质也不具有双极性传递性质,但是这4种团簇均有利于空穴传输;4种类富勒烯 $Al_{24}N_{24}$ 分子均具有芳香性; $Al_{24}N_{24}$ 团簇的4个同分异构体内原子间的振动模式对IR和Raman峰值分布具有重要影响;4个体系的IR和Raman峰值均分布于远红外( $10 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ )和中红外( $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ )区域;随着体系内八元环数量增多,IR谱出现轻微蓝移现象,Raman谱中未观测到此现象;这4种团簇的构型为笼型结构而非线性分子,因此,它们的振动自由度为 $3n-6$ 个( $n$ 为原子数);随着 $Al_{24}N_{24}$ 分子中八元环数量增加,团簇IR和Raman振动峰增加;特别是对称性为O的 $Al_{24}N_{24}$ 分子,内部含有6个八元环,这也导致它的振动谱不同于其他三者。

## 参考文献

- [ 1 ] Augusto V, Baleizão C, Berberan-Santos M N, et al. Oxygen-proof fluorescence temperature sensing with pristine  $C_{70}$  encapsulated in polymernanoparticles[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(6): 1192-1197.
- [ 2 ] Yuan D W, Wang Y, Zeng Z. Geometric, electronic, and bonding properties of  $Au_nM$  ( $N = 1-7$ ,  $M = Ni, Pd, Pt$ ) clusters[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(11): 114310.
- [ 3 ] Ma Y G, Balbuena P B. Surface segregation in bimetallic  $Pt_3M$  ( $M=Fe, Co, Ni$ ) alloys with adsorbed oxygen[J]. *Surface Science*, 2009, 603(2): 349-353.
- [ 4 ] 李恩玲, 马红, 马德明, 等.  $Si_{n-1}N$ 和 $Si_{n-2}N_2$ ( $n=3 \sim 9$ )团簇结构与光振动能谱[J]. *光子学报*, 2008, 37(10): 2024-2030.  
Li E L, Ma H, Ma D M, et al. Structure and vibrational spectroscopy about  $Si_{n-1}N$  and  $Si_{n-2}N_2$ ( $n=3-9$ )clusters[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, 37(10): 2024-2030.(in Chinese)
- [ 5 ] Pokropivny A V. Structure of the boron nitride E-phase: diamond lattice of  $B_{12}N_{12}$  fullerenes[J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(9): 1492-1495.
- [ 6 ] Oku T, Nishiwaki A, Narita I, et al. Formation and structure of  $B_{24}N_{24}$  clusters[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 380(5/6): 620-623.
- [ 7 ] Oku T.  $B_{12}@B_{12}@B_{60}$  and  $B_{12}@(B_{12})_{12}$  giant clusters with doping atoms observed by high-resolution electron microscopy[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65(2/3): 363-368.
- [ 8 ] Gong X G, Kumar V V. Enhanced stability of magic clusters: a case study of icosahedral  $Al_{12}X$ ,  $X=B, Al, Ga, C, Si, Ge, Ti, As$  [J]. *Physical Review Letters*, 1993, 70(14): 2078-2081.
- [ 9 ] Beheshtian J, Peyghan A A, Bagheri Z. Quantum chemical study of fluorinated AlN nano-cage[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 259: 631-636.
- [ 10 ] Peyghan A A, Soleymanabadi H. Computational study on ammonia adsorption on the  $X_{12}Y_{12}$  nano-clusters ( $X = B, Al$  and  $Y = N, P$ )[J]. *Current Science: a Fortnightly Journal of Research*, 2015, 108(10):1910-1914.
- [ 11 ] Mari C M, Beghi M, Pizzini S, et al. Electrochemical solid-state sensor for  $SO_2$  determination in air[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1990, 2(1): 51-55.
- [ 12 ] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 [M]. Revision A.02. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2009.
- [ 13 ] Runge E, Gross E K U. Density-functional theory for time-dependent systems[J]. *Physical Review Letters*, 1984, 52(12): 997-1000.
- [ 14 ] Frisch A, Nielsen A B, Holder A J, et al. GAUSSVIEW user manual [M]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2005.
- [ 15 ] Frisch A, Nielsen A B, Holder A J, et al. GAUSSVIEW 5.0 [M]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2005.
- [ 16 ] Jasim S A, Ramirez-Coronel A A, Alameri A A, et al. Phenytoin drug detection study through the  $B_{24}N_{24}$  and  $Al_{24}N_{24}$  nano-clusters in gas and solvent phase: DFT, TD-DFT, and thermodynamic study[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 153: 110887.
- [ 17 ] Beheshtian J, Baei M T, Bagheri Z, et al. AlN nanotube as a potential electronic sensor for nitrogen dioxide[J]. *Microelectronics Journal*, 2012, 43(7): 452-455.
- [ 18 ] Fowler P W, Heine T, Mitchell D, et al. Boron-nitrogen analogues of the fullerenes: the isolated-square rule[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1996, 92(12): 2197-2201.
- [ 19 ] Li R, Wei Z D, Gou X L, et al. Phosphorus-doped graphene nanosheets as efficient metal-free oxygen reduction electrocatalysts [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(25): 9978.