

密度泛函理论研究 Sc_nO ($n = 1-9$) 团簇的结构、稳定性与电子性质*

李喜波¹⁾ 王红艳²⁾ 罗江山¹⁾ 吴卫东¹⁾ 唐永建^{1)†}

1) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

2) (西南交通大学物理科学与技术学院, 成都 610031)

(2008 年 10 月 13 日收到, 2008 年 11 月 16 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的 BP86/CEP-121G(O 原子采用 6-311G** 基组)方法,对 Sc_nO ($n = 1-9$)团簇的几何结构、能量与稳定性、电子结构性质及其随团簇尺寸的变化趋势进行了研究.随着团簇原子个数的增加, O 原子从位于 Sc_n 团簇结构的边缘转变为占据团簇的内部位置. O 原子的掺入增加了 Sc_n 团簇的稳定性,使其能隙升高,并改变了其稳定性及电子结构性质随团簇尺寸变化的规律.含有偶数个 Sc 原子的氧化物团簇比其周围邻近的含有奇数个 Sc 原子的氧化物团簇具有相对较高的稳定性. Sc_nO 团簇电离势的理论计算值与实验值符合得较好,而其电子亲和势呈现振荡交替上升的变化趋势.用最大化学硬度规律等方法表征了 Sc_nO 氧化物团簇的稳定性和电子结构性质.

关键词: Sc_nO 团簇, 几何结构, 电子性质, 密度泛函理论

PACC: 3640B, 3640C, 7115M

1. 引言

团簇具有独特的物理和化学性质及潜在的应用价值,从而引起了人们广泛的研究兴趣,而掺杂团簇对主体团簇的结构和电子性质的影响也日益受到人们的关注.非金属掺杂金属团簇的研究最早是对 Cs/O 体系的光电离实验研究^[1],表明特定组分和尺寸的 Cs/O 团簇具有不寻常的高离解能,混合掺杂团簇的电子壳层结构类似于碱金属团簇;而 Ba_mO_n 和 Ca_mO_n 体系表现出幻数不依赖于氧原子的数目,与离子掺杂的 Ar 团簇体系相同,光电离后单价离子、二价离子幻数相同^[2];Cs/O 与 Ba/O 掺杂体系的这一差别可能源于 Cs_n 团簇具有典型的电子壳层结构,而 BaN 则为几何壳层结构,因而有待于进一步地研究非金属掺杂的金属团簇的性质,包括几何结构、电子结构性质,以及氧原子位于团簇中的位置,金属与氧之间有无电荷转移等等.非金属杂质原子不仅可用于检验金属团簇的壳层结构,还可以用于探讨杂质原子对金属团簇稳定性的影响.

最近人们较全面地开展了对金属氧和硫化物团簇的理论和实验研究,比如,Chen 等^[3]采用密度泛函理论(DFT)广义梯度近似(GGA)方法研究了 Ba_nO_m ($m \leq n \leq 9$)氧化物团簇的结构生长趋势;Bravo-Pérez 等^[4]采用 HF-MP2 的方法研究了 Au_nS 和 Au_nS_2 ($n = 1-5$)团簇的稳定结构;Majumder 等^[5]采用 *ab initio* 超软赝势的方法研究了 Au_nS ($n = 2-10$)硫化物团簇的结构和电子性质;Schmidt 等^[6]用飞行时间质谱仪测定了 Ag_nO^+ 和 $Ag_nO_2^+$ 氧化物团簇,并用 LSDA-MD 方法理论研究了它们的结构和稳定性;Grönbeck 等^[7]研究了 Nb_4O_m 团簇的结构和电子性质;Yang 等^[8]采用 DFT-B3LYP/6-311G(3df)方法研究了 Al_nO ($n = 2-7$)团簇的几何结构性质;Lu 等^[9]采用 DFT 研究了 Ti_nO ($n = 1-9$)团簇的结构和磁性;葛桂贤等^[10]采用 DFT 研究了 Mg_nO_n ($n = 2-8$)团簇的结构和电子性质,等等.

对于过渡金属 Sc 氧化物团簇, Yang 等^[11]用激光蒸发沉积法生成了 Sc_nO ($n = 5-36$)团簇,并实验研究了它们的光电离效率谱(PIE)和电离势,报道中

* 国家自然科学基金(批准号:10804101)、等离子体物理国防科技重点实验室基金(批准号:9140C6805020806)和国家重点基础研究发展计划项目(批准号:2007CB815102)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: leexeebo@yahoo.com.cn

仅有极少的关于 Sc 氧化物团簇分子的理论研究, 比如 Gonzales 等^[12]采用 CCSD(T)方法研究了 ScO^- , ScO_2^- 分子的光电子谱; Harrison 在对过渡金属与 H-F 元素结合的二原子分子性质的研究中^[13], 对 ScO 分子基本性质的研究做了综述. 而理论上还没有对 Sc_nO 团簇的结构和电子性质等进行较系统的研究. 本文采用 DFT 对 Sc_nO ($n=1-9$) 氧化物团簇进行了系统的理论研究, 在较优的理论水平上计算了其几何结构、稳定性和电子性质及其随团簇尺寸的变化性质.

2. 理论计算方法

通过选择不同的交换相关方程和相对论有效核势 (RECP) 对 Sc_2 二聚物进行的研究中^[14], 我们最终选择了在 BP86/CEP-121G 较优的理论水平上对 Sc_n ($n=2-10$) 团簇进行研究, 计算所得的结果与实验值符合得较好, 本文以文献 [14] 中优化后 Sc_n 团簇的稳定结构为基础, 在其各个不同群对称性的位置添加一个氧原子作为 Sc_nO ($n=1-9$) 氧化物团簇的初始优化结构, 对 O 原子采用全电子基组 6-311G**, Sc 原子采用 RECP 基组 CEP-121G, 交换相关方程选择 BP86 杂化泛函, 为了验证我们所选方法的准确性, 首先对 ScO 分子的基本性质参数进行了计算, 并与文献 [13] 中的实验值以及其他理论方法的计算结果进行比较, 结果如表 1 所示.

从表 1 可以看出, 对于 ScO 分子, 在 B3LYP/LAN12DZ 水平下计算得到的谐振频率为 1016.9cm^{-1} , 离解能为 6.705eV , 均与实验值和其他理论方法得到的结果相差很大. 而在 BP86/CEP-121G 水平下, 计算得到的 ScO 的键长为 1.691\AA 与其他理论方法和实验值很接近, 计算得到的谐振频率为 959.4cm^{-1} , 与实验值 956cm^{-1} 符合, 离解能为

7.206eV , 与实验值 ($7.01 \pm 0.12\text{eV}$) 也符合得很好. 最近 Song 等采用 DFT 研究了从 YO-CdO 4d 过渡金属氧化物的键长、离解能、电离势和电子亲和势, 采用了多种不同的交换相关方程对其进行了比较分析^[15]. 结果表明: 这些金属氧化物性质的计算结果与所选择的交换相关方程密切相关, 特别是离解能的影响较大; 并且对于过渡金属氧化物的二聚物性质, 采用纯密度泛函方程 (比如 BLYP, BPW91 和 BP86) 比杂化泛函方程 (比如 B3LYP, B3PW91 和 B3P86) 所计算的结果更接近于实验值. 基于以上的计算结果和理论方法的分析, 本文对 Sc_nO ($n=1-9$) 团簇的性质研究采用了基于 DFT 的 BP86/CEP-121G (O 原子采用 6-311G** 基组) 较优理论水平进行计算.

表 1 不同理论方法计算的 ScO 二聚物基本性质参数

方法	基态	键长/ \AA	频率/ cm^{-1}	离解能/eV
B3LYP/LAN12DZ	$^2\Sigma$	1.679	1016.9	6.705
BP86/CEP-121G	$^2\Sigma$	1.691	959.4	7.206
UCCSD(T)	$X^2\Sigma^+$	1.680	971	6.96
LDF	$X^2\Sigma^+$	1.666	994	9.09
CPF	$X^2\Sigma^+$	1.675	930	6.38
实验值	$^2\Sigma^+$	1.668	965	7.01 ± 0.12

3. 计算结果及分析

3.1. 平衡几何结构

采用 DFT, 在 BP86/CEP-121G (O 原子采用 6-311G** 基组) 的较优水平下, 优化计算得到 Sc_nO ($n=2-9$) 团簇的最低能量结构和亚稳态异构体结构, 如图 1 所示, 每个构型的下面列出了它们的对称性和亚稳态与基态结构的能量差. Sc_nO ($n=1-9$) 团簇的一些基本性质参数见表 2 所示.

表 2 Sc_nO ($n=1-9$) 团簇最低能量结构的几何构型、对称性、基态、Sc—O 键长 R 、平均结合能 E_b 、能隙 E_{gap} 和 O 原子的电荷等性质参数

n	构型	对称性	基态	$R(\text{Sc—O})/\text{\AA}$	E_b/eV	E_{gap}/eV	O 原子电荷/ e
1		$D_{\infty h}$	$^2\Sigma$	1.691	3.603	1.174	-0.415
2	2-1a	C_{2v}	3A_2	1.873	3.315	0.535	-0.570
3	3-1a	C_{3v}	$^2A'$	2.011	3.013	0.458	-0.695
4	4-1a	C_{3v}	$^1A'$	2.031	2.991	0.425	-0.681
5	5-1a	C_{4v}	2A	2.174	2.783	0.323	-0.048
6	6-1a	C_s	3A	2.109	2.820	0.389	-0.790
7	7-1a	C_{2v}	2B_1	2.122	2.785	0.330	-0.825
8	8-1a	C_1	1A	2.185	2.892	0.534	-0.795
9	9-1a	C_1	2A	2.203	2.854	0.462	-0.606

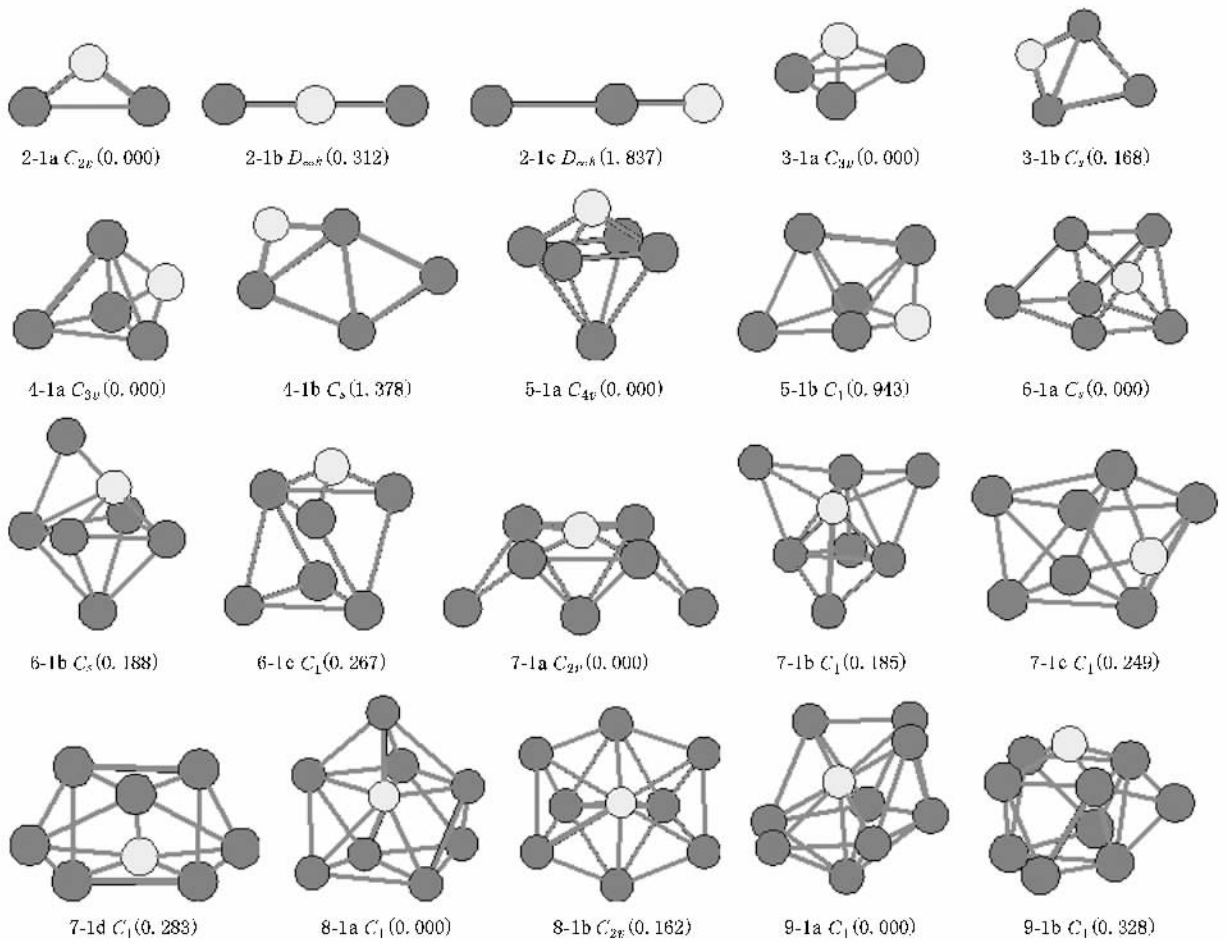


图1 $Sc_n O$ ($n=2-9$) 团簇的几何结构和对称性, 以及其亚稳态结构与基态结构间的能量差(括号内的值, 单位为 eV).

Sc_2O 团簇最稳定的结构是 C_{2v} 对称性的三角形构型(2-1a), $Sc-O$ 键长为 1.873\AA , $Sc-Sc$ 键长为 2.979\AA , $Sc-O-Sc$ 夹角为 105.4° , 电子态为三重态 3A_2 . 另外两个直线形的亚稳态结构 2-1b 和 2-1c 的能量分别比最低能量结构高 0.312eV 和 1.837eV . Sc_3O 的基态结构为三维立体结构(3-1a), 对称性为 C_{3v} , 三个 $Sc-O$ 键长为 2.011\AA , $Sc-Sc$ 键长为 2.898\AA , 为二重态 $2A'$. 平面结构的不规则菱形(3-1b)的能量比最稳定基态结构的能量要高 0.168eV . Sc_4O 的稳定结构为三菱双锥(4-1a), 为 C_{3v} 对称性, $Sc-O$ 键长为 2.031\AA , 态为单重态 $1A'$. 平面构型的亚稳态结构(4-1b)的能量比其约高 1.387eV . Sc_5O 的稳定结构为 C_{4v} 对称性的四棱双锥(5-1a), $Sc-O$ 键长为 2.174\AA , 双三棱锥结构(5-1b)比其能量高约 0.943eV . Sc_6O 的稳定构型是在 Sc_5O 的基础上加帽形成的具有 C_s 对称性的结构, 其他两个亚稳态结构的能量比基态的分别高 0.188 和 0.267eV . Sc_7O 的稳定结构为三棱双锥加两个帽(帽为 Sc 原子)构成的

C_{2v} 对称性的结构(7-1a), $Sc-O$ 键长为 2.122\AA , 计算还得到了另外三个亚稳态结构. Sc_8O 和 Sc_9O 优化得到了 C_1 对称性的结构, O 原子均位于过渡金属 Sc 原子的中间部位, 这是随着团簇原子个数的增加, O 原子与金属 Sc 原子的键合力显著增加的结果, 然而 $Sc_n O$ ($n=3-7$) 团簇中, O 原子似乎更易加帽在三角锥或四角锥的顶端. 另外, 从表 2 可以看出, 团簇中的 $Sc-O$ 键长随着其原子个数的增加而增加.

3.2. 能量和相对稳定性

$Sc_n O$ ($n=1-9$) 团簇的稳定性由平均结合能 (E_b)、能量的二阶差分 ($\Delta_2 E$) 来确定. 平均结合能定义为 $E_b(Sc_n O) = 1/(n+1) [E(Sc_n O) - nE(Sc) - E(O)]$, 如图 2 所示的 $Sc_n O$ ($n=1-9$) 团簇的平均结合能随团簇尺寸的变化情况. $Sc_n O$ ($n=1-5$) 团簇的结合能呈下降的趋势, 并且由于较强的键合使这些团簇的平均结合能较大, 而 $Sc_n O$ ($n=4-9$) 团簇

的结合能出现了在总体上升的趋势中奇偶交替变化的规律,即含有偶数个 Sc 原子的团簇比含有奇数个 Sc 原子的团簇具有相对较高的平均结合能。 Sc_nO 一氧化物团簇的平均结合能明显高于 Sc_{n+1} 团簇的平均结合能,单质 Sc_{n+1} ($n=1-9$) 团簇的平均结合能仅在 $0.79\text{ eV}-2.28\text{ eV}$ 范围内变化^[14],如图 2 所示,且单质团簇的平均结合能具有随着团簇尺寸的增加而单调增加的变化趋势;因而 O 原子的掺入增加了团簇的稳定性,改变了单质团簇稳定性随团簇尺寸增加的变化趋势。

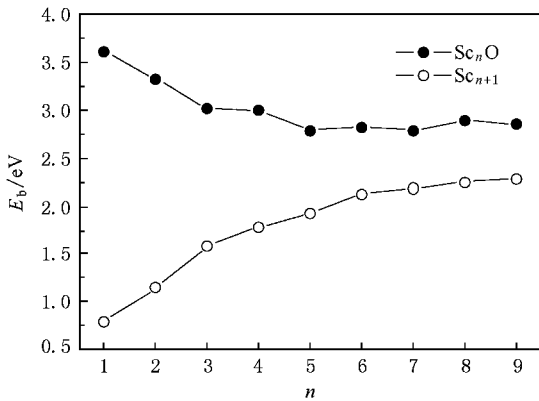


图 2 Sc_nO ($n=1-9$) 团簇的平均结合能 E_b 随团簇尺寸的变化

团簇的稳定性可以进一步由能量的二阶差分较明显地辨别出来。 Sc_nO 团簇的能量二阶差分定义为 $\Delta_2 E(Sc_nO) = [E(Sc_{n+1}O) + E(Sc_{n-1}O) - 2E(Sc_nO)]$,如图 3 所示。能量的二阶差分十分明显地显示了 Sc_nO 团簇相对稳定性,即含有偶数个 Sc 原子的氧化物团簇比含有奇数个 Sc 原子的氧化物团簇更加稳定。而在 Sc_n 团簇中,不存在奇偶振荡效应。因而, O 原子的掺入使团簇的稳定性呈现出截然不同的变化规律。

为了进一步理解 Sc_n 团簇与 O 原子之间的相互作用与其稳定性,对 Sc_nO ($n=1-9$) 一氧化物团簇的 Mulliken 原子电荷进行了计算与分析,如表 2 所示。O 原子的 Mulliken 电荷均为负,说明电荷是从金属团簇迁移至 O 原子,氧原子得到电子而呈负电性。Sc 的价电子排布为 $3d^1 4s^2$, O 原子的价电子排布为 $2s^2 2p^4$, O 原子具有较强的负电性,极容易得到两个电子形成具有 8 个电子的 O^{2-} 离子,形成闭壳层的电子组态,因而具有偶数个 Sc 原子的团簇给 O 原子提供两个价电子,其价电子排布变成闭壳层,它们之间更易结合,而有奇数个 Sc 原子的团簇提供给 O 原子两个价电子后,其价电子排布为开壳层,具有较

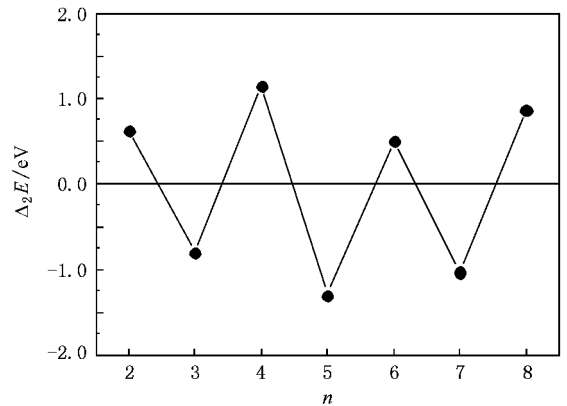


图 3 Sc_nO ($n=1-9$) 团簇的二阶能量差分 ($\Delta_2 E$) 随团簇尺寸的变化

低的稳定性,因而含有偶数个金属原子的氧化物团簇中, O 原子与金属原子之间的键合力较大。O 原子与 Sc_n 团簇之间的结合力对团簇的稳定性具有十分重要的贡献,从而具有偶数个金属原子的一氧化物团簇具有更高的稳定性。

3.3. 电子性质

本文采用 DFT 计算了最稳定结构 Sc_nO ($n=1-9$) 团簇的电子性质,包括最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)能级间的能隙(E_{gap}),垂直电离势(VIP),电子亲和势(EA)和化学硬度(η)随尺寸的变化规律。

HOMO 和 LUMO 间的能级可以反映团簇得失电子能力的强弱,而 HOMO 和 LUMO 能级间的能隙(E_{gap})是表征小团簇的电子结构和稳定性的重要参数, E_{gap} 的大小反应了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力,在一定程度上代表分子参与化学反应的能力,较高的能隙意味着需要较高的能量改变团簇的电子结构,因而团簇将有较高的稳定性或较低的化学活性。图 4 为 Sc_nO ($n=1-9$) 团簇的能隙随团簇尺寸的变化趋势,二者之间没有明显的变化规律,从 Sc_nO ($n=1-5$) 团簇的能隙逐渐减小,其中 Sc_2O 二聚物具有较高的稳定性,而随着尺寸的增加,对于含有偶数个 Sc 原子的氧化物团簇,比如 Sc_6O 和 Sc_8O 具有较高的能隙,比其周围的其他团簇具有更高的稳定性。与以前对 Sc_n 团簇的研究相比^[14],除了 Sc_n 中几个稳定性高的幻数团簇外(Sc_4 和 Sc_7), O 掺杂使大部分 Sc_nO 团簇的能隙升高,化学反应活性降低,从而使其稳定性增加。

电离势是反应团簇的电子结构和尺寸之间依赖

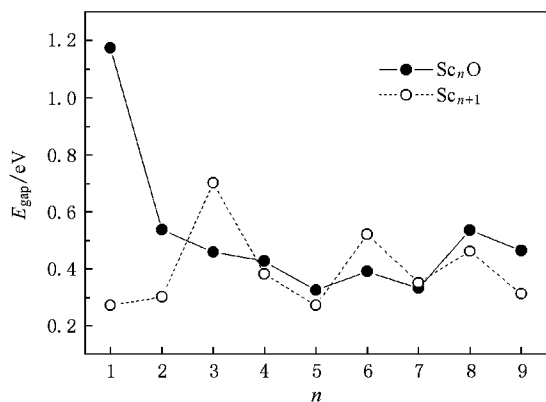


图4 Sc_nO 和 $Sc_{n+1}O$ ($n=1-9$) 团簇的 HOMO 和 LUMO 间的能隙 (E_{gap}) 随团簇尺寸的变化

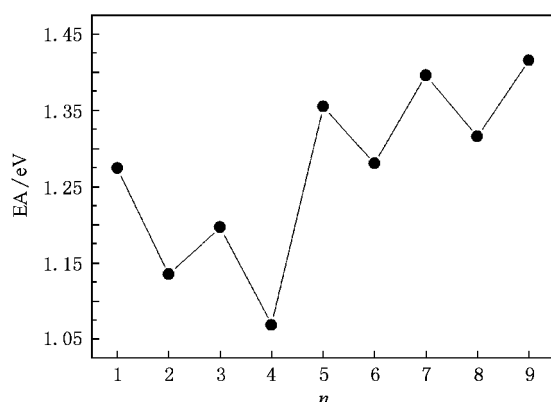


图6 Sc_nO ($n=1-9$) 团簇的电子亲和势 (EA) 随团簇尺寸的变化趋势

关系的重要特征. 图5比较了在 BP86/CEP-121G 水平下计算得到的垂直电离势和实验值^[11]的对比结果, 可以看出我们的理论计算结果与实验值符合地较好. Sc_nO ($n=1-9$) 团簇的垂直电离势直到 Sc_7O 都呈下降的趋势, ScO 二聚物的电离势较大, 另外, Sc_8O 团簇也具有较大的 VIP, 并且理论计算结果比实验值约高 0.19eV.

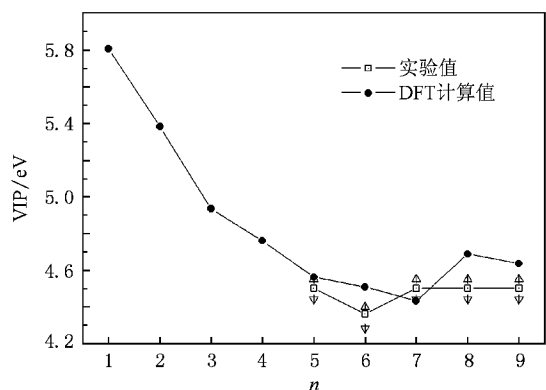


图5 Sc_nO ($n=1-9$) 团簇的垂直电离势 (VIP) 计算值随团簇尺寸的变化及与实验值的比较

Sc_nO ($n=1-9$) 团簇的电子亲和势如图6所示, Sc_nO 团簇的电子亲和势呈现交替上升的变化趋势, 即对于 Sc_nO 含有奇数个 Sc 原子的团簇具有较高的电子亲和势, 而与其邻近的含有偶数个 Sc 原子的氧化物团簇具有较低的 EA 值. Sc_nO 团簇的 EA 值没有相关的实验数据可以参考.

电子性质中的化学硬度可以用来表征分子或团簇的稳定性, Pearson 等提出了基于 DFT 的最大硬度规律 (maximum hardness principle, MHP) 来表征分子的化学反应活性^[16], MHP 证明处于平衡稳定的分子

体系表现出具有最大的化学硬度, Parr 和 Chattaraj 结合热力学和波动损耗理论对其给出了严格的证明, 即使分子的结构发生扭曲或变形, 只要在化学势和外部势场保持不变的情况下, MHP 是表征其稳定性的有效方法, 但是很多研究表明即使在化学反应过程中化学势和外部势场发生变化, MHP 仍然是有效的^[17,18]; 又如我们用 MHP 对 Au_n ($n=2-14$) 的稳定性进行了表征等^[19]. 根据有限差分近似和 Koopmans 理论^[20], 将化学硬度 (chemical hardness, η) 定义为 $\eta = (VIP - EA)/2$. 仅由 Sc_nO ($n=1-9$) 团簇的电离势和电子亲和势还不能明显地看出团簇的稳定性与其电子结构性质之间的关系. 然而, 如图7所示, 从团簇的化学硬度可以较明显地看出, 随着团簇尺寸的增加, η 表现出明显的奇偶振荡性. 根据 MHP, 说明除了 ScO 二聚物具有较高的化学硬度外, 对于其他的 Sc_nO ($n=2-9$) 一氧化物团簇, 其中含有偶数个过渡金属 Sc 原子的团簇比其周围邻近的含有奇数个 Sc 原子的团簇更易稳定存在.

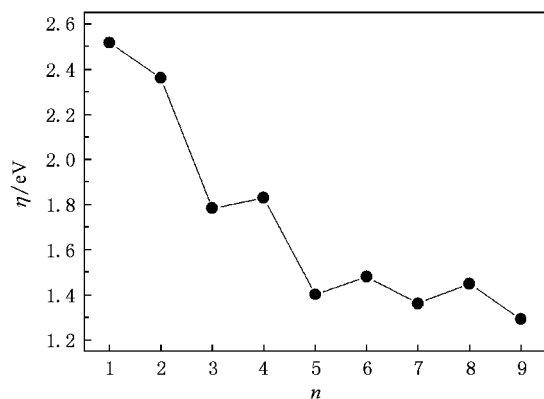


图7 Sc_nO ($n=1-9$) 团簇的化学硬度 (η) 随团簇尺寸的变化

4. 结 论

采用 DFT 通过选择不同的交换-相关方程和相对论有效核势基组对 ScO 二聚物性质进行计算,并和其他理论计算值和实验值比较,得出采用 BP86/CEP-121Q O 原子采用 6-311G** 全电子基组)方法对 ScO 二聚物的基本性质参数的计算分析,其基态、键长、谐振频率和离解能与实验值符合地很好,为较准确地研究团簇的几何结构、相对稳定性和电子性质提供了一定的可信度.因而选择在 BP86/CEP-121Q O 原子用 6-311G** 基组)较优的理论水平对 Sc_nO ($n = 1-9$)一氧化物团簇的性质进行计算,计算得出了 Sc_nO 团簇的几何结构、能量、相对稳定性和电子性质等数据,并与实验值进行了比较,理论

计算值与实验值符合地很好.本文通过对 Sc_nO ($n = 1-9$)团簇的性质随团簇尺寸的变化分析表明: ScO 二聚物的稳定性很高,O 原子的掺入增强了单质 Sc_n 团簇的稳定性,并改变了其稳定性及电子结构性质随团簇尺寸变化的规律.O 原子具有很高的电负性,极容易得到 2 个电子形成闭壳层电子组态,O 原子与 Sc 团簇之间的结合力对团簇的稳定性起着重要的作用. Sc_nO ($n = 1-9$)团簇的能量二阶差分、电子亲和势和化学硬度等性质随着团簇尺寸的增加,均出现了奇偶振荡交替变化的趋势,从而表明含有偶数个 Sc 原子的氧化物团簇(即总原子个数为奇数的团簇)比其周围邻近的含有奇数个 Sc 原子的氧化物团簇(即总原子个数为偶数的团簇)具有相对较高的稳定性.

[1] Bergmann T, Limberger H, Martin T P 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 1767
 [2] Martin T P, Bergmann T 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 6664
 [3] Chen G, Liu Z F, Gong X G 2003 *Phys. Rev. B* **67** 205415
 [4] Bravo-Pérez G, Garzón I 2002 *J. Mol. Stru. (Theochem)* **619** 79
 [5] Majumder C, Kulshreshtha S K 2006 *Phys. Rev. B* **73** 155427
 [6] Schmidt M, Cahuzac P, Bréchnignac C, Cheng H P 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 10956
 [7] Grönbeck H, Roßen A, Andreoni W 1997 *Z. Phys. D* **40** 206
 [8] Yang P, Ge J H, Jiang Z Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 1014
 [9] Lu Z H, Cao J X 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3336
 [10] Ge G X, Luo Y H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4851 (in Chinese)
 [葛桂贤、罗有华 2008 物理学报 **57** 4851]
 [11] Yang S, Knickelbein M B 1994 *Z. Phys. D* **31** 199
 [12] Gonzales J M, King R A, Schaefer H F 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 567

[13] Harrison J F 2000 *Chem. Rev.* **100** 679
 [14] Li X B, Luo J S, Guo Y D, Wu W D, Wang H Y, Tang Y J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4857 (in Chinese) [李喜波、罗江山、郭云东、吴卫东、王红艳、唐永建 2008 物理学报 **57** 4857]
 [15] Song P, Guan W, Yao C, Su Z M, Wu Z J, Feng J D, Yan L K 2007 *Theor. Chem. Acc.* **117** 407
 [16] Pearson R G 1997 *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids* (Weinheim: Wiley-VCH).
 [17] Fernández E M, Soler J M, Garzón I L, Balbús L C 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165403
 [18] David V 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
 [19] Li X B, Wang H Y, Yang X D, Zhu Z H, Tang Y J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 084505
 [20] Parr R G, Yang W 1989 *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (New York: Oxford University Press)

Density functional theory study of the geometry , stability and electronic properties of Sc_nO ($n = 1—9$) clusters^{*}

Li Xi-Bo¹⁾ Wang Hong-Yan²⁾ Luo Jiang-Shan¹⁾ Wu Wei-Dong¹⁾ Tang Yong-Jian^{1)†}

1) (*Research Center of Laser Fusion , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China*)

2) (*College of Science , Southwest Jiaotong University , Chengdu 610031 , China*)

(Received 13 October 2008 ; revised manuscript received 16 November 2008)

Abstract

The geometric structures , relative stability , electronic structure and their size dependence of scandium monoxide (Sc_nO , $n = 1—9$) clusters are investigated by using density functional theory (DFT) at the BP86/CEP-121G level (the O atom treated with 6-311G** basis sets). With the cluster size increasing , the geometries of the lowest energy clusters show that the oxygen atom situated on the surface turn to be embed in the interior. The doped O atom enhances the stability , increases the energy gap between the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital and changes the trends of stability and electronic properties with the cluster size increasing. Results on even-odd oscillation in cluster stability and electronic properties predicted that the oxide clusters with even number of Sc atoms are more stable than the neighboring clusters with odd number of Sc atoms. The calculated vertical ionization energy values agreed especially well with the experimental values. The trend of electron affinities shows an obvious oscillatory increasing behavior as the cluster size increasing. The stability and electronic structure of Sc_nO clusters are also characterized by the maximum hardness principle of chemical reactivity.

Keywords : Sc_nO clusters , geometric structure , electronic properties , density functional theory

PACC : 3640B , 3640C , 7115M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10804101) , the Foundation of Key Laboratory of National Defense Science and Technology of Plasma Physics , China (Grant No. 9140C6805020806) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB815102).

[†] Corresponding author. E-mail : leexeebo@yahoo.com.cn