

$W_n Ni_m$ ($n + m \leq 7$; $m = 1, 2$) 团簇电子结构与 光谱性质的理论研究*

张秀荣^{1)†} 高从花²⁾ 吴礼清²⁾ 唐会帅²⁾

1)(江苏科技大学高等教育研究所, 镇江 212003)

2)(江苏科技大学材料科学与工程学院, 镇江 212003)

(2009 年 9 月 18 日收到; 2009 年 11 月 2 日收到修改稿)

采用密度泛函理论(DFT)中的 B3PW91 方法在 LANL2DZ 基组水平上对 $W_n Ni_m$ ($n + m \leq 7$; $m = 1, 2$) 团簇的各种可能构型进行了几何结构优化, 得出了它们的基态构型, 并对其 NBO、振动频率、光谱和极化率进行了理论研究. 研究表明: W, Ni 原子内部杂化现象较强, 而在 W-Ni 原子之间杂化较弱; 在 W 和 Ni 相互作用形成合金团簇的过程中, 发生原子间的电荷转移, 使得合金团簇中大多数 Ni 原子带正电荷 W 原子带负电荷; 从光学上分析显示, $W_6 Ni$ 团簇的 IR 和 Raman 谱中的振动峰最多, $W_5 Ni_2$ 的 IR 和 Raman 谱中的振动峰最强, $W_2 Ni$ 的 IR 谱中只有一个较强峰值; $W_n Ni_m$ ($n + m \leq 7$; $m = 1, 2$) 团簇中原子间的成键相互作用随 W 成分的增加而增强.

关键词: $W_n Ni_m$ ($n + m \leq 7$, $m = 1, 2$) 团簇, 电子结构, 光谱性质, 密度泛函理论

PACC: 3640, 3640C, 7115M

1. 引 言

团簇研究已经成为当今科学发展的重要前沿领域, 合金团簇由于其组成、结构和性质的丰富多样性极大地扩展了单质团簇的性质, 近年来引起了众多科技工作者的重视^[1-14]. 在实验方面, Thomas 等人^[10]分析了 Cu-Al 合金团簇的质量丰度谱, 他们发现 $n = 6, 13, 19$ 和 23 是团簇的幻数; Pramann 等人^[11]通过阴离子光电探测器观测了 $Co_{n-2} V_2$ 合金团簇的光电谱, 峰形分析发现具有似是而非的二十面体结构的 $Co_{12} V_2$ 团簇具有相当高的稳定性. 理论上, Feng 等人^[6]对 Cu/Ni 合金团簇的结构、稳定性和磁矩进行了分析; 张秀荣等人^[12]对 Pt/Ni 团簇的结构、性质等进行了研究; 唐国艳等人^[14]对 AlW_n ($n = 1-9$) 团簇的结构和稳定性进行了研究.

W-Ni 合金材料不仅具有很高的硬度、较好的耐磨、耐蚀性能, 而且还具有抗高温氧化, 易脱模, 不粘着等性能, 因此, 它在工业上可广泛用于铸造模具、热锻模具、轴承、注塑用螺杆等的表面强化, 还

可在许多医疗器件上作为钛的代用品植入人体^[15]. 然而, 到目前为止在理论和实验上, 对 W-Ni 合金团簇的结构与性能的研究还未见相关报道. 最近本课题组对 $W_n Ni_m$ ($n + m \leq 7$) 团簇的结构、平均结合能、能隙、热力学性质、核独立化学位移以及磁性等方面进行了理论研究, 得出了有价值的结论^[16], 本文将在此基础上对 $W_n Ni_m$ ($n + m \leq 7$; $m = 1, 2$) 团簇的自然键轨道 (natural bond orbital, NBO), 振动频率, 光谱和极化率等性质进行研究, 以为实验上制备 W/Ni 纳米合金材料提供理论参考依据.

2. 计算方法

采用密度泛函(DFT)理论中的 B3PW91 方法, 在赝势基组 LANL2DZ 水平上对 $W_n Ni_m$ ($n + m \leq 7$; $m = 1, 2$) 团簇进行了结构优化和频率计算. 为了寻找到 $W_n Ni_m$ ($n + m \leq 7$; $m = 1, 2$) 团簇最低能量结构, 考虑了大量可能初始构型, 构造初始构型采用两种方式, 一是直接猜测初始构型, 二是先用 B3PW91 方法优化得到 W 一元团簇稳定构型, 然后

* 江苏省普通高校研究生科研创新计划(批准号: CX09S_002Z)资助的课题.

† E-mail: zh4403701@126.com

在一元团簇稳定结构的基础上在不同的位置以戴帽, 置换和填充三种方式构造初始构型. 结构优化梯度力阈值是 0.00045 a. u. , 积分采用 $(75, 302)$ 网格, 对所有优化好的构型都做了频率分析, 没有虚频, 说明得到的优化构型都是势能面上的局域最小点, 而不会是过渡态或高阶鞍点. 所有计算都采用 Gaussian03 程序完成. 本课题组已经用 B3LYP 方法和该基组对过渡金属 W_n 团簇及其吸附体系进行了系统的研究^[17-19], 其结果与实验符合得很好^[20-22]. 为了进一步验证本文所用方法对该体系的有效性, 用本文方法分别对二聚物 W_2 和 Ni_2 进行了计算, 所得 W—W 和 Ni—Ni 的键长分别为 0.203 nm 和 0.237 nm , 与在 B3LYP/LANL2DZ 水平上计算的键长 (分别为 0.205 nm 和 0.230 nm) 基本一致; 对 WNi 团簇, 所得 W—Ni 的键长 0.245 nm 和多重度 7 与用混合基组 (W 原子用 LANL2DZ, Ni 原子用 6-311 + G) 计算的键长 0.245 nm 和多重度 7 符合得很好, 说明本文选用的方法和基组对该体系是合适的.

3. 结果与讨论

3.1. 几何结构

首先设计了 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇的多种可能几何结构, 进行了几何参数全优化. 在

计算的所有结果中, 把没有虚频的结构定为稳定结构, 把能量最低且没有虚频的结构定为基态稳定结构 (简称基态结构). 图 1 列出了 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇基态结构, 其中, 颜色较浅的小球表示钨原子, 颜色较深的小球表示镍原子. 同时, 为了与纯团簇比较, 在图 1 中也列出了 W_n ($n \leq 7$) 团簇的基态结构, 除 W_6 外, 其余与前人计算结果符合的很好^[18-19, 23]. 林秋宝等人^[23] 用 GGA 方法得到的 W_6 团簇的基态为八面体结构, 而我们的计算结果是孪生三角双锥结构, 算出的八面体结构比基态的能量高 0.021 eV , 与本课题组用 B3LYP/LANL2DZ 方法计算的结果一致. 进一步说明了我们的计算结果是可靠的.

从图 1 可看出, W_nNi ($n \leq 6$) 和 W_nNi_2 ($n=1, 2, 4$) 团簇的基态结构都是在 Ni 原子取代同原子数的纯 W 团簇中的 W 原子得到; W_nNi_2 ($n=3, 5$) 团簇的基态结构与纯团簇相比, 发生了明显的变化, W_3Ni_2 团簇的基态结构为四棱锥结构, 而 W_5 团簇为三角双锥结构, W_5Ni_2 团簇的基态结构为五角双锥结构, 而 W_7 团簇的为四角双锥戴帽结构. W 原子趋向于形成 W—W, 也就是说, W—W 键比 W—Ni 键占优势.

3.2. NBO 分析

为了理解 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇的

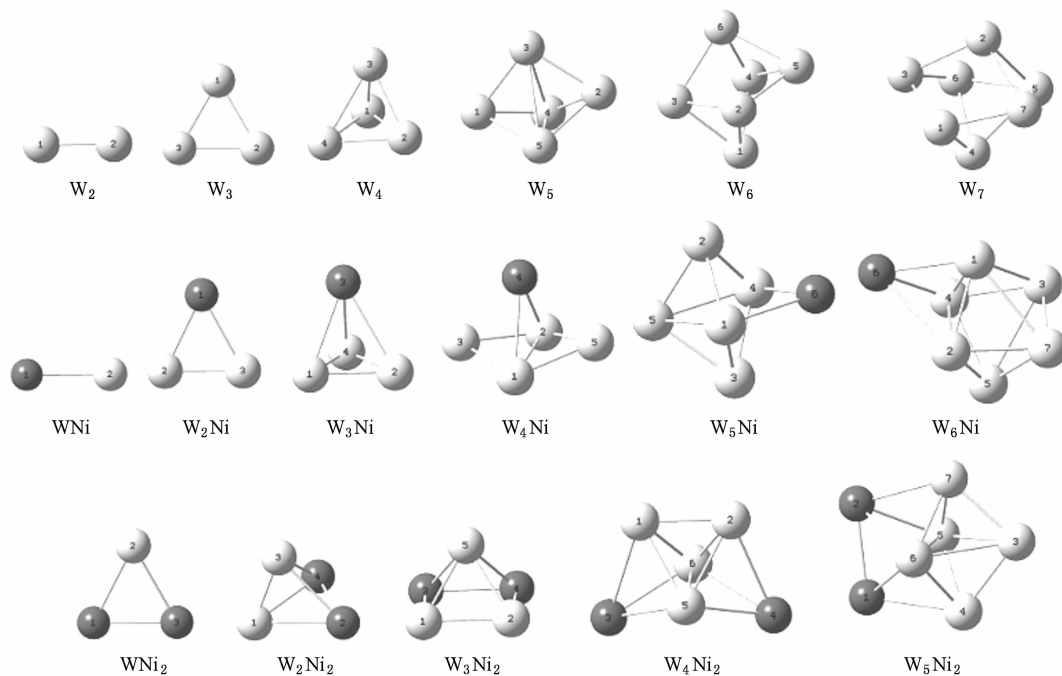


图 1 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇的基态结构

成键性质,用 NBO 方法分析 B3PW91/LANL2DZ 优化后 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇基态结构的电荷布居特性和部分成键性质. 根据 Pauli 不相容原理和能量最低原理,处于基态时原子中电子按照 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d 等次序填充,得出原子基态的电子组态.

表 1 列出了团簇 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 基态构型的各轨道上的 NBO 电荷分布. 自由 W 原子的最外层电子排布为 $5s^25p^65d^46s^2$, 自由 Ni 原子最外层电子排布为 $3s^23p^64s^23d^8$. 对于 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇,从表 1 可以看到, Ni 原子的 4s 轨道的 NBO 电荷分布在 0.37 和 1.18 之间, W 原子的 6s 轨道的 NBO 电荷分布在 0.92 和 1.33 之间, W 原子 NBO 电荷分布主要集中在 5d 轨道, 5d 轨道的 NBO 电荷在 4.75 和 5.00 之间, Ni 原子的电荷分布主要集中在 3d 轨道, 3d 轨道的 NBO 电荷在 8.79 和 9.25 之间, 4p 轨道只有少量 NBO 电荷(在 0.01 和 0.04 之间), 6p 轨道的 NBO 电荷在 0.02 和 0.10 之间, 说明 Ni 原子的 4s 轨道和 W 原子的 6s 轨道失去了电荷, Ni 原子的 3d, 4p 轨道和 W 原子的 5d, 6p 等轨道得到了电荷. 又由于 Ni 原子的 3d, 4p 等轨道得到的电荷数微小于 4s 轨道失去的电荷数(W_3Ni 和 W_6Ni 除外), W 原子的 5d, 6p 等轨道得到的电荷数微大于 6s 轨道失去的电荷数, 说明 Ni 原子也向 W 原子转移了少部分电荷, 这是因为 W 原子的电负性(2.36)大于 Ni 原子电负性(1.91), 因而 W 原子是电荷的受体. 以上分析也说明了电荷转移即 s, p, d 轨道杂化在 W, Ni 原子内部较强, 而在 W-Ni 原子之间较弱.

从表 1 可以看出, W_nNi ($n \leq 6$) 团簇中的 Ni 原子的 3d 轨道的 NBO 电荷随 n 增加而出现奇偶振荡, 4p 轨道只有少量 NBO 电荷(在 0.01 和 0.04 之间), 说明 Ni 原子内部发生的 spd 杂化随团簇尺寸的增大而表现奇偶振荡现象; W_nNi_2 ($n \leq 5$) 团簇中的 Ni 原子的 3d 轨道的电荷随 n 增加而增大, 4p 轨道只有少量 NBO 电荷(在 0.01 和 0.04 之间), 说明 W, Ni 原子之间发生的 spd 杂化随团簇尺寸的增大而加剧.

同时, 表 1 也给出了由自然键轨道方法得到的 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇基态结构中各原子上的自然电荷分布. 由表 1 数据可以看出: 第一, W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇中, W 原子的自然

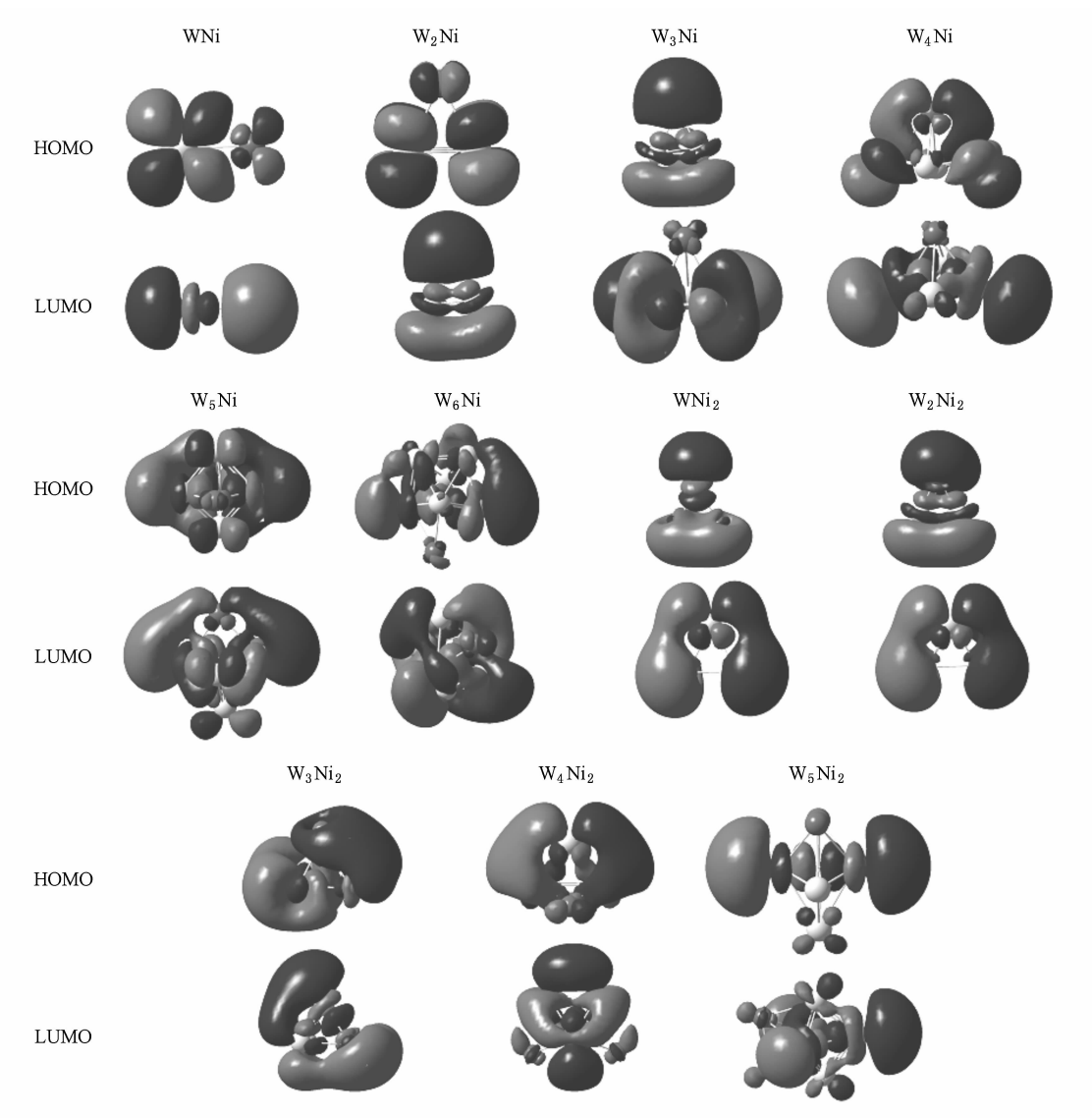
电荷在 -0.250 — $+0.187e$ 之间, Ni 原子的自然电荷在 -0.029 — $+0.380e$ 之间, W 原子的自然电荷调节范围仅比 Ni 原子大 $0.028e$, 说明 W 原子的电荷调节能力比 Ni 原子稍微大一点; 第二, 在 W 和 Ni 相互作用形成合金团簇的过程中, 发生原子间的电荷转移, 这种电荷转移的作用使得团簇中大多数 Ni 原子呈正电性, 大多数 W 原子显负电性, 部分 W 原子从 Ni 原子得到电子, 这部分 W 原子在形成合金材料时应起主要作用, Ni 原子起电荷库的作用.

分子的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的成键方式与形状直接反映了化学键结构的特点, 通过对 HOMO 和 LUMO 的分析, 可以得到分子的几何构型的稳定性信息. 图 2 给出了 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇基态结构的 HOMO 和 LUMO 分子轨道图. 从图 2 可看出, WNi 的 HOMO 轨道中 W—Ni 键是 π 反键轨道, LUMO 轨道中 W—Ni 形成 σ 成键轨道. W_2Ni 的 HOMO 中 W—W, W—Ni 键形成 π 反键轨道; LUMO 中 W—W 形成离域的 π 成键轨道, W—Ni 是 σ 成键轨道. W_3Ni 的 HOMO 中 W—W 形成离域的大 π 成键轨道, W—Ni 是 σ 成键轨道; LUMO 中主要是 σ 成键轨道. W_4Ni 的 HOMO 中 1—2 W 是离域 π 成键轨道, 其余 W 原子间是 σ 成键轨道, W—Ni 是 σ 反键轨道. W_5Ni 的 HOMO 中 2, 3 和 5 W 形成离域的大 π 成键轨道, 1—5 W, 4—5 W 是 σ 成键轨道, W—Ni 间的电子云分布很少, 所以 HOMO 对 W—Ni 成键没有贡献; LUMO 中主要是 σ 成键轨道. W_6Ni 的 HOMO 和 LUMO 对 W—Ni 的成键也没有贡献.

对于 W_nNi_2 ($n \leq 5$) 团簇, WNi_2 的 HOMO 中 W—W 是离域 π 成键轨道, W—Ni 是 σ 成键轨道; LUMO 中 W—W 是离域 π 成键轨道, W—Ni 是 σ 反键轨道. W_2Ni_2 的 HOMO 和 LUMO 主要可分为三部分: W—W 的离域 π 成键轨道, Ni—Ni 的离域 π 成键轨道, W—Ni 的 σ 成键轨道, 从自然键轨道分析也可以看出 W, Ni 原子主要发生了 spd 杂化. W_3Ni_2 的 HOMO 中主要是 σ 反键轨道, LUMO 中 W—W 的离域大 π 成键轨道, W—Ni 的 σ 成键轨道. W_4Ni_2 的 HOMO 和 LUMO 中主要是 W—W 间的离域 π 成键轨道. W_5Ni_2 的 HOMO 和 LUMO 中主要是 W—W 间的 σ 成键轨道, W—Ni 间的电子云分布很少, 所以 HOMO 和 LUMO 对 W—Ni 成键没有贡献.

表 1 $W_n Ni_m (n+m \leq 7; m=1, 2)$ 团簇基态构型的自然电子组态和电荷

团簇	原子	自然电子组态	电荷/e
W ₁ Ni	Ni1	[core]4S(1.10)3d(8.85)4p(0.02)	0.033
	W2	[core]6S(1.17)5d(4.84)6p(0.02)	-0.033
W ₂ Ni	Ni1	[core]4S(0.66)3d(9.25)4p(0.02)	0.072
	W2, W3	[core]6S(1.24)5d(4.77)6p(0.04)7S(0.01)6d(0.01)	-0.036
W ₃ Ni	W1, W4	[core]6S(1.19)5d(4.76)6p(0.07)7S(0.01)6d(0.01)	-0.009
	W2	[core]6S(1.16)5d(4.75)6p(0.07)7S(0.01)6d(0.01)	0.036
	Ni3	[core]4S(1.18)3d(8.79)4p(0.04)	-0.018
W ₄ Ni	W1, W2	[core]6S(1.17)5d(4.82)6p(0.05)7S(0.01)6d(0.01)	-0.027
	W3, W5	[core]6S(1.27)5d(4.87)6p(0.04)6d(0.02)	-0.163
	Ni4	[core]4S(0.37)3d(9.21)4p(0.03)	0.380
W ₅ Ni	W1, W4	[core]6S(1.10)5d(4.95)6p(0.07)7S(0.01)6d(0.01)	-0.109
	W2	[core]6S(1.09)5d(4.93)6p(0.04)6d(0.03)	-0.053
	W3	[core]6S(1.09)5d(4.92)6p(0.04)6d(0.03)	-0.051
	W5	[core]6S(0.92)5d(4.84)6p(0.07)6d(0.02)	0.187
	Ni6	[core]4S(0.66)3d(9.18)4p(0.02)	0.135
W ₆ Ni	W1	[core]6S(0.96)5d(4.96)6p(0.07)6d(0.02)	0.025
	W2	[core]6S(1.04)5d(4.97)6p(0.05)6d(0.02)	-0.063
	W3	[core]6S(1.00)5d(5.00)6p(0.04)6d(0.02)	-0.032
	W4	[core]6S(1.03)5d(4.93)6p(0.05)6d(0.02)	-0.007
	W5	[core]6S(0.96)5d(4.98)6p(0.04)6d(0.02)	0.019
	Ni6	[core]4S(0.78)3d(9.24)4p(0.01)	-0.029
	W7	[core]6S(0.99)5d(4.88)6p(0.06)6d(0.02)	0.087
W ₁ Ni ₂	Ni1, Ni3	[core]4S(1.02)3d(8.85)4p(0.04)5S(0.01)	0.081
	W2	[core]6S(1.21)5d(4.88)6p(0.06)7S(0.01)	-0.162
W ₂ Ni ₂	W1	[core]6S(1.30)5d(4.79)6p(0.07)7S(0.01)6d(0.01)	-0.157
	Ni2, Ni4	[core]4S(0.87)3d(8.91)4p(0.04)	0.165
	W3	[core]6S(1.33)5d(4.77)6p(0.07)7S(0.01)6d(0.01)	-0.173
W ₃ Ni ₂	W1, W2	[core]6S(1.31)5d(4.83)6p(0.04)7S(0.01)6d(0.02)	-0.182
	Ni3, Ni4	[core]4S(0.79)3d(8.98)4p(0.04)	0.188
	W5	[core]6S(1.03)5d(4.91)6p(0.08)6d(0.01)	-0.012
W ₄ Ni ₂	W1, W2	[core]6S(1.21)5d(4.77)6p(0.05)6d(0.02)	-0.032
	Ni3, Ni4	[core]4S(0.95)3d(9.01)4p(0.01)	0.019
	W5, W6	[core]6S(1.07)5d(4.82)6p(0.10)7S(0.01)6d(0.02)	0.013
W ₅ Ni ₂	Ni1, Ni2	[core]4S(0.70)3d(9.09)4p(0.03)	0.179
	W3	[core]6S(1.07)5d(4.90)6p(0.03)6d(0.02)	0.002
	W4, W7	[core]6S(1.02)5d(4.88)6p(0.05)6d(0.02)	0.070
	W5, W6	[core]6S(1.24)5d(4.93)6p(0.08)7S(0.01)6d(0.02)	-0.250

图2 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇基态结构的 HOMO, LUMO 图表2 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇基态结构的频率

团簇	点群	频率
WNi	$C_{\infty v}$	212 (a_1)
W_2Ni	C_{2v}	107 (b_2), 258 (a_1), 327 (a_1)
W_3Ni	C_s	68, 69, 184 (a'), 212, 213, 337 (a')
W_4Ni	C_{2v}	70, 71, 112 (b_1), 150 (a_2), 163 (a_1), 209 (a_1), 217, 222, 270 (a_1)
W_5Ni	C_s	13 (a''), 63 (a'), 92 (a'), 149 (a''), 155 (a'), 160 (a''), 178 (a'), 192 (a'), 211 (a''), 218 (a'), 260 (a'), 293 (a')
W_6Ni	C_1	57 (a), 78 (a), 97 (a), 98 (a), 111 (a), 127 (a), 134 (a), 141 (a), 153 (a), 161 (a), 201 (a), 226 (a), 235 (a), 263 (a), 287 (a)
WNi_2	C_{2v}	126 (b_2), 137 (a_1), 243 (a_1)
W_2Ni_2	C_s	43 (a''), 131, 133 (a'), 189, 225 (a'), 365 (a')
W_3Ni_2	C_s	44 (a''), 94 (a''), 112 (a'), 169 (a'), 173 (a''), 191 (a'), 207, 213, 317 (a')
W_4Ni_2	C_{2v}	45 (a_1), 65, 88 (b_2), 97, 115 (b_2), 122 (b_2), 142, 146, 185 (a_1), 188 (b_2), 243 (a_1), 324 (a_1)
W_5Ni_2	C_2	57, 64, 96 (a), 98 (b), 103 (a), 131 (b), 147, 149, 161 (a), 167 (b), 186 (a), 196 (b), 226 (a), 269 (b), 288 (a)

3.3. 振动频率及光谱分析

对于 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 体系, 计算了其全部振动频率. 表 2 列出了 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇基态构型的振动频率, 在括号中标明了对应的振动模式, 未表明振动模式的就是无法判断. 频率是判断稳定点的本质, 可以看出, 所有的振动频率的波数都为正值, 表明各结构均为势能面上的稳定点, 而不会是过渡态或高阶鞍点. 振动模式是判断其活性的依据, 红外活性或者拉曼活性决定了是否可以在实验上观测到它们. 这样我们计算得到的振动频率, 都可以为今后的光谱实验提供理论依据. 对称性为 C_{∞} 具有 a_1 振动模式的表现既有红外活性又有拉曼活性; 对称性为 C_{2v} 具有 a_1, a_2 和 b_2 振动模式的都表现为既有红外活性又有拉曼活性; 对称性为 C_1 具有 a 振动模式的表现既有红外活性又有拉曼活性; 对称性为 C_s 具有 a' , a'' 振动模式的表现既有红外活性又有拉曼活性; 对称性为 C_2 具有 a, b 振动模式的表现既有红外活性又有拉曼活性. 同时, 也给出了 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇基态结构的 IR 和 Raman 光谱图 (如图 3 所示). 然后, 通过 GaussView 比较各团簇峰值所对应频率的振动方式.

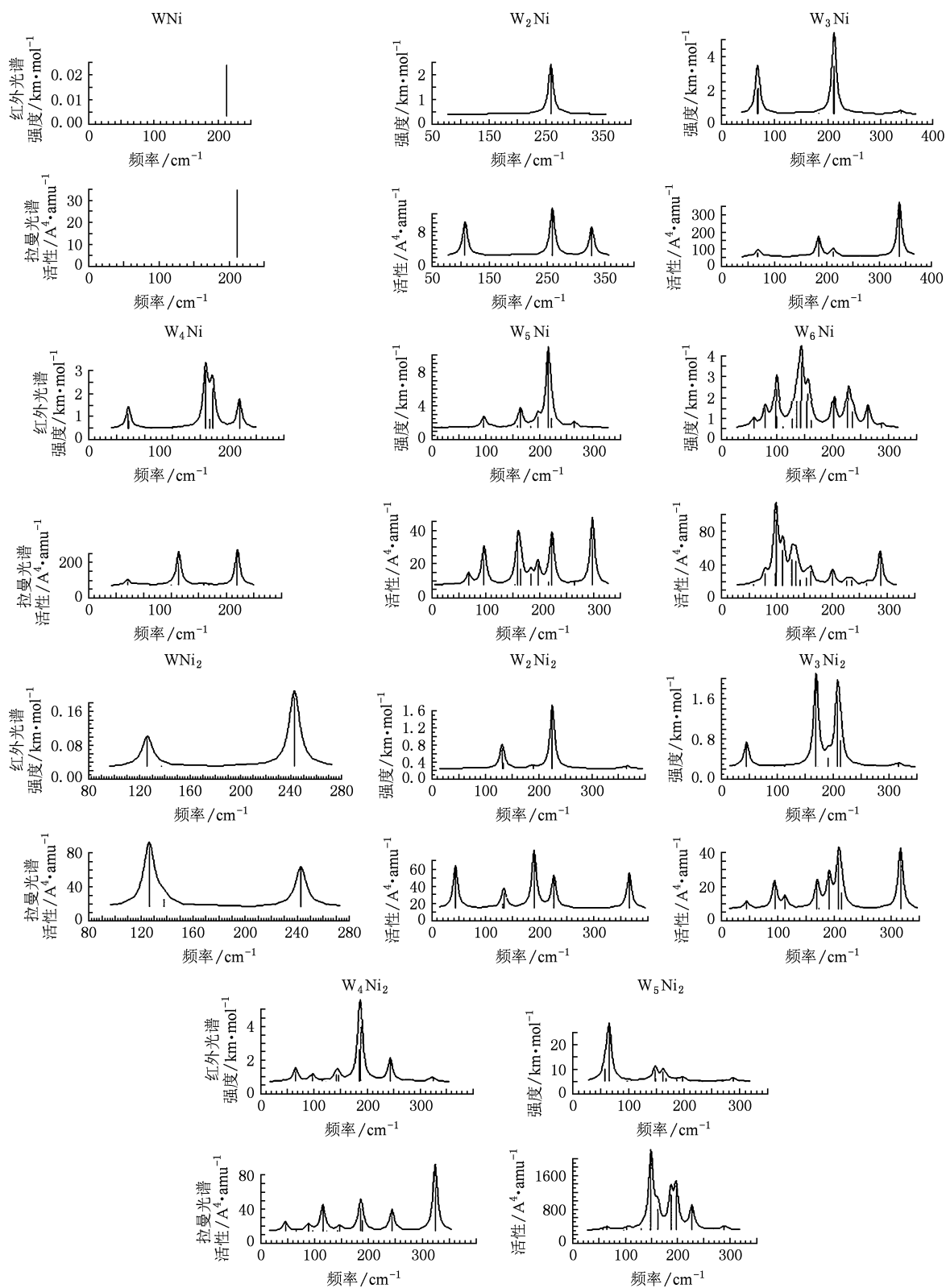
对于 W_nNi ($n \leq 6$) 团簇, W_2Ni 团簇的红外光谱中只有一个振动峰, 对应的频率为 258 cm^{-1} , 该处的拉曼振动峰也最强, 其振动模式为 $W-Ni, W-W$ 键的伸缩振动; 拉曼光谱中有三个较强的振动峰, 次强峰对应的频率为 107 cm^{-1} , 振动模式为 $W-Ni$ 键的拉伸振动. W_3Ni 团簇的红外光谱中具有两个较强的振动峰, 最强振动峰对应的频率为 213 cm^{-1} , 振动模式为 Ni 原子与 $1W, 4W$ 原子组成的三角形的呼吸振动和 $Ni-Ni$ 键的拉伸振动; 拉曼光谱中有两个较强的振动峰, 并且峰值相差较大, 最强的振动峰位于波数为 337 cm^{-1} , 振动模式为四个原子组成的三角锥的呼吸振动. W_4Ni 团簇的红外光谱中最强振动峰对应的频率为 209 cm^{-1} , 振动模式是四个 W 原子组成的结构的呼吸振动和 $W-Ni$ 键的伸缩振动; 拉曼光谱图中有两个强度相当的较强振动峰, 最强峰对应的频率为 270 cm^{-1} , 振动模式为五个原子组成的结构的呼吸振动, 次强峰位于 163 cm^{-1} 处, 振动模式为 $W-W$ 键的伸缩振动. W_5Ni 团簇的红外光谱中最强峰位于波数为 211 cm^{-1} , 其振动模式是 $6Ni$ 和 $2, 3, 5 W$ 原子相对不动, 而组成的

四边形位置相对 $1, 4 W$ 原子作拉伸振动; 拉曼光谱图中具有四个较强振动峰, 最强峰对应的频率为 293 cm^{-1} , 振动模式为六个原子结构的呼吸振动. W_6Ni 团簇的红外和拉曼光谱中都聚集了较多的振动峰, 特别是在 $0-300 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 最强的振动峰分别位于 $141, 98 \text{ cm}^{-1}$ 处, 振动模式分别为 $W-W$ 键的伸缩振动和 $W-W, W-Ni$ 键的伸缩振动.

对于 W_nNi_2 ($n \leq 5$) 团簇, W_1Ni_2 团簇的红外和拉曼光谱图中都有两个较强的振动峰, 并且峰值相差较大, 最强的振动峰分别位于波数为 $243, 126 \text{ cm}^{-1}$, 振动模式分别为三个原子组成的三角形结构的呼吸振动和 $W-Ni$ 键的拉伸振动; W_2Ni_2 团簇的红外光谱图中具有两个较强的振动峰, 最强振动峰对应的频率为 225 cm^{-1} , 振动模式为 $W-W, Ni-Ni$ 键的伸缩振动和 $W-Ni$ 键的拉伸振动; 拉曼光谱中具有五个较强的振动峰, 最强的振动峰位于波数为 189 cm^{-1} , 其振动模式为 $W-Ni$ 键的拉伸振动, 次强峰位于 43 cm^{-1} 处, 振动模式也为 $W-Ni$ 键的拉伸振动. W_3Ni_2 团簇的红外光谱中具有两个强度相当的较强振动峰, 最强振动峰对应的频率为 169 cm^{-1} , 振动模式为 $W-W, W-Ni, Ni-Ni$ 键的伸缩振动, 次强峰位于 207 cm^{-1} 处, 同时也是拉曼光谱的次强峰的位置, 振动模式为 $W-W, W-Ni$ 键的拉伸振动; 拉曼光谱的最强振动峰对应的频率为 317 cm^{-1} , 振动模式为三个 W 原子组成的三角形结构的呼吸振动. W_4Ni_2 团簇的红外光谱中的最强振动峰对应的频率为 188 cm^{-1} , 振动模式为 $W-Ni$ 键的拉伸振动; 拉曼光谱图中的最强振动峰对应的频率为 324 cm^{-1} , 振动模式为四个 W 原子组成的四角锥结构的呼吸振动. W_5Ni_2 团簇的红外光谱中的最强振动峰对应的频率 64 cm^{-1} , 振动模式为 $W-W$ 键的伸缩振动; 拉曼光谱中有五个较强振动峰, 最强的振动峰位于 149 cm^{-1} , 振动模式为 $W-Ni$ 键的拉伸振动.

3.4. 极化率分析

用 B3PW91 方法在 LANL2DZ 水平上对 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇的基态构型的极化率进行了计算. 极化率表征着体系对外电场的响应, 这些物理量不仅决定了分子间相互作用的强度 (诸如分子间的长程诱导力、色散力等), 也能影响散射与碰撞过程的截面, 还能影响体系的非线性光学特性. 由 (1), (2) 式计算可得到极化率张量的平均值

图3 W_nNi_m ($n+m \leq 7$; $m=1, 2$) 团簇基态结构的 IR 谱和 Raman 谱

$\langle \alpha \rangle$ 、极化率的各向异性不变量 $\Delta\alpha^{[7]}$ 和每个原子的平均极化率 $\langle \bar{\alpha} \rangle$ (可以用来表征团簇电子结构的

相对动力学稳定性), 以此来衡量分子产生非线性光学性质能力的强弱, 如表 3 所示。

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}), \quad (1)$$

$$\Delta \alpha = \left[\frac{(\alpha_{XX} - \alpha_{YY})^2 + (\alpha_{YY} - \alpha_{ZZ})^2 + (\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX})^2 + 6(\alpha_{XY}^2 + \alpha_{XZ}^2 + \alpha_{YZ}^2)}{2} \right]^{1/2}. \quad (2)$$

表3 W_nNi_m ($n+m \leq 7; m=1,2$) 团簇基态结构的极化率

团簇	极化率									
	α_{XX}	α_{YY}	α_{ZZ}	α_{XY}	α_{XZ}	α_{YZ}	$\langle \alpha \rangle$	$\langle \bar{\alpha} \rangle$	$\Delta \alpha$	
W ₁ Ni	87.100	0.000	87.100	0.000	0.000	0.000	132.249	102.150	51.075	45.149
W ₂ Ni	120.863	0.000	157.335	0.000	0.000	0.000	153.475	143.891	47.964	34.703
W ₃ Ni	268.085	-1.184	222.976	0.001	0.000	0.000	243.160	244.740	61.851	39.191
W ₄ Ni	264.790	0.000	274.810	0.000	0.000	0.000	206.448	248.683	49.737	63.944
W ₅ Ni	293.336	9.395	262.589	0.000	0.000	0.000	345.000	300.308	50.051	73.945
W ₆ Ni	375.680	13.686	368.228	2.295	-29.477	302.472	348.793	49.828	49.828	89.743
W ₁ Ni ₂	97.436	0.000	157.346	0.000	0.000	0.000	206.367	153.716	51.239	94.494
W ₂ Ni ₂	205.434	-15.654	225.360	0.004	0.002	188.072	206.289	51.572	51.572	42.185
W ₃ Ni ₂	195.482	3.621	258.434	0.000	0.000	260.604	238.173	47.635	47.635	64.371
W ₄ Ni ₂	244.794	-0.002	328.077	0.000	0.000	281.683	284.851	47.475	47.475	72.282
W ₅ Ni ₂	238.446	-0.001	304.289	0.001	0.000	507.064	349.933	49.990	49.990	242.496

由表3可看出, W_nNi 团簇的极化率张量的平均值随 n 的增加而增强, 表明 W_nNi 团簇中原子间的成键相互作用随 n 的增加而增强; 每个原子的平均极化率随 n 的增加表现出奇偶振荡, 偶数个原子的团簇比奇数个原子的团簇的要大, 表明偶数个原子团簇比奇数个原子团簇的电子结构的稳定性要弱, 离域效应要大, 在 W_3Ni 团簇时具有最大值, 表明 W_3Ni 团簇的电子结构相对不稳定, 离域效应较大. W_nNi_2 团簇的极化率张量的平均值随 n 的增加而增强, 表明 W_nNi_2 团簇中原子间的成键相互作用随 n 的增加而增强; 每个原子的平均极化率在 W_4Ni_2 团簇时具有最小值, 表明 W_4Ni_2 团簇的电子结构相对稳定, 即结构相对紧凑.

4. 结 论

利用密度泛函理论中的杂化密度泛函 (B3PW91) 方法, 在 LANL2DZ 基组水平上对 W_nNi_m

($n+m \leq 7; m=1, 2$) 团簇的基态结构、NBO、振动频率、光谱和极化率等性质进行了理论研究, 研究表明: 从基态结构上分析, W 原子趋向于形成 W—W, 即 W—W 键在团簇的形成过程中起着决定性的作用. 从 NBO 分析, 电荷转移即 s, p, d 轨道杂化在 W、Ni 原子内部较强, 而在 W—Ni 原子之间较弱; W 原子的自然电荷在 $-0.250 \sim +0.187 e$ 之间, Ni 原子的自然电荷在 $-0.029 \sim +0.380 e$ 之间, W 原子的自然电荷调节范围仅比 Ni 原子大 $0.028 e$, 说明 W 原子的电荷调节能力比 Ni 原子稍微大一点. 从光学上分析, W_6Ni 团簇的 IR 和 Raman 谱中的振动峰最多, W_5Ni_2 的 IR 和 Raman 谱中的振动峰最强, W_2Ni 的 IR 谱中只有一个较强峰值; W_nNi_m ($n+m \leq 7; m=1, 2$) 团簇中原子间的成键相互作用随 W 成份的增加而增强, W_3Ni 团簇中的每个原子的平均极化率最大, 电子结构相对不稳定, 而 W_4Ni_2 团簇中的每个原子的平均极化率最小, 电子结构相对稳定.

[1] Feng C J, Xue Y H, Zhang X Y, Zhang X C 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1436

[2] Zhao L X, Feng X J, Cao T T, Liang X, Luo Y H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2709

- [3] Chen X, Peng X, Deng K M, Xiao C Y, Hu F L, Tan W S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5370 (in Chinese) [陈 宣、彭 霞、邓开明、肖传云、胡凤兰、谭伟石 2009 物理学报 **58** 5370]
- [4] Yang J, Wang N Y, Zhu D J, Chen X, Deng K M, Xiao C Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3112 (in Chinese) [杨 剑、王倪颖、朱冬玖、陈 宣、邓开明、肖传云 2009 物理学报 **58** 3112]
- [5] Qi K T, Yang C L, Li B, Zhang Y, Sheng Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6956 (in Chinese) [齐凯天、杨传路、李 兵、张 岩、盛 勇 2009 物理学报 **58** 6956]
- [6] Feng C J, Xue Y H, Zhang X Y, Zhang X C 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1436
- [7] Panagiotis K, Claude P, George M 2008 *Phys. Rev. A* **77** 013201
- [8] Li Z J, Li J H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2951
- [9] Zhang X R, Hong L L, Cui Y N, Zhang W 2009 *Journal of Molecular Science* **25** 192 (in Chinese) [张秀荣、洪伶俐、崔彦娜、张 伟 2009 分子科学学报 **25** 192]
- [10] Thomas O C, Zheng W J, Kit B H 2001 *Journal of Chemical Physics* **114** 5514
- [11] Pramann A, Koyasu K, Nakajima A 2002 *Journal of Physics Chemical A* **106** 2483
- [12] Zhang X R, Hong L L, Gao C H 2009 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **26** 257 (in Chinese) [张秀荣、洪伶俐、高从花 2009 原子与分子物理学报 **26** 257]
- [13] Gu J, Wang S Y, Gou B C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3338 (in Chinese) [顾 娟、王山鹰、苟秉聪 2009 物理学报 **58** 3338]
- [14] Tang G Y, Yang X 2007 *Physical Experiment of College* **20** 7 (in Chinese) [唐国艳、杨 雪 2007 大学物理实验 **20** 7]
- [15] Wu Y C, Shu X, Zheng Y C 2004 *Electroplating and Finishing* **23** 18 (in Chinese) [吴玉程、舒 霞、郑玉春 2004 电镀与涂饰 **23** 18]
- [16] Gao C H, Zhang X R 2010 *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **7** 612
- [17] Zhang X R, Ding X L, Fu Q, Yang J L 2008 *Journal of Molecular Structure: Theochem* **867** 17
- [18] Zhang X R, Ding X L, Dai B, Yang J L 2005 *Journal of Molecular Structure: Theochem* **757** 113
- [19] Zhang X R, Ding X L, Yang J L 2005 *International Journal of Modern Physics B* **15**, **16** and **17** 2427
- [20] Weidele H, Kreisle D, Recknagel E, Icking-Konert G S, Handschuh H, Gantefor G, Eberhardt W 1995 *Chem. Phys. Lett* **237** 425
- [21] Birtwistle D T, Herzenberg A 1971 *J. Phys. B* **4** 53
- [22] Trickl T, Cromwell E F, Lee Y T, Kung A H 1989 *J. Chem. Phys* **91** 6006
- [23] Lin Q B, Li R Q, Wen Y H, Zhu Z Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 181 (in Chinese) [林秋宝、李仁全、文玉华、朱梓忠 2008 物理学报 **57** 181]

The theory study of electronic structures and spectram properties of $W_n Ni_m$ ($n + m \leq 7$; $m = 1, 2$) clusters^{*}

Zhang Xiu-Rong^{1)†} Gao Cong-Hua²⁾ Wu Li-Qing²⁾ Tang Hui-Shuai²⁾

1) (Research Institute of Higher Education, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

(Received 18 September 2009; revised manuscript received 2 November 2009)

Abstract

Possible geometrical structures of $W_n Ni_m$ ($n + m \leq 7$; $m = 1, 2$) clusters have been optimized by using the density functional theory (B3PW91) at the LANL2DZ level. For the ground state structures, the NBO, vibration frequencies, spectrum and polarizability are studied. The calculated results show: the hybrid phenomenon is very strong within W and Ni atoms, while weak in the W-Ni atoms. In the process of forming alloy clusters, the charge transfer happens owing to the interaction of W and Ni so that most of Ni atom is positive and while W atom is negative. The optical properties indicated, the number of the vibrational peak is the most in the IR and Raman of $W_6 Ni$ cluster, the IR and raman absorption peak of $W_5 Ni_2$ is the strongest and the IR absorption peak of $W_2 Ni$ has only one; the bonding between atoms shows stronger with the increasing of W content in the $W_n Ni_m$ ($n + m \leq 7$; $m = 1, 2$) clusters.

Keywords: $W_n Ni_m$ ($n + m \leq 7$, $m = 1, 2$) Clusters, Electronic Structure, Spectram Properties, Density Functional Theory

PACC: 3640, 3640B, 3640C

^{*} Project supported by the Science and Technology Innovation for Jiangsu Province, China (Grant No. CX09S_002Z).

[†] E-mail: zh4403701@126.com.