

W_nNi_m ($n + m = 8$) 团簇的极性和光谱性质的理论研究*

张秀荣^{1)†} 李扬¹⁾ 尹琳¹⁾ 王杨杨²⁾

1) (江苏科技大学数理学院, 镇江 212003)

2) (江苏科技大学材料科学与工程学院, 镇江 212003)

(2011年12月8日收到; 2012年8月23日收到修改稿)

采用密度泛函理论 (DFT) 中的 B3LYP 方法, 在 LANL2DZ 基组水平上对 W_nNi_m ($n + m = 8$) 团簇的各种可能构型进行了几何参数全优化, 得到了它们的基态构型; 并对基态构型的偶极距、极化率、红外光谱和拉曼光谱性质进行了分析, 结果表明: 团簇 W_nNi_m ($n + m = 8$) 都具有极性, 富 W 团簇非线性光学效应强, 容易被外加场极化; 振动频率主要分布在 $0-350\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 团簇 W_4Ni_4 因其振动方式的特殊性, 红外光谱和拉曼光谱在频率 421.971 cm^{-1} 处, 都有明显强峰; 团簇 W_5Ni_3 因其结构的高对称性在振动光谱中出现多处共振现象.

关键词: W_nNi_m ($n + m = 8$) 团簇, 极性, 光谱性质, 密度泛函理论

PACS: 36.20.Kd, 36.20.Ng, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.62.023601

1 引言

团簇是由几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理和化学结合力构成的相对稳定的微观集合体, 其物理和化学性质不仅和团簇尺寸有关, 还和组成团簇的原子类型、键的方式以及几何结构有关^[1-8]. 由于团簇的特殊的尺寸大小、原子之间结合方式, 使它具有特殊的性质 (如量子尺寸效应、同位素效应等). 纳米材料的研究, 多层复合材料、超硬材料、超导材料及其他功能材料的应用, 均与这些性质密切相关^[9-13]. 块体的 W-Ni 合金材料, 因其有很高的硬度、较好的耐磨、耐腐蚀性和延展性, 抗高温氧化、易脱模、不黏着等特殊性质, 引起了许多科学家的广泛研究^[14-19]. 其中, Tohru Yamasaki^[14] 利用电沉积方法获得的 Ni-W 合金具有很强的延展性和抗拉强度, 可以沿一个角度旋转 180° 而不使材料断裂; Esther 等^[15] 利用电沉积法获得各种成分不同的 Ni-Fe-W 薄膜, 其中

$Ni_{61}Fe_{25}W_{14}$ 具有较好的软磁特性, 适合用来制作读写磁盘, 传感器等. 然而, 对于组成块体材料的基元 W-Ni 团簇却研究甚少, 本课题组已经利用密度泛函理论中的 B3PW91 方法, 在 LANL2DZ 基组水平上对 W_nNi_m ($n + m \leq 7$) 团簇的基态结构、稳定性、电子和光谱性质进行了系统研究^[20]; 最近又对 W_nNi_m ($n + m = 8$) 团簇的几何结构和稳定性进行了计算研究^[21], 本文是在前面工作基础上对其偶极距及光谱性质进行进一步研究, 以期在实验上制备钨镍混合团簇或固体材料提供理论指导.

2 计算方法

过渡金属存在 d 轨道, 相对论效应明显, 相互作用机理较为复杂, 密度泛函理论 (DFT) 中的杂化密度泛函 B3LYP 方法充分地考虑其轨道之间交换能和相关能. B3LYP 方法的交换能是选择包含梯度修正的非定域的 Beck 交换泛函, 相关能计算是选择定域相关泛函 Vosko, Wilk, Nusair (VWN) 和非定

* 国家自然科学基金 (批准号: 51072072) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK2010343) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zh4403701@126.com

域相关泛函 LYP (Lee, Yang 和 Parr) 相结合, 得到了含有三个参数的泛函, 通过调节泛函参数, 可以对交换能和相关能进行优化修正, 较好地反映了 d-d 轨道间的电子相关效应. 基组选用了双 ζ 价电子基组和相应的 Los Alamos 相对论有效核势 (RECP), 即赝势 LANL2DZ 基组, 这一基组通过有效核势, 屏蔽了原子内层电子, 适用于过渡金属体系.

一般来说, 由于存在调换原子位置后空间几何结构的不等价性, 找二元合金团簇的基态结构比相应单一团簇要困难许多, 并且随着原子数的增加, 团簇可能结构的数量成倍增加. 为了找到 W_nNi_m ($n+m=8$) 团簇的基态结构, 我们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; 二是用 W 和 Ni 纯团簇稳定构型作为基本框架, 然后在框架的不同位置以戴帽、置换和填充三种方式构造初始构型, 然后在充分考虑自旋多重度的前提下, 对每一个具体尺寸团簇进行优化, 得到了多个稳定结构, 并根据能量高低确定了团簇的基态结构. 在优化构型时, 积分采用 (75,

302) 网格, 梯度力阈值选用 0.00045 a.u., 并且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, 而不是过渡态或高阶鞍点. 所有计算都采用 Gaussian03 程序完成.

3 结果与讨论

3.1 基态构型

设计了团簇 W_nNi_m ($n+m=8$) 的多种可能几何结构, 进行了几何参数全优化得到了团簇的基态结构. 图 1 列出了团簇的基态结构, 其中颜色较深的为 W 原子, 较浅的为 Ni 原子. 从图 1 看出, 掺杂原子使结构变得不规则, 而且自旋多重度变化不一, 与纯团簇^[22,23] 相比较发现: 当 W 原子数大于等于 5 时, 在团簇的稳定结构中都可找到纯 W 团簇的结构基元, 而当 W 原子数小于 5 时, 团簇的稳定结构既看不到纯 W 团簇的结构基元也找不到纯 Ni 团簇的结构基元.

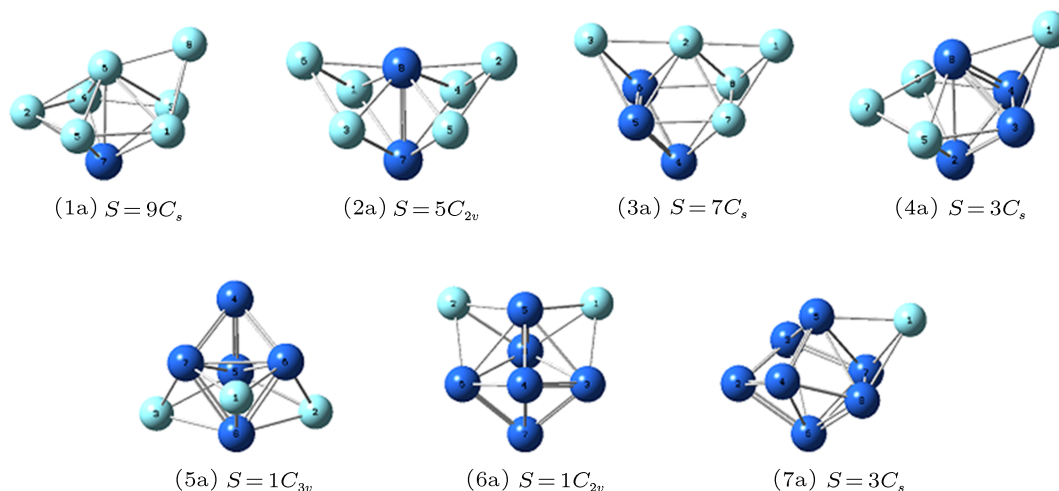


图 1 团簇 W_nNi_m ($n+m=8$) 的基态结构

3.2 团簇的偶极距

组成团簇的基本单元是原子, 原子是由原子核和电子组成. 由于不同团簇的几何结构不同, 有的结构其正、负电荷中心重合, 有的不重合, 电荷中心重合的团簇是非极性的, 电荷中心不重合的团簇具有极性. 偶极距是描述分子中正负电荷分布情况的物理量, 是一个矢量. 团簇的极性大小可用偶极距来衡量. 团簇的基态结构是由一定种类、数目的

原子空间排列而成, 决定着原子核和电子云的分布, 所以当团簇中的原子位置发生变化时, 其所对应的原子核和电子也要重新排布, 也就是说团簇中的固有偶极距可以间接地反映团簇结构的对称性. 当团簇结构中具有对称中心或者具有两个以上 (包含两个) 互不重合的对称轴时, 团簇的偶极距为零; 当团簇具有一个 n 重对称轴时, 偶极距应位于该轴上; 当团簇仅有一个对称面时, 其偶极距必位于此平面

上. 所以, 团簇中的偶极距不仅可以判断团簇的极性大小, 反映团簇结构中正负电荷的偏离情况, 还可以间接反映出团簇结构的对称性. 表 1 列出团簇总偶极距和 XYZ 轴的分偶极距.

由表 1 看出, 团簇 W_1Ni_7 的偶极距为 1.352 D, 三个坐标轴方向上都有相应的分偶极距, W_1Ni_7 的点群为 C_S , 可判定其偶极距位于其对称面上; 团簇 W_2Ni_6 团簇的点群为 C_{2v} , 偶极距为 2.144 D, X, Y 轴上的偶极距为零, 说明总偶极距位于团簇的二重对称轴上, 而且此轴位于 Z 轴上; 团簇 W_3Ni_5 团簇的点群为 C_S , 总偶极距为 1.687 D, 三个坐标轴方向上的分量有正有负, 偶极距位于点群的对称面上; 团簇 W_4Ni_4 的点群为 C_S , 偶极距位于几何结构的对称轴上, 为 1.673 D, X, Y, Z 轴上都有分偶极距, 团簇 W_5Ni_3 的点群为 C_{3v} , 总偶极距为 2.176 D, 位于结构的三重对称轴上, 其余两个正交方向没有偶极距分量; 团簇 W_6Ni_2 , 具有二重对称轴, 总偶极距为 0.768 D, 位于 Z 轴上; 团簇 W_7Ni_1 , 点群为 C_S , 总偶极距为 1.967 D, 位于团簇的几何对称面上, 三个坐标轴方向都有偶极距分量, 其中 Z 轴分量最大为 -1.757 D.

总体来说, 团簇 W_nNi_m ($n+m=8$) 的总偶极距都不为零, 说明都是极性分子, 偶极距随着 W 原子数的增多呈现震荡分布; 团簇 W_2Ni_6 , W_5Ni_3 和 W_7Ni_1 的偶极距较大, 说明团簇分子极性较强, 团簇 W_6Ni_2 的偶极距最小, 说明团簇极性最弱, 而且它们的偶极距都位于各自的对称轴上, 说明团簇的结构对称性决定着团簇各原子和电子云的分布情况, 从而影响着团簇的偶极距和团簇的极性.

表 1 团簇 W_nNi_m ($n+m=8$) 基态结构的偶极距

团簇	X	Y	Z	总偶极距/D
W_1Ni_7	-0.242	-0.101	-1.326	1.352
W_2Ni_6	0.000	0.000	2.144	2.144
W_3Ni_5	0.100	-0.552	-1.591	1.687
W_4Ni_4	0.200	0.581	-1.556	1.673
W_5Ni_3	0.000	-0.002	2.176	2.176
W_6Ni_2	0.000	0.000	0.768	0.768
W_7Ni_1	-0.626	-0.638	-1.752	1.967

3.3 团簇的极化率

极化率表征体系对外电场的响应, 它是描述光与物质的非线性相互作用的基本参数, 可以用来表征物质的非线性光学效应产生的效率^[24], 是振

动光谱的重要决定因素, 这些物理量不仅可以反映出分子间相互作用的强度 (如分子间的色散力、取向作用力、和长程诱导力等), 也能影响散射与碰撞过程的截面. 我们用 B3LYP/LANL2DZ 方法, 对 W_nNi_m ($n+m=8$) 团簇的基态构型的极化率进行了计算. 极化率张量的平均值 $\langle\alpha\rangle$ 、极化率的各向异性不变量 $\Delta\alpha$ 由下面两式^[25] 来计算:

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

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

表 2 列出了团簇 W_nNi_m ($n+m=8$) 极化率张量、极化率张量的平均值 $\langle\alpha\rangle$ 、极化率的各向异性不变量 $\Delta\alpha$ 和每个原子的平均极化率 $\langle\bar{\alpha}\rangle$, 从中我们可以看出, 极化率张量主要分布在 XX, YY, ZZ 方向; 极化率张量在 XY, XZ, YZ 方向分量较少, 很多团簇都为零; 在 XY 方向, 团簇 W_1Ni_7 极化率张量分量为最大值 45.721, 在 XZ 方向上, 团簇 W_3Ni_5 极化率张量分量为最大值 -14.725, 在 YZ 方向上, 团簇 W_3Ni_5 极化率张量分量是最大值为 4.241. 团簇 W_nNi_m ($n+m=8$) 的极化率张量的平均值 $\langle\alpha\rangle$ 随 W 原子数 n 增加而增大 (除团簇 W_3Ni_5 外), 说明随着 W 原子数的增多, 团簇中的原子核和电子云分布易受外场的影响而发生变化, 富 W 团簇原子间的成键相互作用强, 非线性光学效应强, 容易被外加场极化. 每个原子的平均极化率当 $n=1$ 时具有最小值, 表明 W_1Ni_7 团簇的电子结构相对稳定, 电子离域效应较小; 每个原子的平均极化率在 W_7Ni_1 团簇时具有最大值, 表明 W_7Ni_1 团簇的电子结构相对不稳定, 相互作用强, 电子离域效应较大.

从表 2 还可看出, 团簇的极化率各向异性不变量随 W 原子数增多成振荡趋势. 在研究的范围内 $n=1$ 极化率各向异性不变量为最大值, 说明团簇 W_1Ni_7 对外场的各向异性响应较强; 当 $n=6$ 时为最小值, 说明团簇 W_6Ni_2 对外场的各向异性响应最弱, 各方向的极化率大小变化不大.

3.4 团簇的红外和拉曼光谱

对于研究的 W_nNi_m ($n+m=8$) 体系, 我们计算了其全部振动频率. 频率是判断稳定点的标志, 我们计算得出的所有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. 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. 我们计算得到的振动频率, 可以为今后的光谱实验提供理论依据. 我们给出了 W_nNi_m ($n+m=8$) 团簇基态结构的红外光谱图 (IR) 和拉曼光谱图 (Raman) (如图 2 所示).

其中 IR 谱中横坐标的单位是 (cm^{-1}), 纵坐标是强度, 单位是 ($\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), Raman 谱中横坐标的单位是 (cm^{-1}), 纵坐标是活性, 单位是 ($\text{A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$). 通过 GaussView 判定各团簇峰值所对应频率的振动方式的归属情况.

表 2 团簇 W_nNi_m ($n+m=8$) 基态结构的极化率

团簇	极化率								
	α_{xx}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yy}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\bar{\alpha}\rangle$	$\Delta\alpha$
W_1Ni_7	239.710	45.721	0.000	312.301	0.000	277.649	276.553	34.569	101.124
W_2Ni_6	330.473	-17.716	-0.233	320.107	0.363	252.942	301.174	37.647	79.101
W_3Ni_5	356.139	-20.613	-14.725	393.022	4.241	384.467	377.876	47.235	55.652
W_4Ni_4	291.499	-25.763	0.000	361.415	0.000	327.117	326.677	40.835	75.218
W_5Ni_3	358.865	0.000	0.000	358.864	0.004	313.821	343.850	42.981	45.044
W_6Ni_2	322.625	0.000	0.000	347.193	0.000	368.540	346.119	43.265	39.796
W_7Ni_1	444.059	36.211	0.001	395.971	0.001	364.216	401.415	50.177	93.710

如果体系的简正振动导致其固有偶极矩发生改变^[26], 这样的振动模式是红外活性的; 从微观角度来说, 红外光谱是单光子吸收过程, 它决定于分子的偶极矩的变化. 而 Raman 光谱则是一种吸收-发射的双光子过程, 它的选律取决于分子运动方向上极化率的改变. 非线性分子有 $3N-6$ 个振动自由度.

从图 2 可以看出, 对于团簇 W_1Ni_7 , 红外光谱中有三个较强的振动峰, 最强的振动峰位于波数为 218.371 cm^{-1} , 该处的振动模式为 W7 原子与周边的 Ni1, Ni3, Ni4, Ni5 原子的伸缩振动, 偶极距变化方向为结构中心指向 W7(原子序数和图 1 一致) 原子的方向. 在两个次强峰中, 一个位于波数 197.082 cm^{-1} 处, 振动模式为 Ni1, Ni3 原子与 W7 原子做剪式振动, Ni6, Ni8 原子做伸缩振动; 另一个位于波数 234.179 cm^{-1} 处, 此处表现为 Ni 原子围绕 W 原子做呼吸振动; 在波数为 119.121 cm^{-1} 处, 红外光谱出现峰值最小值, 强度仅为 $0.003\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 振动模式为 Ni1, Ni2, Ni3 原子围绕 W7 原子做摇摆振动, 在此振动模式下团簇偶极距几乎没有变化. 拉曼光谱中也有三个较强振动峰, 最强振动峰位于波数为 234.179 cm^{-1} 处, 振动模式为所有 Ni 原子和 W7 原子共同做呼吸振动, 振动偏振比为 0.021, 振动模式具有明显的对称性; 次强峰位于波数为 257.397 cm^{-1} 处, 振动模式为 W7 原子与 Ni2, Ni4, Ni5 做伸缩振动, 振动方向与最强峰(位于 234.179 cm^{-1} 处) 方向恰好相反, 值得一提的是, 此峰位于所有振动频率最大处; 再次强峰位于波数 130.264 cm^{-1} 处,

振动模式为 Ni6 和 Ni8 原子之间的摇摆振动, 因其附近有很多频率很相近的弱峰, 产生共振效应, 从光谱图上看其峰值要高于计算得出的数值(图中红线端点处为计算出的峰高值). 两个次强峰的偏振比分别为 0.062 和 0.091, 振动模式都具有较强的对称性. 最小振动峰位于波数 93.792 cm^{-1} 处, 偏振比为 0.75, 振动模式为 Ni3 和 Ni6 原子之间的摇摆振动, 振动不具有对称性.

团簇 W_2Ni_6 的红外光谱图中, 仅有一个强峰, 位于波数为 344.647 cm^{-1} 处, 振动模式为八面体上 4 个 Ni 原子以顶角 W8 原子的反对称伸缩振动, 另外在波数为 172.193 cm^{-1} 处还有一较小的弱峰, 振动模式为八面体中四个 Ni 原子面内的摇摆振动; 其余的峰值都相对较小, 这可能是由于团簇对称性较高, 外场不易引起体系偶极距变化导致的. 拉曼光谱图中, 有一个强峰和两个弱峰, 强峰位于波数为 344.647 cm^{-1} 处(和红外光谱的最强峰位置相同), 峰值为 $2703.550\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 振动模式归属于八面体 4 个 Ni 原子以顶角 W 原子的反对称伸缩振动, 偏振比为 0.75, 振动模式不具有对称性; 位于波数为 256.297 cm^{-1} 处的弱峰, 拉曼散射活性为 $626.753\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 振动模式为八面体结构上六个原子的伸缩振动, 整体表现为呼吸振动, 偏振比为 0.185, 振动较为对称; 另一个弱峰位于 170.149 cm^{-1} 处, 拉曼散射活性为 $373.773\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 振动模式为八面体顶点六个原子的伸缩振动, 与前一个弱峰振动方式不同的是当 W8 原子向体心做内缩运动时, 4 个 Ni 原子做向外扩张运动, 偏振比为

0.380, 振动也较为对称.

团簇 W_3Ni_5 的红外光谱图中振动峰较多, 其中有两个较强峰, 最强峰位于波数为 221.831 cm^{-1} 处, 峰值为 $1.517\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 振动模式主要表现为伸缩振动, 上面三个原子与下面五个原子伸缩振动方向相反; 次强峰位于波数为 203.812 cm^{-1} 处, 振动模式为八面体上三个 Ni (Ni2, Ni7, Ni8) 原子的伸缩振动, 峰值为 $1.122\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$; 位于波数为 195.519 cm^{-1} 处, 红外光谱强度为零, 此振动归属于 Ni7-W5 和 Ni8-W6 之间的反向伸缩振动, 在此振动方式下团簇的总偶极距没有发生变化. 拉曼光谱中有两个较强峰和四个弱峰, 最强峰位于波数为 66.565 cm^{-1} 处, 峰值为 $141.641\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 振动模式为 W5-Ni7, W6-Ni8 之间的摇摆振动, 偏振比为 0.75, 振动不具有对称性; 次强峰位于波数为 304.801 cm^{-1} 处, 峰值为 $57.863\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 振动模式归属于三个 W 原子之间的呼吸振动, 偏振比为 0.048, 振动具有很强的对称性. 最小峰值位于波数为 203.821 cm^{-1} 处, 振动模式为八面体中 Ni2, Ni7, Ni8 之间的呼吸振动, 偏振比为 0.323, 振动具有对称性.

对于 W_4Ni_4 团簇, 红外光谱图中只有一个强峰, 峰值是 $315.970\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 位于波数为 421.971 cm^{-1} 处, 振动模式归属于 Ni1 原子与四个 W 原子组成的四面体结构的摇摆振动, 因四个 W 原子作为整体组成的四面体的原子量比较大, 致使所吸收的红外光谱频率远大于其他团簇. 其余的振动模式中有八种模式的红外光谱强度小于 $1\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明在这些振动模式下团簇的偶极距变化很小, 导致与外场效应几率很小, 使得红外光谱强度很低. 拉曼光谱图中有三个强峰, 最强峰位于波数为 304.714 cm^{-1} 处, 峰值为 $89.466\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 振动模式归属于四个 W 原子所组成的四面体的呼吸振动, 偏振比为 0.018, 振动模式对称性很强; 次强峰位于波数为 421.971 cm^{-1} 处, 峰值为 $74.127\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 振动模式为四个 W 原子做为一个整体与 Ni1 原子之间的摇摆振动, 偏振比为 0.75, 振动没有对称性; 再次强峰位于波数为 111.724 cm^{-1} 处, 峰值为 $71.010\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 振动模式为 Ni7 和 W2 原子之间的摇摆振动, 偏振比为 0.674, 振动有一定的对称性. 在波数 $0\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ 范围内有很多的弱振动峰, 其中最小峰值位于波数为 125.556 cm^{-1} 处, 此处的拉曼散射活性只有 $6.116\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 振动模式为 Ni5-W2, Ni6-W2 之间的摇摆振动, 偏振比为 0.75, 振动不具有对称性.

对于团簇 W_5Ni_3 , 红外光谱有些特殊, 图中有三个强峰, 每个峰值对应于两个振动频率, 产生了共振效应. 最强峰值为 $1.413\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 分别位于波数为 196.618 cm^{-1} 和 196.619 cm^{-1} , 196.618 cm^{-1} 处振动模式为 W5, W7 原子的摇摆振动, 其余原子做伸缩振动, 196.619 cm^{-1} 处振动模式为 W6, W7 原子的摇摆振动, 其余原子做伸缩振动; 次强峰位于波数为 46.312 cm^{-1} 处和 46.327 cm^{-1} 处, 峰值为 $0.951\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 46.312 cm^{-1} 处振动模式为 Ni2-W6, Ni3-W7 之间的摇摆振动, 46.327 cm^{-1} 处对应于 Ni1 的摇摆振动; 再次强峰位于波数为 258.663 cm^{-1} 处和 258.664 cm^{-1} 处, 峰值为 $0.758\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 258.663 cm^{-1} 处振动模式归属于 Ni2, Ni3 原子向体心方向的伸缩振动, 258.664 cm^{-1} 处振动模式为 Ni1 原子向体心方向做伸缩振动; 导致这种现象的原因是由于团簇 W_5Ni_3 的对称性较高为 C_{3v} , 不同的振动方式虽然引起的电子云变化的具体情况不同, 但是由于结构的高对称性, 最后引起的整体结果是一致的; 另外, 在红外光谱中有十六个振动模式的红外光谱强度都小于 $1\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其中振动频率在波数为 127.760 cm^{-1} 处, 红外光谱强度为零, 振动模式归属于三个 Ni 原子的横向扭曲摇摆振动, 在这振动模式下偶极距没有变化. 拉曼光谱中有两个强峰, 最强峰位于波数为 289.792 cm^{-1} 处, 峰值为 $96.246\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 振动模式归属于八个原子的伸缩振动, 整体表现为呼吸振动, 偏振比是 0.003, 说明此种振动模式具有很强的对称性; 次强峰位于波数为 130.242 cm^{-1} 处, 峰值为 $67.919\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 偏振比为 0.088, 振动模式为五个 W 原子的呼吸振动加上三个 Ni 原子的摇摆振动, 也具有很强的对称性; 拉曼光谱中有五个峰值小于 $1\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$ 的振动模式, 位于波数为 127.760 cm^{-1} 处的峰值达到最小值零, 振动模式为三个 Ni 原子的扭曲摇摆振动. 偏振比为 0.75, 振动方式不具有对称性.

团簇 W_6Ni_2 的红外光谱中有四个较明显的谱峰, 最高峰位于波数为 175.075 cm^{-1} , 峰值为 $4.667\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 振动模式为 Ni1-W3, Ni2-W6, W4-W5, W7-W8 原子之间的伸缩振动; 次峰位于波数为 202.114 cm^{-1} , 峰值为 $3.109\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 振动模式为 Ni1, Ni2 向体心方向的伸缩振动; 红外光谱中有十四个振动模式所对应的峰值小于 $1\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其中有六个峰值为零, 分别位于波数为 25.348 cm^{-1} 处 (Ni1-W3, Ni2-W6 之间的摇摆振动), 92.543 cm^{-1} 处 (Ni1-Ni2 的摇摆振动), 161.038 cm^{-1} 处 (W3, W4,

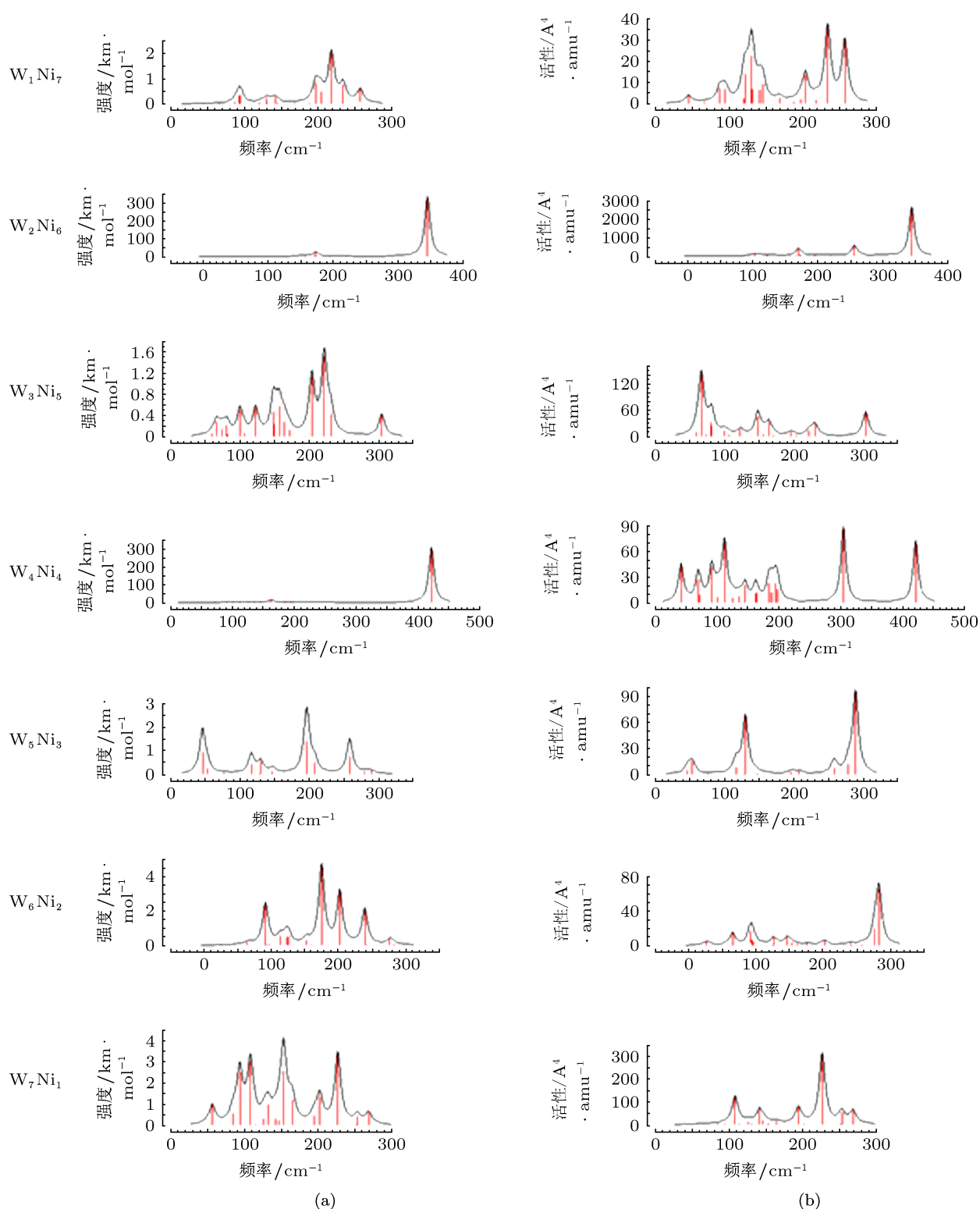


图2 团簇 W_nNi_m ($n+m=8$) 的 IR 谱 (a) 和 Raman 谱 (b)

W6, W7 原子之间的摇摆振动), 257.291 cm^{-1} 处 (Ni1, Ni2 原子向体心的反向伸缩振动), 242.056 cm^{-1} 处 (W4, W7 朝体心方向的反向伸缩振动),

145.886 cm^{-1} 处 (W3—W6 之间的伸缩振动), 这些振动方式, 都未引起团簇中偶极距的变化. 拉曼光谱中有多个振动小峰, 只有一个强峰, 位于波

数为 282.493 cm^{-1} 处, 峰值为 $65.339\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 偏振比为 0.002, 振动模式为六个 W 原子向体心的呼吸振动, 振动方式具有很强的对称性; 峰值最小值出现在波数为 122.916 cm^{-1} 处, 峰值为 $0.088\text{ A}^4\cdot\text{AMU}^{-1}$, 偏振比为 0.75, 振动模式为 Ni1, Ni2 的面内摇摆振动, 振动方式不具有对称性.

团簇 W_7Ni_1 的红外光谱图中有四个明显的谱峰, 最强的谱峰位于 226.919 cm^{-1} 处, 峰值为 $3.392\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 振动模式 W2, W3, W4, W5, W7 原子之间的呼吸振动; 次峰位于波数 108.319 cm^{-1} 处, 峰值为 $2.999\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 振动模式为 W5 的摇摆振动, 偏振比为 0.487, 振动具有对称性; 再次强峰位于波数 153.045 cm^{-1} 处, 峰值为 $2.550\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 振动模式归属于七个 W 原子之间的扭曲伸缩振动, 偏振比为 0.75, 与此处很相近的 153.379 cm^{-1} 处有一个弱峰, 峰值为 $1.163\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 从光谱图中看到, 这两个振动峰发生了共振效应使耦合的吸收峰的高度高于最强峰; 峰值最小值位于波数为 114.646 cm^{-1} , 强度为 $0.019\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 偏振比为 0.75, 振动模式为七个 W 原子的扭曲摇摆振动, 振动不具有对称性. 拉曼光谱图中有一个强峰五个弱峰, 最强峰位于波数为 226.919 cm^{-1} 处, 峰值为 $314.751\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 偏振比为 0.276, 振动模式为呼吸振动, 振动具有对称性, 次峰位于波数为 108.319 cm^{-1} 处, 峰值为 $123.692\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 偏振比为 0.487, 振动模式为 W5 的摇摆振动, 振动具有对称性; 峰值最小值位于波数 153.045 cm^{-1} 处, 峰值为 $0.052\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 偏振比为 0.75, 振动模式为既有原子间的摇摆振动又有伸缩振动, 振动不具有对称性.

通过对团簇 W_nNi_m ($n+m=8$) 基态结构的振动光谱分析, 我们从中看出:

从振动频率来看: 振动频率主要分布在 $0\text{—}350\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 且光谱较为复杂很难指出团簇结构的具体归属问题. 而团簇 W_4Ni_4 比较例外, 红外光谱和拉曼光谱在频率 421.971 cm^{-1} 处, 都有明显强峰, 查看此处振动模式发现, 其振动模式归属于四个 W 原子作为整体和 Ni1 原子的摇摆振动, 其他振动模式均为各原子之间的或摇摆或伸缩振动, 这或许就是四个 W 原子所组成的四面体结构的官能团的特征吸收峰的光谱表征, 有待实验验证. 团

簇 W_3Ni_5 和 W_7Ni_1 的红外光谱图较其他团簇的光谱谱线复杂, 对应于图发现, 其极化率张量平均值较其他团簇大, 这有利地说明了容易极化的团簇红外吸收活性强. 团簇 W_5Ni_3 因其结构具有较高对称性的 C_{3v} 点群, 很多峰值都对应于两个十分相近的频率值, 发生共振效应, 使峰值变高.

从单个团簇来说, 频率较大值几乎都对应于 W 原子之间的伸缩振动, 频率较小值对应 Ni 原子的摇摆振动, 这是因为 W 原子之间化学键的力常数 k 较大, 振动时体系的电偶极矩随简正坐标变化就大, 就会产生较高的振动频率.

从振动光谱峰值来看: 红外光谱强度一般分布在 $0\text{—}5\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而团簇 W_2Ni_6 和团簇 W_4Ni_4 的最强峰分别达到了 $342.190\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $315.97\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$ (波数分别位于 344.647 cm^{-1} 处和 421.971 cm^{-1} 处), 其振荡模式大大改变了团簇结构中的电子云分布, 造成偶极距的急剧变化, 从而导致红外光谱强度远远高于其他团簇; 拉曼光谱图中各团簇的峰值范围变化不一, 但是基本上都处于 $350\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$ 以下, 而团簇 W_2Ni_6 的最强峰值达到了 $2703.550\text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 其位置也是在波数 344.647 cm^{-1} 处, 说明其处的振动模式不仅仅改变了团簇的偶极距, 而且团簇的极化率变化也很大.

4 结论

1. 团簇 W_nNi_m ($n+m=8$) 都具有极性, 其中团簇 W_5Ni_3 偶极距最大, 团簇 W_6Ni_2 偶极距最小; 极化率张量的平均值 $\langle\alpha\rangle$ 随 W 原子数 n 增加而增大 (除团簇 W_3Ni_5 外), 富 W 团簇非线性光学效应强, 容易被外加场极化; 极化率各向异性不变量随 W 原子数增多成振荡趋势, 团簇 W_6Ni_2 对外场的各向异性响应最弱.

2. 振动频率主要分布在 $0\text{—}350\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 而团簇 W_4Ni_4 因其原子结构振动模式的特殊性, 红外光谱和拉曼光谱在频率 421.971 cm^{-1} 处都有明显强峰; 团簇 W_3Ni_5 和 W_7Ni_1 的极化率张量平均值较其他团簇大, 其红外光谱图谱线复杂; 具有对称性为 C_{3v} 的团簇 W_5Ni_3 多处振动模式出现共振现象; 同一团簇的振动模式中, W 原子之间的伸缩振动所处的频率值高于 Ni 原子的摇摆振动.

- [1] Martin N H, Loveless D A, Main K L 2006 *J. Mol. Graphics. Modell.* **25** 389
- [2] Suetin D V, Shein I R, Ivanovskii A L 2009 *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **70** 64
- [3] Wataru Y, Junichi M 2005 *Chem. Phys.* **316** 45
- [4] Xu Y, Wang X L, Zeng Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S73 (in Chinese) [徐勇, 王贤龙, 曾雉 2009 物理学报 **58** S73]
- [5] Zhang X R, Ding X L, Fu Q, Yang J L 2008 *Journal of Molecular Structure: Theochem* **867** 17
- [6] Liu H Y, Zou X W, Ren D Z, Jin Z Z 1997 *J. Wuhan Univ. (natural Science Edition)* **43** 361 (in Chinese) [刘昊阳, 邹宪武, 任大志, 金准智 1997 武汉大学学报(自然科学学报) **43** 361]
- [7] Tang G Y 2006 *MS Dissertation (Jilin: Jilin University)* (in Chinese) [唐国艳 2006 硕士学位论文(吉林: 吉林大学)]
- [8] Wang G H 1998 *Progress in Physics* **18** 22 (in Chinese) [王广厚 1998 物理学进展 **18** 22]
- [9] Zhang X R, Ding X L 2005 *International Journal of Modern Physic B* **19** 2427
- [10] Alonso J A 2000 *Chem. Rev.* **100** 637
- [11] Suetin D V, Shein I R, Ivanovskii A L 2008 *Physica B* **403** 2654
- [12] Wei A, Heath Turner C 2009 *Chem. Phys. Lett.* **482** 274
- [13] Shane M S, Adam W S, Michael D M 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 993
- [14] Tohru Yamasaki 2000 *Mater. Phys. Mech.* **2000** 127
- [15] Esther P, Joseph Kennady C, Saravanan P, Venkatachalam T 2009 *Journal of Non-Oxide Glasses* **1** 301
- [16] Olivas A, Alonso G, Fuentes S 2006 *Topics in Catalysis* **39** 175
- [17] Liu J B, Yang G W, Liu B X 2000 *Physical Review B* **62** 11277
- [18] Yang F Z, Guo Y F, Huang L, Xu S K, Zhou S M 2004 *Chin. J. Chem.* **22** 228 (in Chinese) [杨防祖, 郭逸飞, 黄令, 许书楷, 周绍民 2004 中国化学 **22** 228]
- [19] Li Z F, Liu B X 2002 *Appl. Phys. A* **75** 445
- [20] Zhang X R, Gao C H, Wu L Q, Tang H S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 248 (in Chinese) [张秀荣, 高从花, 吴礼清, 唐会帅 2010 物理学报 **59** 248]
- [21] Zhang X R, Li Y, Yang X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 103601 (in Chinese) [张秀荣, 李杨, 杨星 2011 物理学报 **60** 103601]
- [22] 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]
- [23] Sun H Q, Ren Y, Wang G H 2001 *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* **18** 387 (in Chinese) [孙厚谦, 任云, 王光厚 2001 原子与分子物理学报 **18** 387]
- [24] Zhang X R, Ding X L, Yang J L 2005 *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **757** 113
- [25] Panaghiotis Karamanis, Claude Pouchan, George Maroulis 2008 *Physical Review A* **77** 013201
- [26] Xie X G 1999 *MS Dissertation (Jilin: Jilin University)* (in Chinese) [谢小光 1999 硕士学位论文(吉林: 吉林大学)]

Theoretical study on polarities and spectrum properties of W_nNi_m ($n + m = 8$) clusters*

Zhang Xiu-Rong^{1)†} Li Yang¹⁾ Yin Lin¹⁾ Wang Yang-Yang²⁾

1) (School of Mathematics and Physics, 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 8 December 2011; revised manuscript received 23 August 2012)

Abstract

The possible equilibrium geometries of W_nNi_m ($n + m = 8$) clusters are optimized by using the density functional theory at the B3LYP/LANL2DZ level. For the ground state structures, the dipole moment, polarizability and vibrational spectrum are analyzed. The calculated results show that each of all the clusters of W_nNi_m ($n + m = 8$) has a polarity, and W-rich clusters which have a strong nonlinear optical effect each and are easy to be polarized by external electromagnetic field, that vibrational frequencies are mainly distributed in a 0—350 cm^{-1} range, but the cluster of W_4Ni_4 , due to the particularity of vibration mode, has a obviously strong peak on IR spectrum and also on Raman spectrum, each at a frequency of 421.971 cm^{-1} , and that the W_5Ni_3 cluster, with high symmetry of C_{3v} point group, presents a resonance phenomenon on IR spectrum.

Keywords: W_nNi_m ($n + m = 8$) clusters, polarity, spectrum properties, density functional theory

PACS: 36.20.Kd, 36.20.Ng, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.62.023601

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51072072), and the Jiangsu Provincial Natural Science Foundation, China (Grant No. BK2010343).

† Corresponding author. E-mail: zh4403701@126.com