

电荷对 $\text{Cu}_2^{n\pm}$ ($n = 0, 1, 2$) 分子离子的 势能函数和能级的影响*

毛华平^{1,2)} 王红艳¹⁾ 唐永建³⁾ 朱正和¹⁾ 郑少涛³⁾

¹⁾ 四川大学原子与分子物理所, 成都 610065)

²⁾ 重庆三峡学院化学系, 万州 404000)

³⁾ 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

(2003 年 4 月 9 日收到, 2003 年 5 月 8 日收到修改稿)

用密度泛函 B3LYP/LANL2DZ 方法对 $\text{Cu}_2^{n\pm}$ ($n = 0, 1, 2$) 分子离子进行理论研究. 结果表明: Cu_2 , Cu_2^+ , Cu_2^- , Cu_2^{2-} 能稳定存在. 基电子状态分别是 $^1\Sigma_g^+$ (Cu_2), $^2\Sigma_g^+$ (Cu_2^+), $^2\Sigma_u^-$ (Cu_2^-), $^1\Sigma_g^-$ (Cu_2^{2-}), Cu_2^+ 和 Cu_2^{2-} 的势能函数呈明显的‘火山态’型. 导出了相应的分子离子的解析势能函数、光谱数据和力常数, 而 Cu_2^{2+} 不能稳定存在. 同时讨论了电荷对势能函数和能级的影响.

关键词: 分子离子, 密度泛函, 势能函数, 能级

PACC: 3110, 3120D, 3420

1. 引 言

过渡金属团簇特别是 Cu, Ag, Au 团簇, 由于其独特的物理性质被广泛应用于催化反应和材料吸附中. 铜原子的电子组态为 $3d^{10}4s^1$, 作为最简单的金属团簇 Cu_2 人们研究得很多. 早在 1956 年 Drowart 和 Honig 通过 Knudsen 质谱法估算出了 Cu_2 的结合能^[1], 后来有许多人都在重复做这一工作^[2-5], 其中 Hilpert 测量值最精确, 作为文献值被多次引用^[6]. Delley 采用单电子的局域密度泛函方法研究了 Cu_2 的键长和键能^[7], Calaminic 采用全电子方法计算和比较了 Cu 小团簇和 Na, Li 小团簇的极化率^[8]. 但是对 $\text{Cu}_2^{n\pm}$ ($n = 0, 1, 2$) 分子离子的结构和势能函数进行系统的研究, 特别是结合成键轨道能级, 未见报道. 本文采用密度泛函 DFT 方法研究了电荷对 $\text{Cu}_2^{n\pm}$ ($n = 0, 1, 2$) 分子离子结构, 成键轨道能级的影响, 为进一步研究金属混合团簇的能带结构和制备混合/掺合体系的团簇纳米材料提供参考.

2. $\text{Cu}_2^{n\pm}$ ($n = 0, 1, 2$) 分子离子的离解极限

分子势能函数对应一定的电子状态, 为了准确地表达体系的势能函数, 需首先确定正确的离解极限和可能的电子状态. Cu 原子的基电子状态为 2S_g , 根据原子分子反应静力学原理^[9], 由分离原子法可构造出 Cu_2 可能的电子状态. 由两个相同核构成的分子属于 $D_{\infty h}$ 群, 将原子群的表示分解为 $D_{\infty h}$ 群的表示, 再直积和约化可得到 $D_{\infty h}$ 群的不可约表示, 从而得到 Cu_2 分子可能的电子状态. 2S_g 分解为 $D_{\infty h}$ 的表示为

$$^2S_g \rightarrow ^2\Sigma_g^+,$$

从而组合直积为

$$^2\Sigma_g^+ \otimes ^2\Sigma_g^+ = ^1, ^3\Sigma_g^+$$

一重态, 三重态均为 Cu_2 分子可能的电子状态. 用 B3LYP/LANL2DZ 密度泛函方法对 Cu_2 分子可能电子状态进行优化, 结果表明 Cu_2 分子的基电子状态为 $X^1\Sigma_g$. 而在 Cu_2 分子可能的电子状态中含有 $^1\Sigma_g$ 态, 因此, Cu_2 ($X^1\Sigma_g$) 可按分离原子法指出的方式离解. 又 2S_g 为 Cu 原子的基电子状态, 符合能量最优

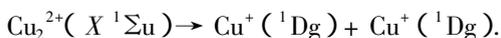
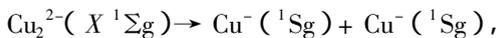
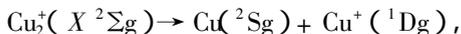
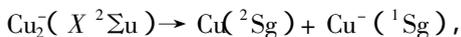
* 国家自然科学基金(批准号: 10276028)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: Wanghyxx@163.net

原理 故确定出 $\text{Cu}_2(X^1\Sigma_g)$ 的离解极限为



同理,可以推出 Cu_2^- , Cu_2^+ , Cu_2^{2-} 和 Cu_2^{2+} 的离解极限分别为



3. $\text{Cu}_2^{n\pm}$ ($n = 0, 1, 2$) 的分析势能函数, 光谱数据和力常数

用 B3LYP/LANL2DZ 密度泛函方法对 $\text{Cu}_2^{n\pm}$ 分子离子可能的电子状态分别进行优化, 确定其基电子状态, 然后单点计算基态的不同核间距的能量, 绘出它们的势能曲线 (图 1—图 5), 采用最小二乘法, 将计算得到的 $\text{Cu}_2^{n\pm}$ 的不同核间距的势能值拟合为恰当的势能函数解析式.

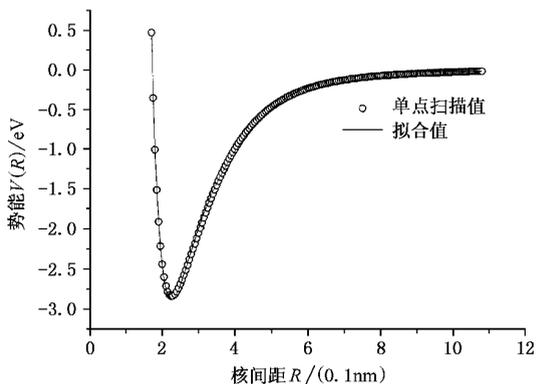


图 1 Cu_2 分子的势能曲线

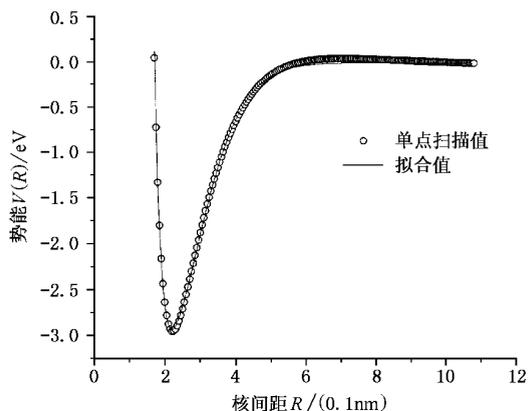


图 2 Cu_2^+ 的势能曲线

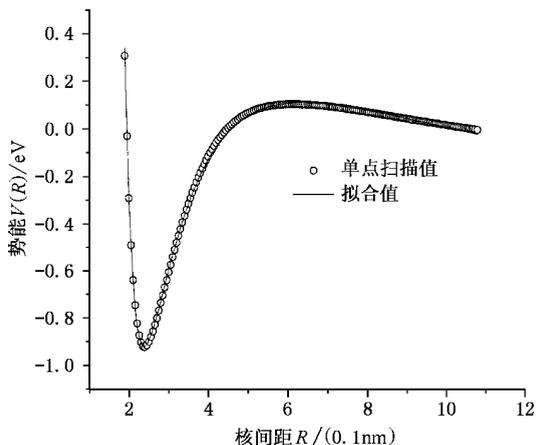


图 3 Cu_2^- 的势能曲线

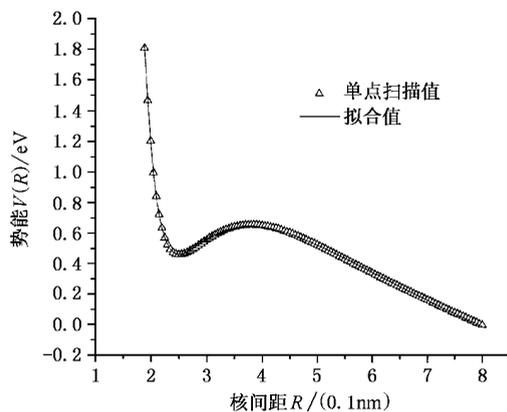


图 4 Cu_2^{2-} 的势能曲线

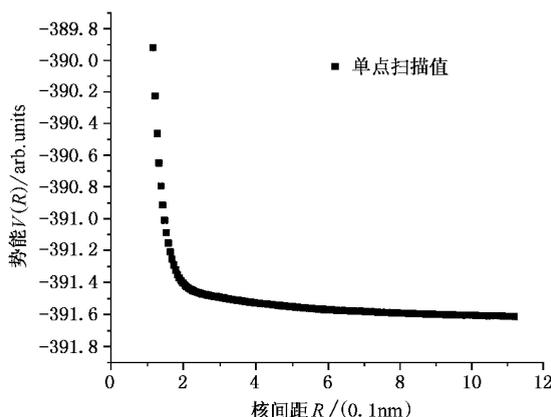


图 5 Cu_2^{2+} 的势能曲线

图中的点和线分别为单点计算值和拟合值, 图 1 和图 2 中的势能曲线均具有对应于分子稳定平衡结构的极小点, 说明 Cu_2 分子和 Cu_2^+ 分子离子能稳

定存在,其势能函数可以拟合为 Murrell-Sorbie^[10]函数形式

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho),$$

式中 $\rho = R - R_e$, R 为核间距, R_e 为平衡核间距. 图 3 和图 4 分别为 Cu_2^- 和 Cu_2^{2-} 的势能曲线, 该曲线呈现

“火山态”, 可以采用 Zhu-Wang^[11]势能函数形式拟合:

$$V = \frac{a_1}{\rho - a_2} - \frac{a_3}{(\rho + a_4)^2},$$

表 1 Cu_2 和 Cu_2^+ 的解析势能函数参数、力常数和光谱数据

态	R_e /nm	D_e /eV	a_1 /nm ⁻¹	a_2 /nm ⁻²	a_3 /nm ⁻³	f_2 /aJnm ⁻²	f_3 /aJnm ⁻³	f_4 /aJnm ⁻⁴	ω_e /cm ⁻¹	α_e /cm ⁻¹	$\omega_e x_e$ /cm ⁻¹	B_e /cm ⁻¹
$\text{Cu}_2(X^1\Sigma_g^+)$	0.2260	2.883	16.65	15.89	583.9	142.7	-6615	238665	276.1	0.00060	1.266	0.1048
文献 [12]	0.2220	2.046	8.069	30.56	92.89				264.6	0.00061	1.025	0.1087
$\text{Cu}_2(X^2\Sigma_g^+)$	0.2417	2.929	23.52	135.8	698.4	132.2	-5184	192788	265.7	0.00048	0.7341	0.1048

注: 1aJ = 1×10^{-18} J.

表 2 Cu_2^- 和 Cu_2^{2-} 的解析势能函数参数、力常数和光谱数据

团簇	R_e /nm	a_1 /eV·nm	a_2 /nm ⁻¹	a_3 eVnm ⁻²	a_4 /nm	f_2 /aJnm ⁻²	f_3 aJnm ⁻³	f_4 /aJnm ⁻⁴	ω_e /cm ⁻¹	α_e /cm ⁻¹	$\omega_e x_e$ /cm ⁻¹	B_e /cm ⁻¹
$\text{Cu}_2^-(X^2\Sigma_u)$	0.2400	11.36	-1.155	54.10	2.323	0.5772	-3.062	14.63	175.6	0.00094	1.430	0.092
$\text{Cu}_2^{2-}(X^1\Sigma_g)$	0.2500	22.22	-1.377	74.08	2.330	0.3117	-1.794	8.358	129.0	0.00127	1.885	0.085

4. 分子离子的能级分布

金属原子形成的双原子分子或离子可以看成是最简单的金属原子团簇, 金属原子或离子的价电子在凝聚态金属中将形成公有化电子, 一般常视为自由电子, 它们的电子能谱为连续的能带, 但如其大小

式中 $\rho = R - R_e$, R 为核间距, R_e 为平衡核间距. 图 5 中 Cu_2^{2+} 的势能曲线呈现完全排斥态.

根据力常数, 光谱数据与势能函数各参数之间的关系^[9, 11]可以计算 $\text{Cu}_2^{n\pm}$ 分子离子的力常数和光谱数据(表 1、表 2), Cu_2 的光谱数据与文献 [12] 吻合较好.

缩小到微米或纳米级的原子团簇时其电子不能视为无限自由的, 而是受边界约束其能谱不是连续能带, 而是具有分裂能级的特征, 可吸收光子由低能级跃迁到高能级, 能级间隔随原子团簇所带电荷的多少而变化, 因此研究原子团簇的能级分布显得十分重要. 我们采用 B3LYP/LANL2DZ 方法, 研究了 $\text{Cu}_2^{n\pm}$ ($n = 0, 1, 2$) 的能级分布情况(表 3 和图 6).

表 3 $\text{Cu}_2^{n\pm}$ ($n = 0, 1, 2$) 的能级参数

分子离子	$E_I/\text{a.u.}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{MOMO}}/\text{eV}$	E_{gap}/eV	电荷分布	
					Cu(1)	Cu(2)
Cu_2^{2+}	-	-0.79016	-0.66790	0.12226	1.00000	1.00000
Cu_2^+	-391.96874	-0.45044	-0.29307	0.15737	0.500000	0.500000
Cu_2	-392.30768	-0.20542	-0.08583	0.11959	0.00000	0.00000
Cu_2^-	-392.33241	0.03251	0.00293	0.08042	-0.500000	-0.500000
Cu_2^{2-}	-392.21398	0.15808	0.21699	0.05894	-1.00000	-1.00000

最高占据轨道的能量可近似作为原子团簇的费米能级, 最高占据轨道(HOMO)能量与最低空轨道

(LUMO)能量的差值作为能隙, 从图 6 可看出, 随着负电荷数的增加, 费米能级逐渐增大.

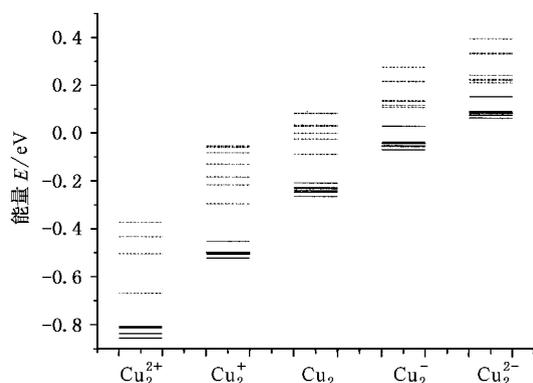


图 6 Cu_2^{n+} ($n=0, 1, 2$) 的能级分布曲线

5. 结 论

5.1. 电荷对分子离子稳定性的影响

原子离子的正价数可以很高,例如, Au 原子可电离为 Au^{52+} , U 原子甚至可以电离为裸核. 然而, 稳定的三、四价以上正电荷分子离子很少存在, 这与分子内正电荷对之间的排斥有关. 通常双原子分子或分子离子的势能曲线有一个势能极小的稳定态(图 1 和图 2), 而图 3 和图 4 势能曲线同时出现势能极小与极大. 势能极小是核排斥与化学键力平衡所致; 势能极大是化学键力和核的排斥力与负电荷之间的库仑排斥力平衡所致. 图 5 为 Cu_2^{2+} 的势能曲线, 该曲线仅具有对应于不稳定排斥态的排斥支, 无平衡核间距和平衡能量. 因为 Cu_2^{2+} 的离解通道为 $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^+$, Cu^+ 和 Cu^+ 除了化学键力和核排斥力外, 还存在正电荷对的库仑排斥力, 该曲线说明了库仑

排斥力与核的排斥力之和总是大于 Cu^+ 与 Cu^+ 的化学键力, 故其势能曲线是完全排斥的, 即 Cu_2^{2+} 分子离子不能稳定存在. 按以下顺序 $\text{Cu}_2^{2+} \rightarrow \text{Cu}_2^+ \rightarrow \text{Cu}_2 \rightarrow \text{Cu}_2^- \rightarrow \text{Cu}_2^{2-}$, 分子离子的总电子数逐渐增加, 极小点的平衡距离 (Cu_2^{2+} 无平衡距离) 逐渐增加, 极小点的能量也逐渐增加, 分子离子中库仑排斥力逐渐增大, 因此分子或分子离子稳定顺序为 $\text{Cu}_2^+ > \text{Cu}_2 > \text{Cu}_2^- > \text{Cu}_2^{2+}$.

5.2. 电荷对能级的影响

用 B3LYP/LANL2DZ 方法优化得到 Cu_2^+ , Cu_2 , Cu_2^- 和 Cu_2^{2-} 分子离子的平衡间距分别为 0.2222nm, 0.2260nm, 0.2389nm 和 0.2508nm, 其分子或分子离子的体积分别为 $34.33\text{cm}^3/\text{mol}$, $46.42\text{cm}^3/\text{mol}$, $53.75\text{cm}^3/\text{mol}$ 和 $66.23\text{cm}^3/\text{mol}$, 表 3 列出了 Cu_2^{n+} 分子离子的最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 的能级以及两者之间的能隙差 (E_{gap}), 最高占据轨道的能级反映了分子和分子离子失去电子能力的强弱, HOMO 能级越高, 该物质越易失去电子, 而 LUMO 能级在数值上与分子的电子亲和势相当, LUMO 能级越低, 该物质越易得到电子. 从表 3 可看出, Cu_2 的 HOMO 能级为负值, 说明 Cu_2 不易失去电子形成 Cu_2^+ 或 Cu_2^{2+} , 而 LUMO 为负值, Cu_2 比较易得到电子形成 Cu_2^- 和 Cu_2^{2-} . HOMO 与 LUMO 能隙差的大小反映了电子占据轨道向空轨道发生跃迁的能力, 在一定程度上代表了分子参与化学反应的能力, 从表 3 中可得出 Cu_2 、 Cu_2^+ 相对稳定, Cu_2^- 和 Cu_2^{2-} 具有较强的化学反应活性, 此结果与前面的势能曲线分析一致.

[1] Drowart J and Honig R E 1956 *Chem. Phys.* **25** 581

[2] Drowart J and Honig R E 1957 *Phys. Chem.* **61** 980

[3] Schissel P 1957 *Chem. Phys.* **26** 1276

[4] Ackerman M, Stafford F E and Drowart J 1960 *Chem. Phys.* **133** 1784

[5] Hilpert K 1979 *Phys. Chem.* **83** 161

[6] Gingerich K A, Shim I, Gupta S K and Kingcade J E 1985 *Jr. Surf. Sci.* **156** 495

[7] Delley B, Ellis D E and Freeman A J 1983 *Phys. Rev. B* **27** 2132

[8] Calaminic P, Köster A M and Vela A of 2000 *Chem. Phys.* **113** 2199

[9] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Beijing: Science press) p30-78 (in Chinese) [朱正和 1996 原子分子反应静力学 (北京: 科学出版社) 第 30-78 页]

[10] Li Q *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 501

[11] Wang H Y and Zhu Z H 2003 *Chin. Phys.* **12** 154

[12] Huber K P and Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold Company) p198

The effects of charge on the potential energy function and energy levels for $\text{Cu}_2^{n\pm}$ ($n = 0, 1, 2$)^{*}

Mao Hua-Ping¹⁾²⁾ Wang Hong-Yan^{1)†} Tang Yong-Jian³⁾ Zhu Zheng-He¹⁾ Zheng Sao-Tao³⁾

¹⁾ Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

²⁾ Department of Chemistry, Chongqing Three-georges College, Wanzhuo 404000, China)

³⁾ China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 9 April 2003 ; revised manuscript received 8 May 2003)

Abstract

A theoretical study on $\text{Cu}_2^{n\pm}$ ($n = 0, 1, 2$) using density functional method (B3LYP/LANL2DZ) shows that Cu_2 , Cu_2^+ , Cu_2^- , Cu_2^{2-} are stable. Electronic ground states are $^1\Sigma_g^+$ (Cu_2), $^2\Sigma_g^+$ (Cu_2^+), $^2\Sigma_u^-$ (Cu_2^-) and $^1\Sigma_g^-$ (Cu_2^{2-}) and their force constants and spectroscopic data have been worked out. The potential energy curves of Cu_2^- and Cu_2^{2-} have both minimum and maximum, which are the so-called "energy trapped" molecules, while Cu_2^{2+} is unstable. At the same time, the effect of charge on the potential energy function and energy levels for $\text{Cu}_2^{n\pm}$ ($n = 0, 1, 2$) are discussed.

Keywords : molecular ions, potential energy function, density function theory, energy level

PACC : 3110, 3120D, 3420

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10276028).

[†] Corresponding author E-mail :Wanghyxx@163.net