

钇小团簇的结构和电离势的计算*

毛华平^{1,2)†} 杨兰蓉¹⁾ 王红艳²⁾ 朱正和²⁾ 唐永建³⁾

¹⁾ 重庆三峡学院化学系, 万州 404000)

²⁾ 四川大学原子分子物理所, 成都 610065)

³⁾ 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2004 年 12 月 19 日收到, 2005 年 3 月 7 日收到修改稿)

采用密度泛函 DFT 中的 B3LYP 方法, 选择 LANL2DZ 双 ζ 基组, 优化并得到了 Y_n ($n = 2-8$) 小团簇的基态平衡结构, 同时计算出其电离势. 结果表明, 钇原子之间形成团簇最稳定的结构是倾向于平均配位数最大, 其电离势没有“奇-偶”振荡或“幻数”效应, 表明 Y_n 团簇光致电离开始主要发生在 Y 原子局域化的 4d 轨道上的电子而不是在 5s 上. 对 Tomasz 提出的钇团簇电离势的解析式进行合理地修正, 修正后电离势解析式的计算值与实验值更接近.

关键词: Y 团簇, 密度泛函, 平衡几何结构, 电离势

PACC: 3640, 3640B, 3120A, 3130J

1. 引言

过渡金属 Y 团簇, 由于电子自旋多重性导致电子状态较多和 s, p, d 轨道的电子参与成键的复杂性而成为人们关注的团簇. Verhaegan 等人最先研究了 Y_2 和 Y_3 ^[1,2] 小团簇的性质; Walch 和 Bauschlicher 采用 CASSCF-CI 方法在理论上研究了 Y_2 团簇的电子状态; Dingguo 和 Balasubramanian 采用相对论的从头计算 CASSCF/MRCI 方法研究 Y— Y_4 团簇的电离势^[3]; Tomasz 和 Halas 采用解析式计算了 Y_n 团簇的电离势^[4]; Stepanov 等研究了 Y 团簇的合成^[5]. 近年来许多物理学家对 4d 过渡金属奇妙的电子结构和磁性质显示出浓厚的兴趣^[6-15]. 研究过渡金属团簇的重要内容之一是确定其基态, 对过渡金属较大团簇进行准确地几何结构优化难度很大, 即在大多数情况下, 对团簇纳米尺度体系的结构和电离势的研究是很困难的, 必须探索新的研究方法. 密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 对于处理简单的和较大一点的金属团簇是成功的^[16]. 为了更好地弄清楚 Y 团簇的电子特性及规律, 有必要对 Y 团簇进行

精确地计算, 本文采用 DFT 对 Y_n 进行研究, 而对 Y_n ($n > 4$) 团簇进行从头计算的研究文献少见报道.

2. 计算方法

采用 Gaussian98 程序进行 DFT 计算, 用含有电子相关效应校正的 DFT 中的 B3LYP 方法 (由 Becke^[17] 建议的杂化交换函数和 Lee-Yang-Par^[18] 相关函数组成), 选择 LANL2DZ 基组, 用 11 ($4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$) 价电子壳层基集合的相对论有效势 (11-RECPs) 研究 Y_2 — Y_8 的小团簇. 自洽过程以体系的能量是否收敛为依据, 能量收敛精度优于 10^{-6} a. u.. 对 Y_n ($n = 2-8$) 团簇就各种不同的拓扑构型和可能的自旋多重性分别进行键长、键角优化, 最后从 *ab initio* 和修正后电离势解析式分别计算了团簇的垂直电离势, 并与实验值进行了比较.

3. 结果与讨论

3.1. 平衡几何结构

采用相对论有效原子势 (RECP) 和 DFT 中的

* 国家自然科学基金 (批准号: 10276028) 资助的课题.

† E-mail: maohuaping129mby@163.com

B3LYP/LANL2DZ 方法对 Y_2 — Y_8 团簇所有可能的几何结构进行键长和键角全面优化, 根据能量最低的原理得到了 Y_2 — Y_8 团簇的稳定基态结构, 如图 1 所示, 括号内为所属点群。

从图 1 可知, Y_2 是线性结构(a), 属于 $D_{\infty h}$ 群, 优化平衡结构的键长为 0.27546nm, 基电子态为 $5\Sigma_u^-$, 其振动频率 $\omega_e = 191.83149\text{cm}^{-1}$, 与 Walch 和 Bauschlicher 采用 CASSCF-CI 方法计算的结果一致; Y_3 团簇的基电子态为 2B_1 , 基态稳定结构具有 C_{2v} 对称性(b), Y_3 的三个原子构成等腰三角形, 其键长分别为 0.31869nm(腰)和 0.31884nm(底边), 键角 $\theta = 60.031^\circ$, 从 Y_3 的电子自旋共振(ESR)谱的精细结构

可以看出, 三个原子中有两个 Y 原子的电子结构相同, 另一个 Y 原子不同, Jahn-Teller 效应导致了 Y_3 具有 C_{2v} 的对称性, 精细结构还表明 Y_3 中未配对成键的电子 95% 是 d 电子, 因此低能量的电子态与激发态的 $Y(5s^14d^2)$ 原子有关^[3], 这与本文的计算结果相符合; Y_4 团簇分子近似正四面体的 C_s (c) 构型是基态构型; Y_5 (d) 为 W 形的平面近似等腰梯形结构; 六聚体 Y_6 (e) 的基态结构是八面体; Y_7 (f) 的基态结构是具有 C_i 对称性的十面体空间立体结构; Y_8 (g) 是属于 C_i 群的立体结构。根据平均配位数的定义^[16], 从图 1 可以看出, 除 Y_5 外, 所有团簇基态结构的平均配位数是其所对应的异构体中最大的。

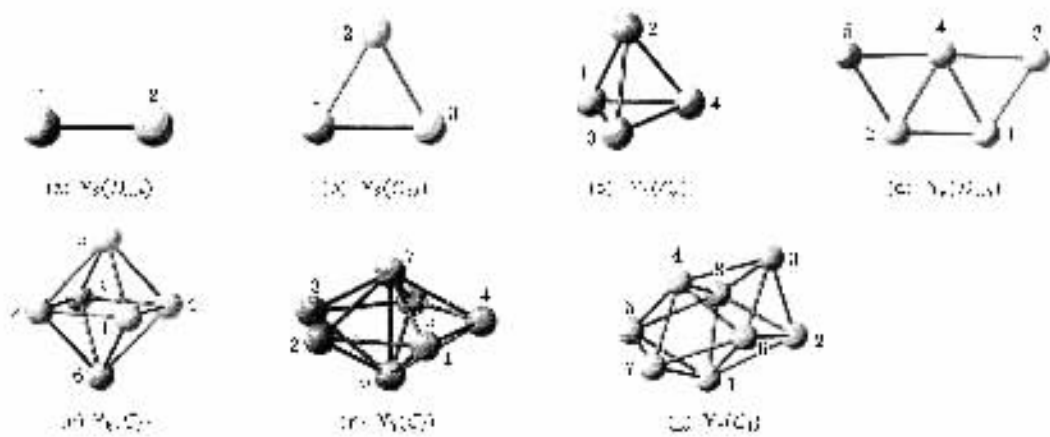


图 1 Y_2 — Y_8 团簇的基态结构及所属对称群

3.2. 团簇的电离势

3.2.1. 团簇电离势的 *ab initio* 计算

团簇的电离势 IP 可以通过计算中性和正离子基态能量之差得到, 计算结果见表 1。计算 Y_2^+ — Y_8^+ 团簇正离子的能量时, 是在 Y_2 — Y_8 团簇优化结果的基础上, 加上正电荷及对应的多重性, 采用和 Y_2 — Y_8 团簇优化时相同的 B3LYP 方法、相同的基集和收敛精度得到的。表 1 中还给出了钇小团簇电离势的实验值^[4]。从计算的结果和图 2 可以看出: 电离势没有像碱金属团簇所表现的明显的“奇-偶”振荡和“幻数”效应, 而 Y 团簇的实验光谱也没有“奇-偶”振荡和“幻数”效应, 证明了我们计算结果的合理性。实验光谱也暗示着 Y_n 团簇光致电离开始主要发生在 Y 原子局域化的 4d 轨道上的电子而不是在 5s 上。为了比较, 我们还采用了一个较小的基组 sto-3g 进行计算, 从图 2 的对比可以看出, 采用小基组 sto-3g

计算的结果与实验值相差较大, 而采用较大基组 lanl2dz 计算的结果与实验值基本接近。

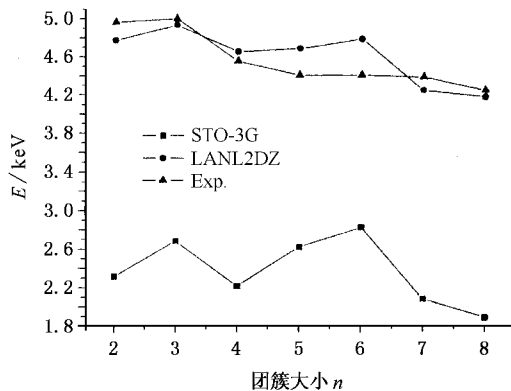


图 2 Y 团簇的垂直电离势与团簇大小的关系

3.2.2. 团簇电离势的解析式计算

金属团簇获得的方法之一是通过激光烧蚀, 从液态冷却到固态而产生的, 由于表面张力的作用, 它

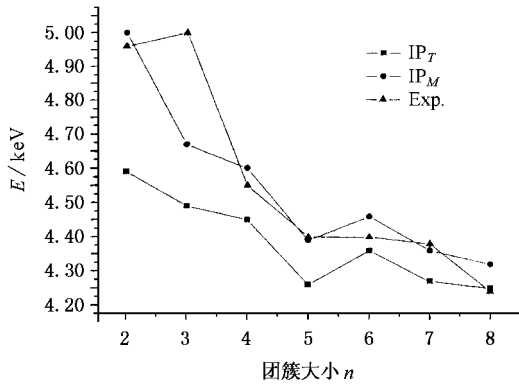


图3 团簇的大小与解析式计算的电离势、实验值的关系(IP_T 为原公式(1)的计算值, $Exp.$ 为实验值^[5], IP_M 为本文提出的(4)式的计算值)

的形状近似一个球体,团簇不大时,表面张力较大.在这个形状上,通过光电离质谱法对团簇进行电离势的测定.Tomasz等人提出了如下计算Y团簇电离势的解析式^[4]

$$IP_T = f(R/r) \\ = WF \left[(1 + r/R)^{-1} + \frac{4r(1 + 4r/R)}{R(1 + 2r/R)^2} \right], \quad (1)$$

$$R/r = f(n) = 1.30n^{1/3}. \quad (2)$$

由(1)和(2)式得到 IP_T 和 n 的关系为

$$IP_T = f(n). \quad (3)$$

上面三式中各符号的含义分别为

IP_T 为团簇 Y_n 的电离势计算值;

r 为Y原子的原子半径;

R 为团簇的引力中心到团簇中最远原子表面的距离;

WF为Y金属块体的电离势,基值为3.14eV;

n 为组成团簇的原子数.

Tomasz等人对 n 较小的处理办法是认为Y原子是规则密堆集的,而实际上是当团簇尺寸较小时,每增加一个原子,团簇的结构会发生较大的变化,即所谓的“重构”,又由于表面张力较大,所以按规则的密堆集处理误差较大,只有当团簇的尺寸达到一定大小时,增加的原子数则不再发生重构.基于此,本文提出如下的公式加以解决,计算的结果更接近于实验值.

$$IP_M = (\overline{R_{\text{块体}}}/\overline{R_n})^{1/3} IP_T. \quad (4)$$

解析式(4)中各项的物理意义分别为

IP_M 为团簇 Y_n 采用解析式(4)的电离势计算值;

IP_T 为Tomasz等人采用解析式(1)对团簇 Y_n 的电离势计算值;

$\overline{R_{\text{块体}}}$ 为Y金属块体中Y原子之间的平均键长,其值为0.3596nm;

$\overline{R_n}$ 为本文采用 $ab initio$ 对小团簇平均键长的计算值;

1/3为修正指数参数.

从图3可以看出,钇小团簇采用(1)式计算的垂直电离势的值与实验值之间的差较大,而采用本文提出的(4)式的计算值与实验值较符合.从表1可以看出,随着 n 的增加 $\overline{R_n}$ 逐渐接近于 $\overline{R_{\text{块体}}}$, $(\overline{R_{\text{块体}}}/\overline{R_n}) \rightarrow 1$ 即 $(\overline{R_{\text{块体}}}/\overline{R_n})^{1/3}$ 值 $\rightarrow 1$, $IP_M \rightarrow Exp$ 值,表明将小团簇理想上的紧密堆集球体模型(1)式修正为实际上的椭球体(4)式的合理性.

表1 团簇的半径与Y原子半径的比率、三种垂直电离势、实验值与团簇原子数的关系

n	R/r	IP_T	IP_M	$ab initio$	$Exp.$ ^[4]	$(\overline{R_{\text{块体}}}/\overline{R_n})^{1/3}$
3	2	4.59	5.00	4.77	4.96	1.092
3	$1 + 2/\sqrt{3} \approx 2.155$	4.49	4.67	4.93	5.00	1.041
4	$1 + \sqrt{3}/2 \approx 2.225$	4.45	4.60	4.75	4.55	1.033
5	$1 + \sqrt{8}/3 \approx 2.633$	4.26	4.39	4.67	4.40	1.030
6	$1 + \sqrt{2} \approx 2.414$	4.36	4.46	4.78	4.40	1.025
7	2.60	4.27	4.36	4.23	4.38	1.021
8	2.66	4.25	4.34	4.17	4.24	1.023

注: IP_T 为原(1)式的计算值; IP_M 为本文提出的(4)式的计算值; $Exp.$ 为实验值^[4]; $\overline{R_n}$ 为团簇的平均键长.

4. 结 论

通过对 Y_2 — Y_8 团簇基态结构电离势计算数据的分析和研究,得到如下结论:

1. Y_2 , Y_3 和 Y_4 的基态分别为直线型、 C_{2v} 角型和不规则四面体结构, Y_5 的基态为平面结构, Y_6 — Y_8 的基态为立体结构.除 Y_5 外,所有团簇基态结构的平均配位数是其所对应的异构体中最大的.

2. Y团簇的垂直电离势没有“奇-偶”效应和“幻数”效应,与Knickelbein报告的Y团簇的光致电离实验光谱结果一致,即Y团簇最显著的特征之一是其实验光谱缺乏“幻数”效应和“奇-偶”效应相符合,这意味着Y团簇的光致电离开始主要是从局域4d轨道进行的而不是5s轨道.

3. 在Tomasz等人提出计算Y团簇电离势的解

析式的基础上, 本文提出如下的公式加以修正, 修正后的解析式的计算结果更接近于实验值. 在 $IP_M = (\overline{R_{\text{块体}}}/\overline{R_n})^3 IP_T$ 中, $\overline{R_{\text{块体}}}$ 为 Y 金属块体的平均键长, 其值为 0.3596 nm, $\overline{R_n}$ 为本文采用 *ab initio* 对小团簇的平均键长计算值, $1/3$ 为修正指数参数. 从图 3 可

以看出, 小团簇采用(1)式计算的垂直电离势的值与实验值之间的差较大, 而采用本文提出的(4)式的计算值与实验值较符合. 显然, 随着 n 的增加, $IP_M \rightarrow IP_{\text{Exp}}$, 表明将小团簇理想上的紧密堆积球体模型(1)式修正为实际上的椭球体(4)式的合理性.

[1] Verhaegen G, Smoes S and Drowart J 1964 *Chem. Phys.* **40** 239
 [2] Knight L B *et al* 1983 *Chem. Phys.* **79** 5820
 [3] Dingguo D and Balasubramanian K 1995 *Chem. Phys. Lett.* **238** 203
 [4] Tomasz D and Halas S 2001 *Chem. Phys. Lett.* **341** 195
 [5] Stepanov A L *et al* 2002 *Surface Engineering, Surface Instrumentation & Vacuum Technology* **64** 9
 [6] Goodwin L and Salahub D R 1993 *Phys. Rev. A* **47** 774
 [7] Cox A J, Louderback J G and Bloomfield L A 1994 *Phys. Rev. B* **49** 12295
 [8] Reddy B V, Khanna S N and Dunlap B I 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3323

[9] Estiu G L and Zerner M C 1993 *Quantum Chem.* **27** 195
 [10] Yang Jinlong *et al* 1994 *Phys. Rev. B* **50** 7173
 [11] Yang Jinlong, Toigo F and Wang Kelin 1994 *Phys. Rev. B* **50** 7915
 [12] Yang Jinlong *et al* 1996 *Phys. Lett. A* **212** 253
 [13] Villasenor G *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **55** 15084
 [14] Deng Kaiming *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11907
 [15] Ding Changgeng *et al* 1999 *Phys. Lett. A* **256** 417
 [16] Mao H P *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1766 [in Chinese] 毛华平等 2004 *物理学报* **53** 1766
 [17] Becke A D 1992 *Chem. Phys.* **96** 2155
 [18] Gill P M *et al* 1992 *Chem. Phys. Lett.* **197** 499

Calculation of ionization potential and geometry of small yttrium metal clusters^{*}

Mao Hua-Ping^{1,2†} Yang Lan-Rong¹⁾ Wang Hong-Yan²⁾ Zhu Zheng-He²⁾ Tang Yong-Jian³⁾

¹⁾ Department of Chemistry, Chongqing Three-Gorge College, Wanzhou 404000, China)

²⁾ Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

³⁾ Research Center of Laser Fusion, Mianyang 621900, China)

(Received 19 December 2004; revised manuscript received 7 March 2005)

Abstract

The equilibrium geometrical structures of ground state of small Y_n ($n = 2-8$) clusters are optimized by mean of density functional theory (DFT), and the ionization potentials are calculated. The results show that the most stable structures of clusters tend to maximize the average coordination number of Y atoms. The value of ionization potential shows no magic number or odd-even alternations, this would imply that the threshold for photoionization occurs mainly from a localized 4d orbital rather than from a 5s orbital of Y clusters. It is the first time to come up with a modification of the analytical formula of calculating ionization potential of Y clusters proposed by Tomasz, and the new analytical formula is in better agreement with experiment.

Keywords: yttrium cluster, density functional theory, equilibrium geometries, ionization potential

PACC: 3640, 3640B, 3120A, 3130J

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

[†] E-mail: maohuaping129mby@163.com