

# 密度泛函理论研究 $Sc_n$ , $Y_n$ 和 $La_n$ ( $n = 2-10$ ) 团簇的稳定性、电子性质和磁性\*

李喜波<sup>1)</sup> 罗江山<sup>1)</sup> 郭云东<sup>2)</sup> 吴卫东<sup>1)</sup> 王红艳<sup>3)</sup> 唐永建<sup>1)†</sup>

1) 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

2) 内江师范学院物理系, 内江 641112)

3) 西南交通大学理学院, 成都 610031)

(2007 年 11 月 25 日收到, 2008 年 3 月 26 日收到修改稿)

通过采用密度泛函理论对  $Sc_2$ ,  $Y_2$  和  $La_2$  基本性质的计算, 选择在较优理论水平下系统地研究了  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇的几何结构、稳定性、电子性质和磁性及其随团簇尺寸的变化趋势. 此同族三种团簇的稳定性由原子密堆积几何结构效应决定, 幻数均表现出一致的结果.  $La_n$  团簇的能隙比  $Sc_n$  和  $Y_n$  团簇的能隙大, 计算获得了团簇的电离势和电子亲和势数据,  $Y_n$  团簇的电离势与实验值相符, 最小极化率规律可很好地表征团簇的稳定性. 三种团簇均具有较大的磁矩, 磁矩与团簇的自旋多重度、几何和电子结构密切相关, 理论值与实验值符合较好, 随着团簇尺寸的增加三种团簇的平均磁矩总体上呈递减的趋势并有局部振荡的特征.

关键词:  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  团簇, 密度泛函理论, 电子性质, 磁矩

PACC: 3640, 3640B, 7115M, 3520M

## 1. 引 言

过渡金属团簇由于具有特殊的电子结构性质、催化、热力学和光学特性及反常的磁性而引起了人们的研究兴趣. 过渡金属元素的 d 壳层电子被部分地占据及具有复杂的电子和能级结构性质, 如 Sc 是过渡金属中第一族的第一个元素, Sc 原子的电子组态为  $3d^1 4s^2$ , 与其他的稀土金属不同, 其 3d 轨道只有一个电子且 4f 轨道没有电子, 因而  $Sc_n$  团簇的电子性质和磁性可能与其他过渡金属会有较明显的差异. 另外, 过渡金属团簇可能有大量的亚稳态异构体与基态的能量很相近, 以及受到 Jahn-Teller 效应的影响, 因此团簇的基态和稳定结构将会隐藏于大量的异构体中. 密度泛函理论(DFT)现已被广泛应用于过渡金属团簇性质的研究中, 可以较好地了解团簇的基态、几何结构、能量、电子性质和磁性.

对于过渡金属 Sc, Y 和 La 团簇, 目前人们大都仅局限在对其二聚物和三聚物的基态、振动频率和离解能等基本性质的研究<sup>[1-23]</sup>. 实验方面, Knight

等<sup>[23]</sup>通过共振拉曼谱(RRS)研究了  $Sc_3$  和  $Y_3$  的离解能、振动频率和基态, Zhao 等<sup>[24]</sup>研究了  $Sc_4$  团簇的吸收谱和拉曼谱, Fang 等<sup>[8]</sup>研究了  $Y_2$  的 RRS 和吸收谱, 而实验上仅有对  $La_2$  基本性质的研究<sup>[9, 43]</sup>. Knickelbein 用脉冲激光蒸发法生成了  $Y_n$  ( $n = 2-31$ ) 团簇, 用光电子谱研究了它们的电离势<sup>[25]</sup>, 并用 Stern-Gerlach 分子束偏转法实验研究了  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 5-20$ ) 团簇的磁学性质<sup>[26]</sup>. 理论方面, Torrens<sup>[27, 28]</sup>采用偶极偏振模型计算了  $Sc_n$  ( $n \leq 7, 12, 17$  和  $74$ ) 团簇的分子极性; Yuan 等<sup>[29]</sup>采用 DFT 对  $Sc_n$  ( $n = 2-14$ ) 团簇的几何结构、电子性质和磁学性质进行了研究. 毛华平等<sup>[30]</sup>应用 DFT 研究了  $Y_n$  ( $n = 2-8$ ) 团簇的几何结构和电子性质, 计算了团簇的电离势; Dai 等<sup>[31]</sup>用 CASSCF 方法计算了  $Y_n$  ( $n = 1-4$ ) 团簇的电离势; Ding 等<sup>[32]</sup>研究了  $Y_{13}$  团簇的电子性质和磁学性质; Durakiewicz 等<sup>[33]</sup>用导电球形液滴法计算了  $Y_n$  团簇的电离势. 在对  $La_n$  团簇的理论研究中, Zhang 等<sup>[34]</sup>用 DFT 研究了  $La_n$  ( $n = 2-14$ ) 团簇稳定性, Lyalin 等<sup>[35]</sup>用 DFT 对  $La_n$  ( $n = 2-14$ ) 团簇

\* 国家自然科学基金(批准号: 10774104)和高温高密度等离子体物理国防科技重点实验室基金(批准号: 9140C6805020806)资助的课题.

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

的结构和磁性进行了研究等,而对  $\text{La}_n$  团簇的电子性质,如垂直电离势  $V_{\text{IP}}$  和电子亲和势  $E_{\text{A}}$  等还没有相关的研究.本文采用 DFT,通过对  $\text{Sc}_2$ ,  $\text{Y}_2$  和  $\text{La}_2$  二聚物在不同理论水平下的计算,选取恰当的交换相关方程和基组,系统地分析比较了  $\text{Sc}_n$ ,  $\text{Y}_n$  和  $\text{La}_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇的几何结构、稳定性、电子性质和磁性及其随团簇尺寸的变化趋势.

## 2. 理论计算方法

在 DFT 框架下,团簇的几何结构、能级和电子

性质的计算结果与所选择的交换相关方程和基组有很大的关系.为了验证计算方法的可靠性,首先对  $\text{Sc}_2$ ,  $\text{Y}_2$  和  $\text{La}_2$  二聚物的基本性质进行计算,即选择不同的交换相关方程和基组,计算了  $\text{Sc}_2$ ,  $\text{Y}_2$  和  $\text{La}_2$  的基态、键长、振动频率和离解能等性质,并与其他理论值和实验值进行比较.文中采用的交换相关方程包括:PBE1PBE, BP86, B3LYP 和 PW91, 结合 11 价电子 ( $\text{Sc}: 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ ,  $\text{Y}: 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$ ,  $\text{La}: 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ) 壳层基集合的相对论有效势(11-RECP), 分别选择 LANL2DZ 和 CEP-121G 基组计算, 结果如表 1 所列.

表 1 不同理论水平下对  $\text{Sc}_2$ ,  $\text{Y}_2$  和  $\text{La}_2$  二聚物的基态、键长  $R$ 、谐振频率  $\omega_e$  和离解能  $D_e$  的计算值及实验值

团簇	基 组	基态	$R/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$	
$\text{Sc}_2$	B3LYP	$^1\Sigma_g$	0.221	319.1	1.45	
	PBE1PBE	$^1\Sigma_g$	0.220	311.1	1.32	
	PW91	$^3\Sigma_g$	0.233	306.38	2.37	
	BP86	$^3\Sigma_g$	0.232	307.53	1.44	
	B3LYP	$^5\Sigma_u$	0.260	263.61	1.48	
	PBE1PBE	$^5\Sigma_g$	0.241	291.95	1.47	
	PW91	$^5\Sigma_u$	0.264	247.30	2.43	
	BP86	$^5\Sigma_u$	0.264	246.58	1.58	
	文献 1 计算值		$^5\Sigma_u$	0.258	257	2.34, 2.43
	文献 2 计算值			0.256—0.265	227—261	
	文献 3—5 实验值		$^5\Sigma_u^-$		239.9	$1.65 \pm 0.22$
	$\text{Y}_2$	B3LYP	$^5\Sigma_u$	0.293	188.9	1.12
PBE1PBE		$^5\Sigma_u$	0.292	194.1	1.49	
PW91		$^5\Sigma_u$	0.293	186.2	2.10	
BP86		$^5\Sigma_u$	0.294	184.8	1.50	
B3LYP			0.295	184.4	1.35	
PBE1PBE		$^5\Sigma_u$	0.293	190.1	1.10	
PW91		$^5\Sigma_u$	0.295	182.0	2.24	
BP86		$^5\Sigma_u$	0.295	180.6	1.54	
文献 6 计算值				0.272—0.279	193.5—213.9	1.41—1.73
文献 7 计算值				0.255—0.263		
文献 3, 8—11 实验值			$^5\Sigma_u^-$		185, 184.4	$1.62 \pm 0.22$
$\text{La}_2$		B3LYP	$^3\Sigma_u$	0.300	165.8	1.69
	PBE1PBE	$^3\Sigma_u$	0.287	220.9	2.36	
	PW91	$^3\Sigma_u$	0.300	163.2	3.71	
	BP86	$^3\Sigma_u$	0.300	162.6	1.09	
	B3LYP	$^5\Sigma_g$	0.300	161.3	1.51	
	PBE1PBE	$^5\Sigma_g$	0.297	173.1	1.70	
	PW91	$^5\Sigma_g$	0.300	157.7	1.62	
	BP86	$^5\Sigma_g$	0.300	157.3	1.83	
	文献 12 计算值			$0.270 \pm 0.003$	$186 \pm 13$	$2.31 \pm 0.13$
	文献 3, 9, 13 实验值			0.28	$236 \pm 0.8$	$2.52 \pm 0.22$

现有的理论研究一致认为  $Sc_2$  的基态为  $^5\Sigma_u^{-[11]}$ , 并与电子自旋共振谱(ESR)的实验结果相符合<sup>[14]</sup>. RRS 实验<sup>[4]</sup>分析得出  $Sc_2$  的振动频率为  $239.9\text{ cm}^{-1}$ , 而理论研究认为在  $227-261\text{ cm}^{-1}$  之间<sup>[21]</sup>.  $Sc_2$  的键长没有相关的实验数据, DFT 各方法计算<sup>[2,45]</sup>得出  $Sc_2$  的键长为  $0.256-0.265\text{ nm}$  或  $0.263 \pm 0.002\text{ nm}$ . 本文采用不同的 DFT 水平对  $Sc_2$  的计算表明: LANL2DZ 基组对  $Sc_2$  基态的估计均是单重态或三重态, 并低估了键长和离解能以及高估了谐振频率, 不论与哪种交换-相关方程结合, 此基组均与其他理论计算结果和实验值存在较大的差异. 而采用 CEP-121G 基组很好地确定了  $Sc_2$  的基态, 计算结果均为五重态, 对  $Sc_2$  键长的计算也与其他理论值和实验值较接近(表 1). 对于  $Sc_2$  的振动频率和离解能, 只有在 BP86/CEP-121G 理论水平下的计算值与其他理论值和实验值相符合.

文献 3 采用 ESR 实验得出  $Y_2$  的基态为  $^5\Sigma_u^-$ , 与本文的计算结果一致, 而 Walch<sup>[16]</sup>和 Bauschlicher 等<sup>[17]</sup>采用 CASSCF-CI 方法计算的结果为  $^5\Sigma_u^-$ . RRS 实验<sup>[3,8]</sup>给出  $Y_2$  的振动频率为  $185$  或  $184.4\text{ cm}^{-1}$ , 本文除了采用 PBE1PBE 方程得到的振动频率有些偏大外, 其他方法均与实验值较接近.  $Y_2$  的键长用 Pauling 规则估计约为  $0.274\text{ nm}$ <sup>[7]</sup>, 而 DFT 计算结果均大于这一值, 约为  $0.293 \pm 0.002\text{ nm}$ .  $Y_2$  离解能的实验值为<sup>[3,9]</sup>  $1.62 \pm 0.22\text{ eV}$ , PW91 方程过高地估计了  $Y_2$  的离解能, 只有 BP86 方程的结果与实验值较符合, 其他方程的计算结果均比实验值要小很多. 基组的选择对  $Y_2$  基本性质的影响不如  $Sc_2$  那样明显.

对于  $La_2$  二聚物, 采用 LANL2DZ 基组所得的基态均为三重态  $^3\Sigma_u^-$ , CEP-121G 基组所得的基态为五重态  $^5\Sigma_g^-$ , 而实验上还没有观测到  $La_2$  的基态. 从表 1 不难看出, 只有在 PBE1PBE/LANL2DZ 水平下计算的  $La_2$  基本性质参数包括平均键长( $0.287\text{ nm}$ )与实验值( $0.280\text{ nm}$ ), 振动频率( $220.9\text{ cm}^{-1}$ )与实验值( $236 \pm 0.8\text{ cm}^{-1}$ ), 离解能( $2.36\text{ eV}$ )与实验值( $2.52 \pm 0.22\text{ eV}$ )都较为接近.

基于以上各种方法对  $Sc_2$ ,  $Y_2$  和  $La_2$  的计算分析, 我们选择了不同的理论水平对  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 3-10$ ) 团簇进行计算, 对  $Sc_n$  和  $Y_n$  团簇选择 BP86 方程结合 CEP-121G 基组, 对  $La_n$  团簇采用 PBE1PBE 方程结合 LANL2DZ 基组进行计算. 计算采用 Gaussian 03 程序, 自洽场的收敛精度为  $10^{-8}$ , 考虑了

多种异构体作为初始构型, 对其稳定性和相对能量进行分析, 所有优化后的构型都做了频率分析且没有虚频时, 才可认为得到的结构不是过渡态或高阶鞍点, 而均是极小值或局域最小值.

### 3. 计算结果及分析

#### 3.1. 平衡几何结构

采用 DFT 计算得到的  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 3-10$ ) 团簇的几何结构如图 1 所示, 表 2 列出了最低能量结构团簇的几何结构性质参数.

Knight 等<sup>[23]</sup>用 ESR 实验测得  $Sc_3$  的基态为  $^2A'_1$ , 而 Moskovits 等<sup>[41]</sup>用 RRS 研究认为  $Sc_3$  的基态为  $^2E'$ , Walch<sup>[16]</sup>采用 CASSCF/CI 方法计算  $Sc_3$  得到的基态为  $^2A'_1$ , 键长为  $0.304\text{ nm}$ , 而 Pápai 等<sup>[18]</sup>采用 DFT 计算得到  $Sc_3$  的基态均为  $^2A'_1$ , 键长分别为  $0.283$  和  $0.281\text{ nm}$ . 本文在 BP86/CEP-121G 水平下得到的基态为  $^2A'_1$ ,  $Sc_3$  的 3 个原子构成等边三角形(3A), 其键长为  $0.284\text{ nm}$ , 具有  $D_{3h}$  对称性, 计算得到的谐振频率为  $164.2$  和  $266.9\text{ cm}^{-1}$ , 与实验值  $150$  和  $248\text{ cm}^{-1}$  符合较好<sup>[41]</sup>. 本文采用的 BP86/CEP-121G 方法很好地描述了  $Sc_3$  团簇的性质.  $Sc_3$  还有一个低激发态的直线形结构异构体, 其能量比最稳定结构的能量高  $1.073\text{ eV}$ .  $Sc_4$  团簇为近似正四面体的  $S_4$  基态构型(4A), 基态为三重态  $^3A$ , 优化得到平面结构的团簇能量均比三维结构的能量高很多, 即  $Sc_n$  团簇从含有 4 个原子开始便开始出现三维结构的最稳定构型.  $Sc_5$  的基态结构为  $C_{3v}$  对称性的三棱双锥(5A), 基态为双重态, 四棱锥型结构的异构体(5B)的对称性为  $C_{4v}$ , 为四重态  $^4B_2$ , 其能量比基态能量高  $2.425\text{ eV}$ , 而平面结构的团簇能量比最低能量结构(5A)高很多. 六聚体  $Sc_6$  的基态结构是加帽三棱双锥(6A), 对称性为  $C_{2v}$ , 基态为五重态  $^5A_1$ , 三重态  $^3B_2$  的能量比基态能量仅高  $0.021\text{ eV}$ , 二者几乎是简并的, 具有  $D_{2h}$  对称性的异构体 6B 的能量比基态能量高  $0.2\text{ eV}$ , 而具有  $O_h$  对称性的异构体 6C 的能量比基态能量高  $18.068\text{ eV}$ .  $Sc_7$  的基态结构是具有  $C_s$  对称性的五棱双锥结构(7A), 由于 Jahn-Teller 效应使其从较高对称性的  $D_{5h}$  畸变为  $C_s$  对称性, 基态为二重态  $^2A$ , 优化得到与基态能量几乎简并的异构体分别为 7B, 7C 和 7D, 比最稳定结构 7A 的能量分别

高 0.544 eV, 0.862 和 0.893 eV.  $Sc_8$  的基态结构为  $C_{2v}$  对称性的 8A 结构, 为五重态  $^5A$ .  $Sc_8$  存在另外两个与基态能量几乎简并的异构体 8B 和 8C, 比基态能量分别高 0.416 和 0.790 eV, 两者均为三重态.  $Sc_9$  的最低能量结构为  $C_s$  对称性的三维结构 9A, 基态为二

重态  $^2A$ .  $Sc_9$  还优化得到了多个与基态能量几乎简并的异构体结构, 它们与基态能量分别只相差 0.275 eV(9B), 0.766 eV(9C), 0.723 eV(9D), 1.491 eV(9E).  $Sc_{10}$  的稳定结构为  $C_{3v}$  对称性的 10A 结构, 基态为三重态  $^3A$ .

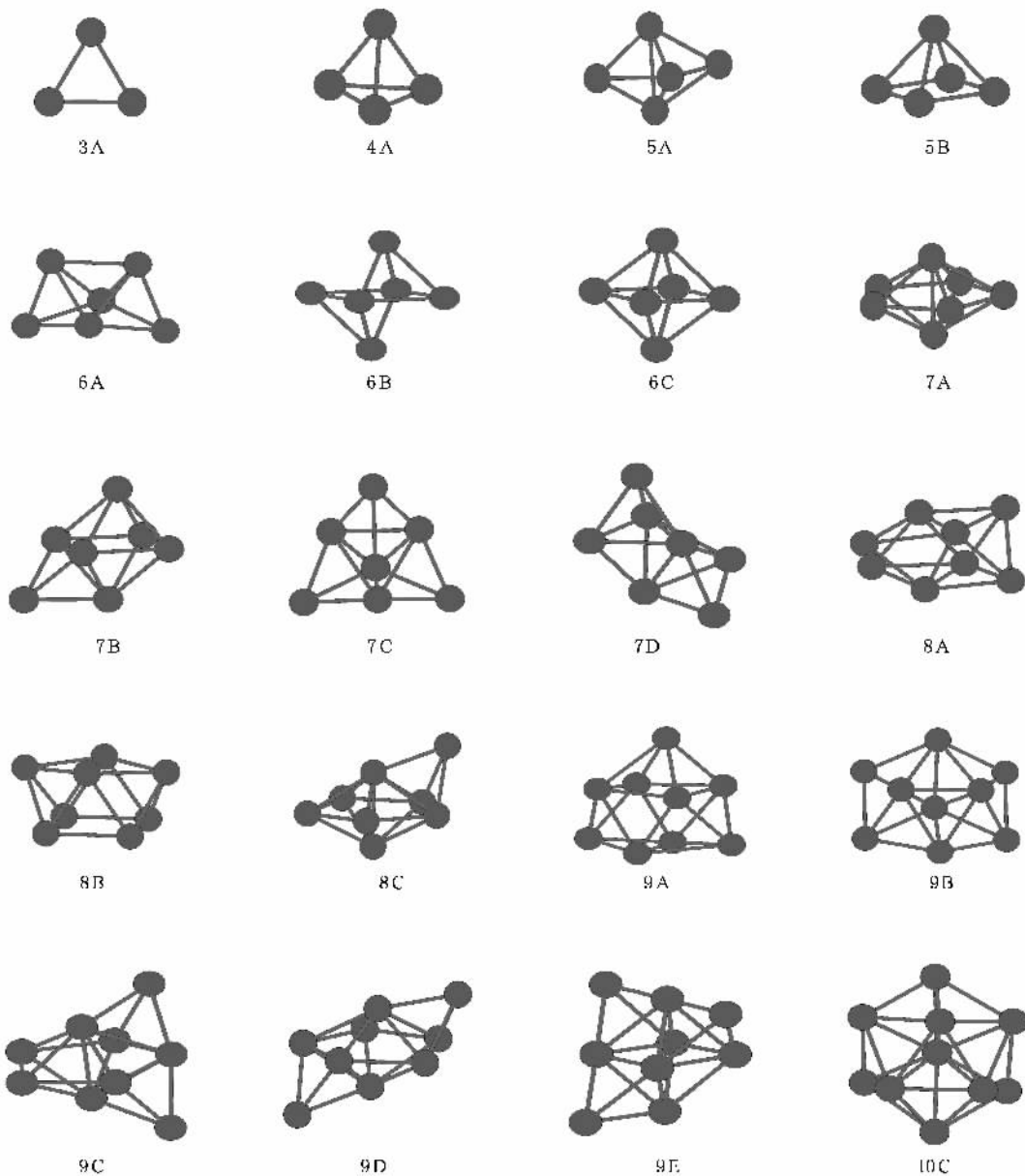


图 1 DFT 方法优化得到的  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n=3-10$ ) 团簇的几何结构

$Y_3$  团簇最稳定结构与  $Sc_3$  类似,  $Y_3$  的 3 个原子构成等边三角形 (3A), 其键长为 0.318 nm, 对称性为  $D_{3h}$ . BP86/CEP-121G 方法得到的稳定结构与 ESR 实验值和 CASSCF/MRSDCI 理论计算结果一致<sup>[14,18]</sup>. 本文计算得到基态为  $^2A_1'$ , 与文献[19]的计算结果一致, 但是与实验<sup>[14]</sup>得到的  $Y_3$  基态 ( $^2B_2$ ) 不同, 计算得

到的谐振频率为 123.2 和 181.2  $cm^{-1}$ ,  $Y_3$  的直线形结构异构体的能量比基态能量高 1.200 eV.  $Y_4$  团簇的稳定结构为  $T_d$  对称性的正四面体 (4A), 基态为三重态  $^3A$ . 优化得到的平面结构的能量均比三维结构的能量高很多, 即  $Y_n$  团簇也是从含有 4 个原子开始即出现三维结构的最稳定构型.  $Y_5$  的基态结构为

表 2  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 3-10$ ) 团簇的基态、对称性、平均键长  $R$ 、平均配位数  $N_C$  和平均结合能  $E_b$  的计算值

$Sc_n$					$Y_n$					$La_n$				
结构	对称性	$R/nm$	$N_C$	$E_b/eV$	结构	对称性	$R/nm$	$N_C$	$E_b/eV$	结构	对称性	$R/nm$	$N_C$	$E_b/eV$
3A	$D_{3h}$	0.284	2.00	1.15	3A	$D_{3h}$	0.318	2.00	1.33	3A	$C_{2v}$	0.328	2.00	1.48
4A	$S_4$	0.279	3.00	1.58	4A	$T_d$	0.311	3.00	1.75	4A	$T_d$	0.331	3.00	1.89
5A	$C_{3v}$	0.288	3.60	1.78	5A	$C_{3v}$	0.325	3.60	1.93	5B	$D_{3h}$	0.347	4.00	2.04
6A	$C_{2v}$	0.297	4.00	1.92	6A	$C_{2v}$	0.341	4.00	2.09	6B	$D_{2h}$	0.352	3.33	2.15
7A	$C_s$	0.286	4.28	2.12	7A	$C_s$	0.336	4.28	2.30	7A	$C_s$	0.348	4.28	2.44
8A	$C_{2v}$	0.304	4.63	2.18	8A	$C_{2v}$	0.348	4.63	2.32	8B	$C_s$	0.363	4.70	2.47
9A	$C_s$	0.299	4.67	2.25	9B	$C_{2v}$	0.340	4.56	2.40	9B	$C_{2v}$	0.357	4.56	2.68
10A	$C_{3v}$	0.310	4.90	2.28	10A	$C_{3v}$	0.354	4.90	2.43	10A	$C_{3v}$	0.341	4.90	2.73

三棱双锥  $C_{3v}$  对称性的 5A 构型, 基态为双重态, 没有得到四棱锥结构(5B).  $Y_6$  的基态结构是加帽三棱双锥结构(6A), 对称性为  $C_{2v}$ , 基态为  $^3A$ , 具有  $D_{2h}$  对称性的 6B 异构体为五重态, 能量比基态能量仅高 0.093 eV, 两者几乎是简并态.  $Y_7$  的基态结构是具有  $C_s$  对称性的五棱双锥结构(7A), 基态为二重态  $^2A$ , 仅优化得到一个异构体 7C, 为四重态, 比基态能量高 0.834 eV.  $Y_8$  最稳定结构是  $C_{2v}$  对称性的 8A 构型, 基态为五重态  $^5A$ ;  $Y_8$  存在一个与基态能量几乎简并的异构体 8C, 比基态能量仅高 0.815 eV, 为五重态. 与  $Sc_9$  的最低能量结构不同,  $Y_9$  的最稳定结构是  $C_{2v}$  对称性的三维结构 9B, 基态为  $^4A_1$ ; 具有  $C_s$  对称性的三维结构(9A) 的能量比  $C_{2v}$  结构的能量高 0.124 eV.  $Y_{10}$  的稳定结构为  $C_{3v}$  对称性的结构 10A, 是在  $Y_9$  最稳定构型上加一个原子得到, 基态为三重态  $^3A$ .

在 PBE1PBE/LANL2DZ 水平上计算得到的  $La_3$  团簇的基态为四重态  $^4A''$ , 基态结构为具有  $C_{2v}$  对称性的等腰三角形构型, 三角形的腰长为 0.326 nm, 底边长为 0.333 nm, 与 Erkoc 等<sup>[20]</sup>和 Luo 等<sup>[21]</sup>采用经验势算法得到的结果不同, 他们认为  $La_3$  的稳定结构为等边三角形, 但本文结果与其他 DFT 方法的结果一致<sup>[22]</sup>, 计算得到  $La_3$  的谐振频率为 68.93, 85.73 和 147.89  $cm^{-1}$ .  $La_4$  团簇的稳定结构为规则的正四面体(4A), 基态为九重态  $^9A$ . 与  $Sc_5$  和  $Y_5$  不同,  $La_5$  的最低能量结构为  $D_{3h}$  对称性的四棱锥(5B), 三棱双锥结构(5A) 为其简并态, 两者的能量仅差 0.0124 eV, 为二重态.  $La_6$  的最低能量结构为  $D_{2h}$  对称性的 6B 构型, 基态为七重态  $^7B_2$ , 与  $Sc_6$  和  $Y_6$  的最稳定结

构(6A) 相比,  $La_6$  的基态结构(6B) 能量比其异构体(6A) 的能量高 0.156 eV.  $La_7$  的最低能量结构为五棱双锥(7A), 基态为四重态  $^4A$ , 由  $D_{5h}$  对称性畸变为  $C_s$  对称性, 其两个异构体 7B 和 7D 的能量比基态能量分别高 0.248 和 0.394 eV.  $La_8$  的稳定结构为  $C_s$  对称性的 8B 结构, 基态为单重态  $^1A$ , 其异构体 8A 和 8C 的能量比其分别高 0.049 和 2.541 eV.  $La_9$  的稳定结构为  $C_{2v}$  对称性的 9B 结构, 基态为四重态  $^4A_1$ , 其异构体 9A 的能量比基态能量高 0.224 eV.  $La_{10}$  的稳定结构为  $C_{3v}$  对称性的 10A 结构, 是在  $La_9$  最稳定构型上加一个原子得到, 基态为单重态  $^1A$ .

### 3.2. 相对稳定性

团簇的许多性质都依赖于团簇的基态结构和能量. 大多数团簇的构型都是由某一标准构型变化得到, 各原子之间的键长不相同, 而利用平均键长  $R$  可以了解团簇的几何结构性质.

$$R = \frac{1}{N_b} \sum R_{ij},$$

其中  $R_{ij}$  为最近邻原子  $i$  与原子  $j$  间的距离, 若  $R_{ij}$  小于某个截断值  $R_{cutoff}$  时就认为两个原子互为最近邻, 计算时  $R_{cutoff}$  的值取比体材料的键长大 12%;  $N_b$  为原子间距在  $R_{cutoff}$  以内的原子总数. 从表 2 可知,  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  团簇的  $R$  随团簇尺寸的增加而增大, 但均在  $n = 4, 7, 9$  处出现了局域最小, 说明这些团簇的结构更加紧凑. 团簇的平均配位数定义为

$$N_C = \frac{1}{n} \sum_i in_i,$$

其中  $i$  是具有  $n_i$  个最近邻原子的原子数. 计算发现团簇基态结构的  $N_C$  是其异构体中最大的, 说明

$Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇的稳定性十分类似于惰性元素团簇, 因而其稳定性是由原子的密堆积几何结构效应决定的, 符合几何壳层模型的解释.

为了进一步分析团簇的稳定性, 计算了  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇的平均结合能  $E_b$  和能量的二阶差分  $\Delta_2 E(n)$ . 如表 2 所示, 三种团簇的  $E_b$  均随团簇尺寸的增大而增加, 说明团簇可以不断地获得原子而增加能量, 具有更高的结合能.  $\Delta_2 E(n)$  可以明显地表征团簇的稳定性, 能直观清楚地反映团簇随所含原子数  $n$  的变化规律. 从图 2 还可以看出,  $n = 4, 7, 9$  团簇的  $\Delta_2 E(n)$  为正且比其他团簇的值高很多, 说明它们有较高的稳定性.  $4, 7, 9$  为此同族的三种元素团簇的幻数, 这些具有较高稳定性的幻数团簇更易在实验中获得. 它们的幻数特征不能用电子壳层模型解释, 而与其特殊的几何结构相关, 比如具有较大配位数的 4A 和 7A 结构的团簇具有较高的稳定性.

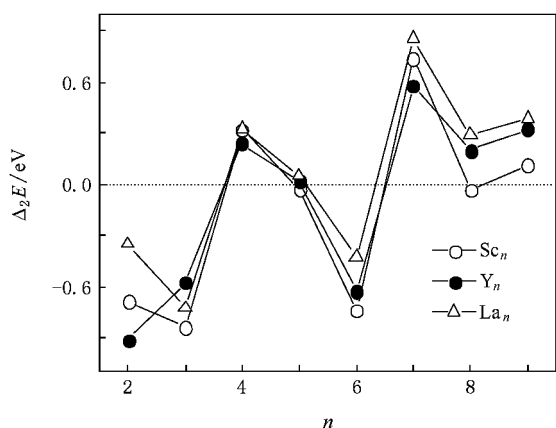


图 2  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 最稳定结构团簇的二阶能量差分  $\Delta_2 E$

### 3.3. 电子性质

最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)之间的能隙  $E_{\text{gap}}$  反映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. 图 3 为  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇的  $E_{\text{gap}}$  随团簇尺寸的变化趋势. 从图 3 可以看出,  $Sc_n$  和  $Y_n$  团簇的  $E_{\text{gap}}$  较小, 且随团簇尺寸的增加振荡幅度减小, 而  $La_n$  团簇的能隙要比前两者大很多, 说明  $Sc_n$  和  $Y_n$  团簇的化学活性比  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇大. 另外,  $n = 4, 7, 9$  的团簇比其邻近团簇的能隙大,

这些团簇相对具有更高的稳定性.

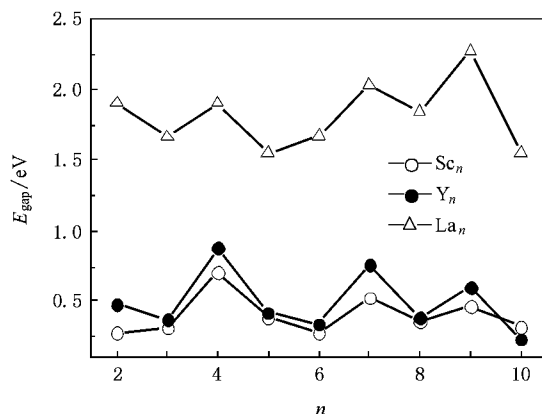


图 3  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇的能隙  $E_{\text{gap}}$

团簇的重直电离势  $V_{\text{IP}}$  定义为基态分子一价阳离子与基态中性分子的能量差, 但两者的结构必须相同或类似, 并需采用相同的泛函、基集和收敛精度进行计算. 如图 4 所示,  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇的  $V_{\text{IP}}$  没有像贵金属团簇那样表现出的明显奇-偶振荡效应. 实验上仅有  $Y_n$  团簇的电离势数据, Knickelbein<sup>[25]</sup> 证明  $Y_n$  团簇的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. 比较分析发现, 本文所采用的理论方法所得到的数据与实验值的误差为  $\pm 0.2$  eV. 理论与实验符合较好, 亦说明本文选择的理论方法和计算结果的合理性.

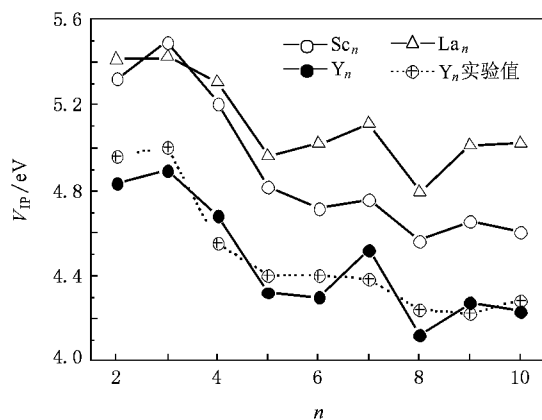


图 4  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇的垂直电离势  $V_{\text{IP}}$

团簇的电子亲和势  $E_A$  定义为基态的中性分子与一价阴离子的能量差. 如图 5 所示, 三种团簇的  $E_A$  没有明显的变化趋势, 但  $n = 4, 7, 9$  团簇的  $E_A$  比其邻近团簇的  $E_A$  小, 说明它们不易得到电子, 具

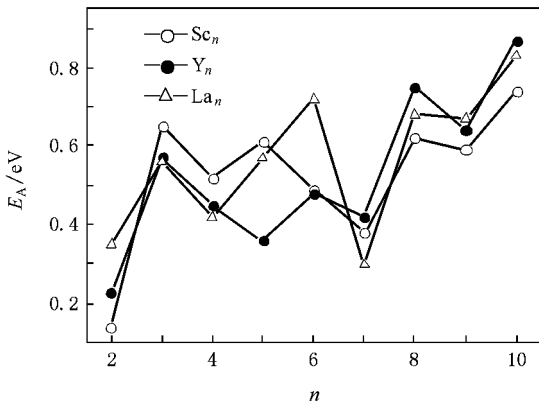


图5  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇的电子亲和势  $E_A$

有相对较高的稳定性. 另外,  $E_A$  与  $E_{\text{gap}}$  之间具有相对应的关系, 即较低(高)的  $E_A$  对应较高(低)的  $E_{\text{gap}}$ , 这与团簇中原子的电子排布为闭壳层或开壳层有关. 根据 Jahn-Teller 效应, HOMO 被部分地占据和较高对称性的体系是不稳定的, 优化后得到的稳定团簇结构大部分是由 Jahn-Teller 畸变得到的. 比如  $La_7$  的基态结构  $7A_1$  由  $D_{5h}$  畸变为  $C_s$  对称性,  $La_7$  的 HOMO 被一个电子占据, 为开壳层, 其结构则发生畸变使基态的简并度增加, 从而比某些闭壳层的团簇具有更高的稳定性.

化学反应中的最小极化率规律 (minimum polarizability principle, 简记为 MPP) 由 Chattaraj 等<sup>[36-38]</sup> 提出, 认为任何体系在其演变的过程中, 稳定的结构均趋向于具有最小极化率. 许多研究证明了这一规律对物质体系的适用性. 比如 Hohm<sup>[39]</sup> 对第一和第二周期的元素进行了全面的分析, 研究体系包含大量的原子、分子和团簇, 证明具有最稳定结构的团簇异构体具有相对较小的极化率. 文献[40]应用 MPP 很好地描述了  $Au_n$  ( $n \leq 14$ ) 团簇的稳定性. 平均静电极化率  $\alpha$  由极化率的三个张量平均求得, 即

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}).$$

计算结果表明:  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇的  $\alpha$  随团簇尺寸均为线性增加的关系,  $La_n$  团簇的  $\alpha$  大于  $Sc_n$  和  $Y_n$  团簇的  $\alpha$ . 图 6 为  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 每个原子的平均极化率  $\alpha/n$  随团簇尺寸的变化规律. 从图 6 可以看出,  $\alpha/n$  随团簇尺寸的增加总体上呈减小的趋势. 原子数  $n = 4, 7, 9$  的团簇比其邻近的团簇具有相对较小的  $\alpha/n$ , 且

均是在随团簇尺寸逐渐减小的趋势中出现的局域最小, 说明这些团簇具有相对较高的稳定性.

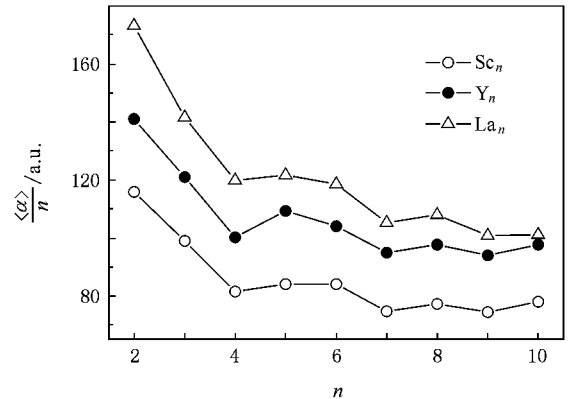


图6  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇中每个原子的平均静电极化率  $\alpha/n$

### 3.4. 磁性

根据 Hund 规则, 由于 3d, 4d 和 5d 过渡金属元素具有未填满的 d 轨道电子, 因而孤立的团簇将会具有磁性. 对团簇磁性的实验研究表明, 磁矩随团簇尺寸的变化出现一些反常的奇特现象. 如 Knickelbein<sup>[26]</sup> 用脉冲激光蒸发法生成并用 Stern-Gerlach 分子束偏转实验, 证实了  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 5-20$ ) 团簇具有较大磁矩, 且随团簇尺寸的增加而变化. 理论研究团簇的磁矩, 可以获得与磁矩相互依赖的团簇结构性质, 从而可以理解团簇的尺寸、几何和电子结构与磁性之间的关系, 而仅通过实验很难对其进行判定.

团簇的磁矩或平均磁矩  $\mu$  与团簇的结构和自旋多重性密切相关. 团簇的自旋多重度 ( $2S + 1$ ) 与团簇 (含有  $n$  个原子) 的平均磁矩具有以下的关系<sup>[35]</sup>

$$\mu = 2S\mu_B/n.$$

图 7 为  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  团簇的平均磁矩  $\mu$  随团簇尺寸的变化情况, 计算结果与实验值相符, 变化趋势与实验值也一致<sup>[26]</sup>. 随着团簇尺寸的增加,  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  团簇的平均磁矩  $\mu$  没有表现出明显的变化趋势. 根据 Stoner 模型<sup>[41]</sup>, 低维过渡金属团簇的反常磁矩是由于空间约束使费米能级处的 d 电子态密度显著增加而产生的. 从图 7 可以看出, 随着团簇尺寸的增加, 三种团簇的平均磁矩  $\mu$  总体上呈现递减的趋势, 但有局部振荡特征.  $La_8$  没有磁性, 而  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和

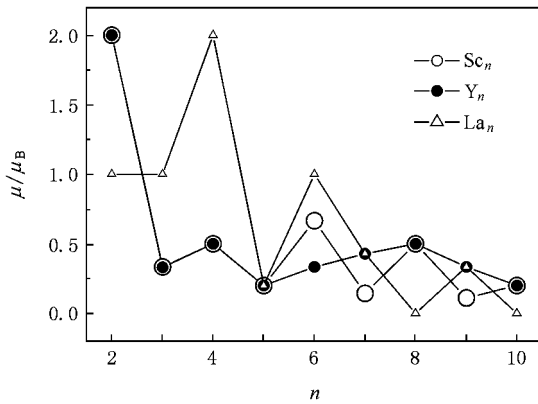


图7  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇的平均磁矩  $\mu$  随团簇尺寸的变化

$La_n$  团簇的四聚物和六聚物均具有很大的磁矩,这与团簇的几何结构性质密切相关.四聚物结构具有很高的  $T_d$  对称性,且  $N_C$  为 3,是优化得到的几种异构体中最大的. $Sc_6$  和  $Y_6$  也具有较高的  $D_{4h}$  对称性, $N_C$  为 4,也是其异构体中最大的. $Sc$ ,  $Y$  和  $La$  元素块体为非磁性的,而小团簇可以认为是非金属物质,具有磁性.过渡金属  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  团簇的基态稳定结构没有明显的电子壳层结构特征,其磁矩振荡行为的解释源于几何壳层模型.然而, $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇虽具有较大的磁矩,但是随着尺寸的

增加呈现急剧减小的趋势.因而,可以预见随着团簇尺寸的增加,它们的磁矩将显著减小,直至达到体相时的零磁矩,表现出非磁性为止.

## 4. 结 论

采用 DFT 方法,对  $Sc_n$  和  $Y_n$  团簇在 BP86/CEP-121G 水平下,对  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇在 PBE1PBE/LANL2DZ 水平下计算分析了它们的基态几何结构、平均结合能、电子性质和磁性等.通过平均键长、平均结合能、能量的二阶差分 and MPP 对团簇的稳定性进行了分析,得出  $n = 4, 7, 9$  为此同族的三种团簇的幻数.计算得到了团簇的能隙、垂直电离势和电子亲和势等电子性质参数,它们随着团簇尺寸的变化没有明显的变化规律,但对于具有幻数特征的团簇,具有相对较大的能隙和电离势以及较小的电子亲和势和平均静电极化率,并用 MPP 表征了团簇的稳定性.计算了  $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) 团簇的磁矩,计算结果与实验值符合较好.随着团簇尺寸的增加,团簇的平均磁矩总体上呈现递减的趋势但有局部振荡特征, $Sc_n$ ,  $Y_n$  和  $La_n$  团簇的磁矩与其自旋多重度、几何结构和电子性质密切相关,具有较高对称性和较大配位数结构的团簇表现出较大的磁矩,符合几何壳层模型的解释.

[1] Valiev M, Bylaska E J, Weare J H 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 5955  
 [2] Barden C J, Rienstra-Kiracofe J C, Schaefer H F 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 690  
 [3] Morse M D 1986 *Chem. Rev.* **86** 1049  
 [4] Moskovits M, DiLella D P, Limm W J 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 626  
 [5] Knight L B, Van Zee R J, Weltner W 1983 *Chem. Phys. Lett.* **94** 296  
 [6] Wu Z J 2004 *Chem. Phys. Lett.* **383** 251  
 [7] Jules J L, Lombardi J R 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 1268  
 [8] Fang L, Chen X, Shen X, Liu Y, Lindsay D M, Lombardi J R 2000 *Low Temp. Phys.* **26** 752  
 [9] Verhaegen G 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 239  
 [10] Lombardi J R, Davis B 2002 *Chem. Rev.* **102** 2431  
 [11] Yang D S, Simard B, Hackett P A, Brèces A, Zgierski M Z 1996 *J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **159** 65  
 [12] Wu Z J, Shi J S, Zhang S Y, G H J 2004 *Phys. Rev. A* **69** 64502

[13] Liu Y 2000 *Chem. Phys.* **262** 25  
 [14] Jackschath C, Rabin I, Schulze W 1992 *Phys. Chem.* **86** 1200  
 [15] Gutsev G L, Jena P, Rao B K, Khanna S N 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 10738  
 [16] Walch S P 1987 *Theor. Chim. Acta* **71** 449  
 [17] Bauschlicher C W Jr, Langhoff S R, Partridge H 1990 *Phys. Chem.* **84** 8378  
 [18] Pápai I, Castro M 1997 *Chem. Phys. Lett.* **267** 551  
 [19] Dai D, Balasubramanian K 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 7098  
 [20] Erkoç S, Bastug T, Hirata M, Tachimori S 1999 *Chem. Phys. Lett.* **314** 203  
 [21] Luo Y H, Wang Y Z 2001 *Phys. Rev. A* **64** 015201  
 [22] Wu Z J, Zhang H J, Meng J, Dai Z W, Han B, Jin P C 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 4699  
 [23] Knight L B, Woodward R W, Van Zee R J, Weltner W 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 5820  
 [24] Zhao B, Lu H, Jules J, Lombardi J R 2002 *Chem. Phys. Lett.* **362** 90



- [ 25 ] Knickelbein M 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 1
- [ 26 ] Knickelbein M B 2005 *Phys. Rev. B* **71** 184442
- [ 27 ] Torrens F 2000 *Microelectron. Eng.* **51-52** 613
- [ 28 ] Torrens F 2002 *Nanotechnology* **13** 433
- [ 29 ] Yuan H K, Chen H, Ahmed A S, Zhang J F 2006 *Phys. Rev. B* **74** 144434
- [ 30 ] Mao H P, Yang L R, Wang H Y, Zhu Z H, Tang Y J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5126 (in Chinese) [ 毛华平、杨兰蓉、王红艳、朱正和、唐永建 2005 物理学报 **54** 5126 ]
- [ 31 ] Dai D, Balasubramanian K 1995 *Chem. Phys. Lett.* **238** 203
- [ 32 ] Ding C, Yang J, Li Q, Keli W, Toigo F 1999 *Phys. Lett. A* **256** 417
- [ 33 ] Durakiewicz T, Halas S 2001 *Chem. Phys. Lett.* **341** 195
- [ 34 ] Zhang D B, Shen J 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5104
- [ 35 ] Lyalin A, Solov'yov A V, Greiner W 2006 *Phys. Rev. A* **74** 43201
- [ 36 ] Chattaraj P K, Sengupta S 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 16126
- [ 37 ] Chattaraj P K, Poddar A 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 9944
- [ 38 ] Chattaraj P K, Poddar A 1999 *J. Phys. Chem.* **103** 1274
- [ 39 ] Hohm U 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 8418
- [ 40 ] Li X B, Wang H Y, Yang X D, Zhu Z H, Tang Y J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 084505
- [ 41 ] Himpel F J, Ortega J E, Mankey G J, Wills R F 1998 *Adv. Phys.* **47** 511

## Density functional theory study of the stability , electronic and magnetic properties of $Sc_n$ , $Y_n$ and $La_n$ ( $n = 2-10$ ) clusters \*

Li Xi-Bo<sup>1)</sup> Luo Jiang-Shan<sup>1)</sup> Guo Yun-Dong<sup>2)</sup> Wu Wei-Dong<sup>1)</sup> Wang Hong-Yan<sup>3)</sup> Tang Yong-Jian<sup>1)</sup>\*

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

2) *Department of Physics, Neijiang Teacher's College, Neijiang 641112, China*

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

( Received 25 November 2007 ; revised manuscript received 26 March 2008 )

### Abstract

Several functionals combined with different basis sets have been examined for the  $Sc_2$ ,  $Y_2$  and  $La_2$  dimer by using density functional theory. Compared with previous theoretical and experimental data of dimers, the BP86/CEP121G level for  $Sc_n$  and  $Y_n$  clusters, the PBE1PBE/LANL2DZ level for  $La_n$  ( $n = 2-10$ ) clusters were selected to investigate the geometry, stability, electronic and magnetic properties of these clusters. The relative stability of these clusters of the same group have the same results, which can be explained by the model with geometry of dense packing. The highest occupied molecular orbital—lowest unoccupied molecular orbital gap of  $La_n$  clusters are bigger than those of  $Sc_n$  and  $Y_n$  clusters, and a relative bigger energy gap are found for the magic clusters with  $n = 4, 7$  and  $9$ . The vertical ionization energy  $V_{IP}$  and electron affinity were calculated, and the  $V_{IP}$  is in good agreement with experiments for yttrium clusters. The static polarizabilities can characterize the stability of these clusters. Big and anomalous magnetic moments are discovered and are in agreement with the experiments for  $Sc_n$ ,  $Y_n$  and  $La_n$  clusters, but they decrease with the increasing of cluster size and have local oscillatory character.

**Keywords :**  $Sc_n$ ,  $Y_n$  and  $La_n$  clusters, density functional theory, electronic properties, magnetic moments

**PACC :** 3640, 3640B, 7115M, 3520M

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10774104 ) and the Foundation of Key Laboratory of National Defense Science and Technology of High Temperature and High Density Plasma Physics, China ( Grant No. 9140C6805020806 ).

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