

Os_nN^{0,±} (n = 1—6) 团簇几何结构与稳定性的理论研究*

张秀荣^{1)†} 吴礼清²⁾ 康张李³⁾ 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)

3) (江苏科技大学数理学院, 镇江 212003)

(2010年6月28日收到; 2010年8月3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(Os_nN)^{0,±}(n = 1—6)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;并对基态构型的平均结合能(E_b)、二阶能量差分($\Delta_2 E_n$)、解离能(E_d)和能隙(E_g)进行了理论研究.结果表明:(Os_nN)^{0,±}(n = 1—6)团簇存在多种异构体,随着原子数增多,N原子趋向于团簇的外围端点;(Os_nN)^{0,±}(n = 1—6)团簇表现出明显的“奇-偶”振荡和“幻数”效应,原子数为偶数时要比奇数时的稳定性要高,Os₃N⁺, Os₅N⁺团簇稳定性最好,n = 4团簇稳定性较差;(Os_nN)^{0,±}(n = 1—6)团簇其稳定性比纯钷团簇有显著提高.

关键词: Os_nN^{0,±} (n = 1—6)团簇, 几何结构, 稳定性, 密度泛函理论

PACS: 36.40.-c, 36.40.Qv, 71.15.Mb

1. 引言

近年来,掺杂团簇由于其组成、结构和性质的丰富多样性极大的扩展了单质团簇的性质,通过掺杂可以得到或加强团簇的某些特殊性质,成为现代团簇科学的一个重要的前沿研究热点.而过渡金属氮化物由于具有优良的力学、光学和磁学性能,可用作抗腐蚀材料、光学保护层材料以及光电子行业中的电极材料,因此在基础研究和应用方面都引起了人们极大的兴趣^[1-7].大多数金属氮化物是对过渡金属—半导体混合团簇的结构、性质和化学键的本质进行系统研究,一方面可以促进对相关半导体材料结构和性质的理解,另一方面可为以混合团簇内禀性质为基础的微电子技术应用以及合成新材料提供重要的思路和科学依据^[8-10].过渡金属由于其特有的D壳层电子结构,从而具有丰富的能级结构,独特的物理化学性质,在高新技术新材料(如高温超导,硬磁,巨磁阻)、光电技术和化工催化等领域占有重要地位.研究表明,过渡金属与氮的混合

团簇比纯团簇具有更强的稳定性、更强的尺寸依赖(选择)性和大的HOMO-LUMO能隙等,这些特性可以保证团簇的化学稳定性并成为团簇集成材料的构建单元^[11-14].Young等^[15-17]研究发现,通过将C, N, B, O等轻元素掺入到过渡金属中,使其可能形成有方向性的共价键,从而极大地提高了它们的硬度,Xu等^[18]采用密度泛函理论研究了Tc及其Tc-N的硬度;Liang等^[19]采用基于密度泛函理论平面波赝势法研究了过渡金属化合物OsB₂和OsO₂的结构特性以及OsO₂可能的高压相变,结果表明OsB₂与OsO₂是潜在超低可压缩性的硬性材料.因此,过渡金属碳化物、硼化物、氮化物和氧化物被人们视为潜在的超硬材料.在实验上,Cumberland等^[20]试图合成OsC与OsN没有获得成功,可是成功合成了OsB₂,而且对OsB₂还进行了高压状态方程测定与硬度划痕实验,报道其体变模量应该在365—395 GPa范围内,硬度值至少在19.6 GPa以上.本课题组已经对纯钷小团簇^[21]的结构和稳定性进行了理论研究,谢小光^[22]从成键角度分析了5d过渡金属双原子碳化物和氮化物的电子结构和光谱性质,得

* 江苏省高校基金(批准号: 2005QT010J)资助的课题.

† E-mail: zh4403701@126.com

出5d过渡金属原子与C或N原子之间形成强化学键,能生成稳定的碳化物和氮化物.对多原子钷氮化物的理论研究目前还尚未见相关报道,本文将在前面对纯钷小团簇研究工作基础上掺杂氮,并对其结构和稳定性进行理论研究,以期在实验上制备Os-N纳米材料提供理论参考依据.

2. 计算方法

本文计算采用的是密度泛函方法,选用了由Beck建议的杂化交换函数和Lee-Yang-Parr相关函数组成的杂化密度泛函B3LYP.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进行标量相对论效应的修正,适合于过渡金属体系.在所有的计算中,没有自旋污染.构型优化的梯度力阈值采用的是0.00045 a. u.,积分采用(75,302)网格.对于 $Os_nN^{0,\pm}(n=1-6)$ 团簇,分别就各种不同的异构体和可能的自旋多重度进行结构优

化,并在同一水平上进行了频率计算.所有优化好的构型都做了频率分析,都没有虚频,说明得到的优化构型都是势能面上局域最小点,而不会是过渡态或高阶鞍点.

3. 结果与讨论

3.1. 几何构型

本章首先设计了 $(Os_nN)^{0,\pm}(n=1-6)$ 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,图2,图3分别是 $(Os_nN)^{0,\pm}(n=1-6)$ 团簇中性、阳离子和阴离子稳定结构图,图中大球是Os原子,小球是N原子;其中na表示相应原子数下的基态结构,nb,nc,nd,...表示与基态结构相比能量稍高的稳定结构.

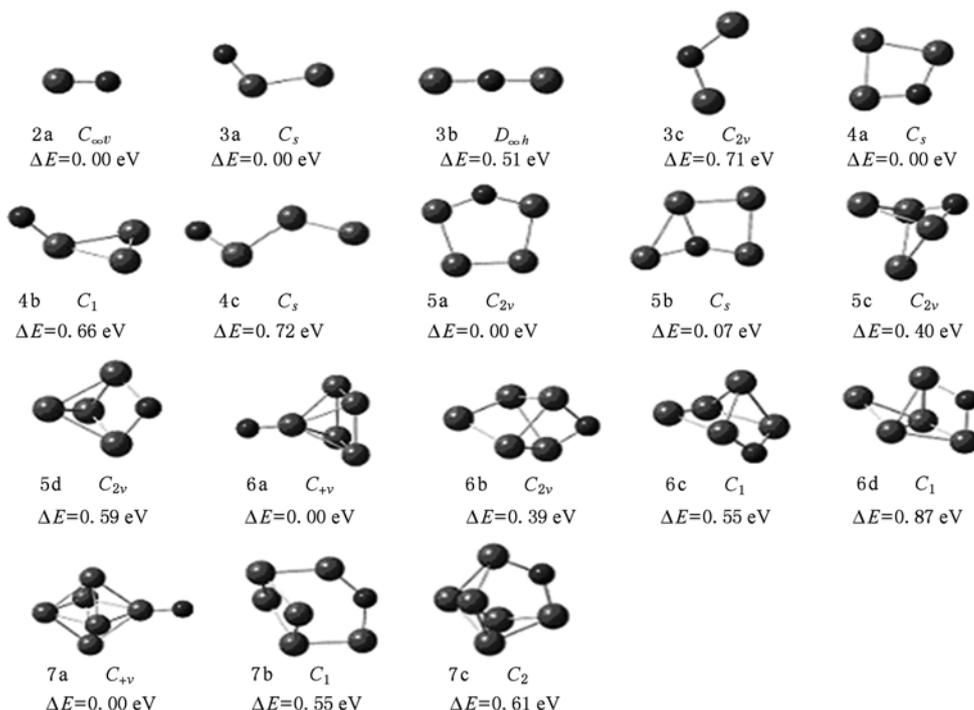


图1 $Os_nN(n=1-6)$ 团簇的稳定结构

从图1至图3可看到, Os_nN 团簇的中性、阴、阳离子基态结构的对称性都是 $C_{\infty v}$,Os—N之间的键长均为1.65 Å,这与文献[22]中的1.646 Å、文献[23]中的1.638(5) Å、文献[24]中的1.630(7) Å

和文献[25]中的1.634(5) Å键长非常接近,说明本文采用的方法和基组是合适的.

对于 Os_2N 团簇,设计了三角形、折线、直线等不同的初始构型,从低多重度开始优化,直到能量

开始升高,最后选择能量最低的多重度的结构作为稳定结构,并从所有稳定结构中选择出了基态结构^[26-29].图1给出的中性基态结构是对称性为 C_s 的折线形,N—Os和Os—Os键长分别为1.68 Å和2.40 Å,比文献[21]中纯Os团簇中Os—Os键长2.51 Å要短,折线的夹角为114.4°,电子组态为 $^6A'$;而直线结构3b和折线结构3c的能量分别要比3a高0.51 eV和0.71 eV.阳离子的基态构型(图2)对称性为 C_s ,N—Os和Os—Os键长分别为1.66 Å和

2.39 Å,比文献[21]阳离子纯Os团簇中Os—Os键长2.41 Å略短,夹角为101.9°,电子组态为 $^5A'$;而以N为中点的直线型结构3b和三角形结构3c的能量分别要比3a高0.18和0.79 eV.阴离子的基态构型(图3)与中性和阳离子中3a相似,N—Os和Os—Os键长分别为1.71 Å和2.36 Å,比文献[21]阴离子纯Os团簇中Os—Os键长2.44 Å要短,夹角为119.2°,电子组态为 $^5A''$;3b和3c(图3)的能量分别要比3a高0.28 eV和0.68 eV.

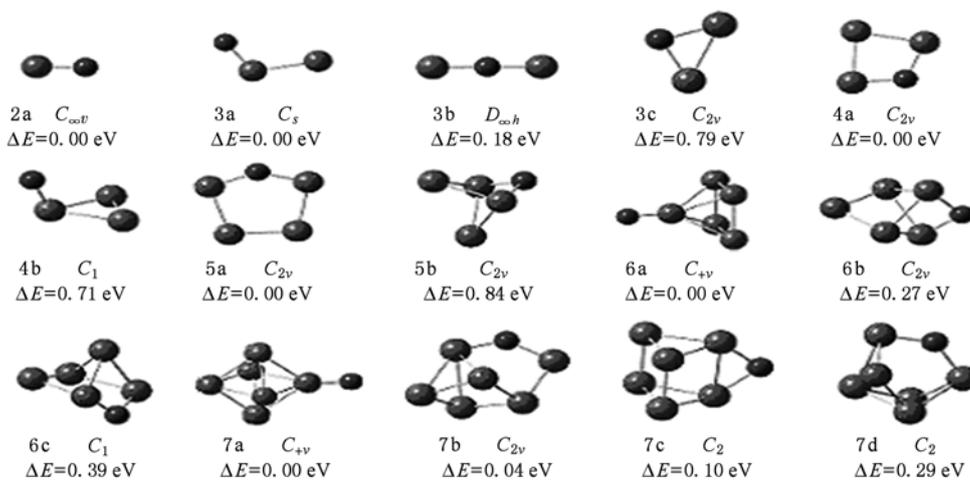


图2 $(Os_n N)^+$ ($n=1-6$)团簇的稳定结构

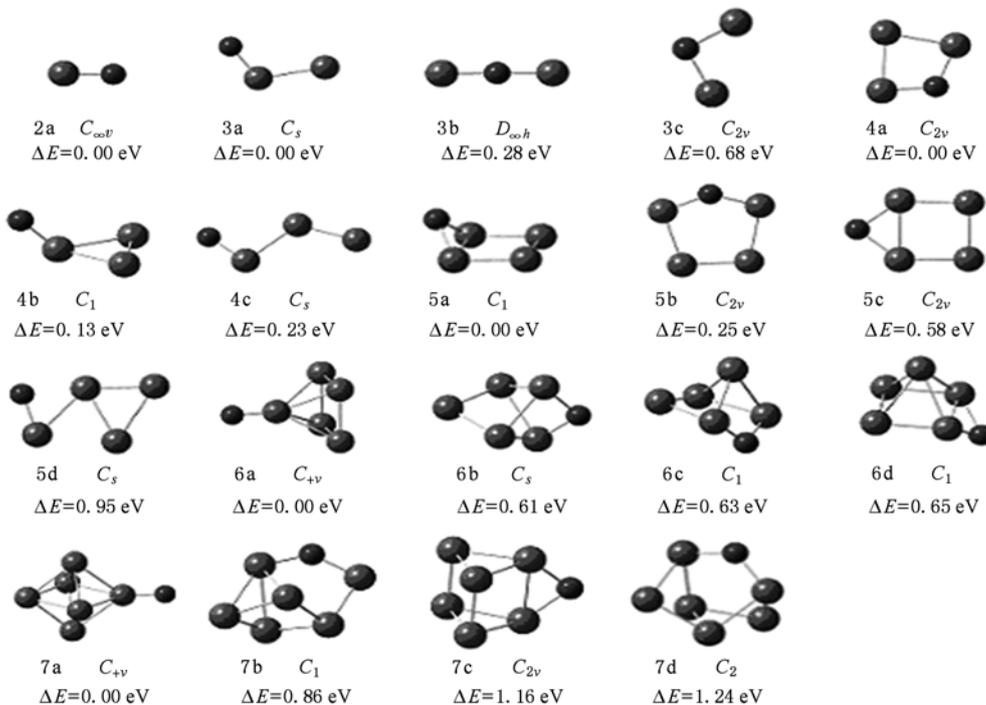


图3 $(Os_n N)^-$ ($n=1-6$)团簇的稳定结构

对于 Os_3N 团簇,最初计算出了平面菱形、四面体、梯形等异构体,经过大量的计算,得到平面四边形的能量最低,把此结构定为基态结构(见图1).中性基态团簇电子组态为 $^4A'$,Os—N的键长均为1.80 Å,相对于文献[21],由于N原子的加入,使其结构对称性由纯Os的 D_{4h} 降低为 C_s ,Os—Os的键长为2.37 Å相对于文献[21]的2.32 Å略长,Os—N—Os夹角为116.7°,比亚稳态铲状结构的能量低0.66 eV;阳离子基态的对称性为 C_{2v} ,电子态为 $^3A''$,Os—N的键长分别为1.79 Å和1.82 Å,Os—N—Os夹角为116.4°,比亚稳态结构的能量低0.71 eV;阴离子基态的对称性也为 C_{2v} ,电子态为 $^5A'$,Os—N的键长均为1.81 Å,Os—N—Os夹角为116.3°,比亚稳态铲状结构的能量低0.13 eV.

Os_4N 中性团簇的基态结构为环状,五个原子依次相连,且五个原子在同一个平面内,Os—N的键长均为1.78 Å,其余Os—Os之间的距离分别为2.36 Å,2.32 Å,2.36 Å之间,自旋多重度为6,Os—N—Os键角为141.1°,电子态为 6B_2 ;阳离子基态对称性为 C_{2v} ,自旋多重度为5,电子组态为 $^3A'$,Os—N键长均为1.78 Å,Os—N—Os键角为141.5°;阴离子的基态构型和中性及阳离子相似,也是五个原子在同一个平面内的五边形,Os—N的键长均为1.80 Å,其余Os—Os之间的距离分别为2.38 Å,2.29 Å,2.38 Å之间,自旋多重度为5,Os—N—Os键角为140.6°,电子态为 7A_1 .

对于 Os_5N 团簇,本文除了优化计算了图1中给出的四种构型,还优化长方形,三棱柱等其他几种构型,得到的中性、阳离子和阴离子团簇的基态构型大致相同,为在四棱锥结构上添加一个氮原子,中性自旋多重度为2,对称性为 C_{4v} ,电子组态为 2B_2 ;阳离子自旋多重度为5,对称性为 C_{4v} ,电子组态是 5A_1 ,四棱锥的四个棱长为2.64 Å比中性的2.62 Å略长,而处在四棱锥顶点Os与N的键长1.66 Å比中性的1.67 Å略短;阴离子团簇的基态电子组态为 1A_1 ,对称性为 C_{4v} ,自旋多重度为1.

对于 Os_6N 团簇,中性、阴阳离子团簇的基态结构都是在 Os_5N 基态构型的另一端加上一个Os原子,也可以看作在纯钷八面体结构的顶点上添加一个氮原子而形成的.中性团簇的自旋多重度为6,对称性为 C_{4v} ,电子组态是 6B_2 ;中性团簇失去一个电子形成阳离子,该团簇的基态自旋多重度为5,对称性为 C_{4v} ,电子组态是 5B_2 ,其亚稳态是在四棱锥的其中

一条棱上添加一个N原子和一个Os原子形成的,对称性为 C_1 ,自旋多重度为3,能量仅比基态能量高0.04 eV;阴离子团簇的基态与中性及阳离子基态结构相似,同样为 C_{4v} 对称性,不同的是自旋多重度为7,电子组态是 7B_1 .这三种基态团簇在得失电子过程中,键长都发生变化,从中性到失去一个电子成阳离子的过程中,八面体靠近N原子的棱长由2.63 Å变为2.62 Å,N—Os的键长由1.69 Å变为1.68 Å;从中性到得到一个电子成阴离子的过程中,八面体靠近N原子的棱长由2.627 Å变为2.626 Å,N—Os的键长由1.69 Å变为1.70 Å.

3.2. 团簇的稳定性分析

为了研究 $(\text{Os}_n\text{N})^{0,\pm}$ ($n=1-6$)团簇的稳定性,我们对该团簇平均结合能(\bar{E}_b)、二阶差分能($\Delta_2 E_n$)、离解能(E_d)和HOMO-LUMO能隙进行了计算.在计算平均结合能时,我们采用下面近似公式进行计算:

$$\bar{E}_b = [nE(\text{Os}) + E(\text{N}) - E(\text{Os}_n\text{N})] / (n+1), \quad (1)$$

$$\bar{E}_b^+ = [(n-1)E(\text{Os}) + E(\text{N}) + E(\text{Os}^+) - E(\text{Os}_n\text{N}^+)] / (n+1), \quad (2)$$

$$\bar{E}_b^- = [nE(\text{Os}) + E(\text{N}^-) - E(\text{Os}_n\text{N}^-)] / (n+1). \quad (3)$$

图4展示了平均结合能(\bar{E}_b)与团簇中Os的数目n的关系曲线,从图4可以看出, $(\text{Os}_n\text{N})^{0,\pm}$ ($n=1-6$)团簇的平均结合能随着团簇尺寸的增加而增大(中性和阴离子在 $n=2$ 时除外),表明团簇的尺寸在从小到大演化生长过程中相互作用是在增强的;而且中性团簇和阳离子团簇的平均结合能随原子个数增长明显,阴离子团簇增长幅度小;从图4还可以看出,对于 $(\text{Os}_n\text{N})^+$ ($n=1-6$)团簇在 $n=3$ 和 $n=5$ 时出现极值,表明 Os_3N^+ 和 Os_5N^+ 较其他团簇稳定;而 Os_2N , Os_2N^- , Os_4N^+ 团簇稳定性较差.为和纯Os团簇比较,我们画出了文献[21]中 $\text{Os}_n^{0,\pm}$ ($n=2-5$)团簇的平均结合能如图5,与纯Os团簇相比较, $(\text{Os}_n\text{N})^{0,\pm}$ ($n=1-6$)团簇的平均结合能大大增加,处在4.89—6.03 eV范围内,而 $\text{Os}_n^{0,\pm}$ ($n=2-5$)团簇是仅在1.08—2.61 eV范围内变化^[21],表明N原子的掺入使得团簇的稳定性增强,这是因为N原子的加入提高了团簇中与N相关联原子的

配位数;另外我们还可以发现,在图 5 中, Os_2^- ($n = 2, 3$) 团簇平均结合能要比相应的 $\text{Os}_n^{0,+}$ ($n = 2, 3$) 团簇要高,尤其在掺入 N 后的混合团簇中表现的更为明显,如图 4 所示.

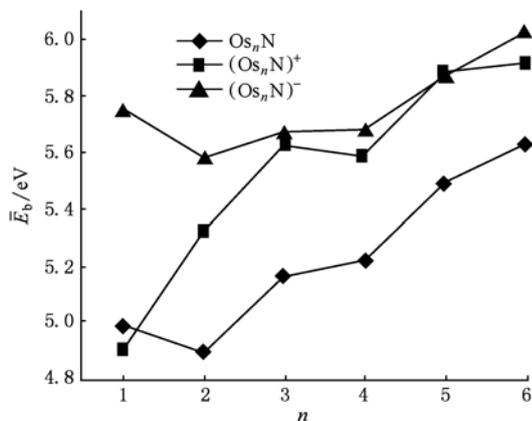


图 4 $(\text{Os}_n\text{N})^{0,\pm}$ ($n = 1-6$) 团簇的平均结合能

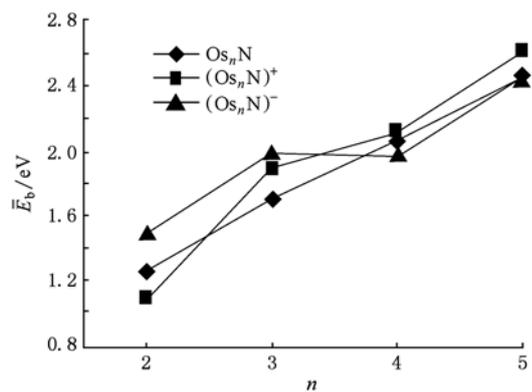


图 5 文献[21]中 $\text{Os}_n^{0,\pm}$ ($n = 2-5$) 团簇的平均结合能

能量的二阶差分能 ($\Delta_2 E_n$) 是表征团簇稳定性的重要物理参数,定义为 $\Delta_2 E_n = E_{n+1} + E_{n-1} - 2E_n$. 其中 E_{n+1}, E_{n-1}, E_n 分别表示 $\text{Os}_{n+1}\text{N}^{0,\pm}, \text{Os}_{n-1}\text{N}^{0,\pm}, \text{Os}_n\text{N}^{0,\pm}$ 的基态结构的总能量. 能量的二阶差分 $\Delta_2 E_n$ 越大,说明团簇的稳定性越高. 图 6 表示了能量的二阶差分随 Os 原子数 n 的变化,由图 6 可知, $(\text{Os}_n\text{N})^{0,\pm}$ ($n = 1-6$) 团簇表现出明显的“奇-偶”振荡和“幻数”效应,团簇的原子数目为偶数时要比奇数时的稳定性要高;当 $n = 3, 5$ 时团簇的稳定性较好,其中 $\text{Os}_3\text{N}^+, \text{Os}_5\text{N}^+$ 团簇的二阶差分较其他团簇都要高,说明该两种团簇的稳定性最好,而 $\text{Os}_2\text{N}^{0,\pm}$ 和 $\text{Os}_4\text{N}^{0,\pm}$ 团簇稳定性较差,这与从平均结合能分析得出的结论是完全一致的.

为进一步研究团簇的稳定性,我们还计算了离

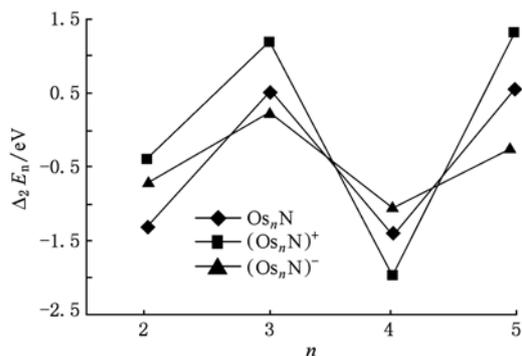


图 6 $(\text{Os}_n\text{N})^{0,\pm}$ ($n = 2-5$) 团簇的二阶差分能

解能 E_d , 定义如下:

$$E_d = E(\text{Os}_{n-1}\text{N}) + E(\text{Os}) - E(\text{Os}_n\text{N}); \quad (4)$$

$$E_d^+ = E(\text{Os}_{n-1}\text{N}^+) + E(\text{Os}) - E(\text{Os}_n\text{N}^+); \quad (5)$$

$$E_d^- = E(\text{Os}_{n-1}\text{N}^-) + E(\text{Os}) - E(\text{Os}_n\text{N}^-). \quad (6)$$

对于一个自发进行的分裂过程, Os 原子的离解能代表了使 $(\text{Os}_n\text{N})^{0,\pm}$ ($n = 1-6$) 团簇中 Os—Os 键断裂的难易程度,因而可以用来表示团簇的稳定性. 从图 7 可以看出,随着团簇尺寸的增加,团簇的离解能不断变化,表明使团簇中 Os—Os 键断裂从中分裂出一个 Os 原子的难易程度不同. $(\text{Os}_n\text{N})^{0,\pm}$ ($n = 1-6$) 团簇的离解能 E_d 随原子数的变化也呈现奇偶振荡效应,其变化趋势和能量的二阶差分 $\Delta_2 E_n$ 及平均结合能 \bar{E}_b 基本相同,团簇在 $n = 3, 5$ 处具有极大值,在 $n = 4$ 处具有极小值,表明与其他团簇相比, $\text{Os}_3\text{N}^{0,\pm}$ 和 $\text{Os}_5\text{N}^{0,\pm}$ 团簇中的 Os—Os 键更加牢固,难以断裂,因而具有较高的稳定性.

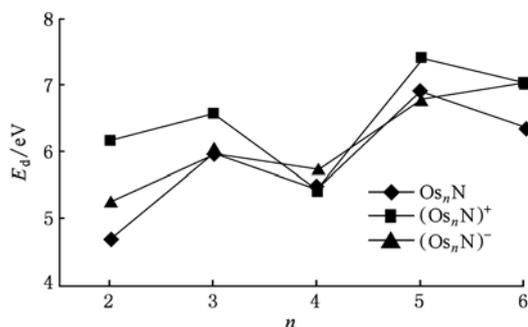


图 7 $(\text{Os}_n\text{N})^{0,\pm}$ ($n = 2-6$) 团簇的离解能

分子体系的前线轨道能级反映了其动力学性质,能级间隙(简称能隙,用 E_g 表示)可用来衡量与电子得失能力相关的化学稳定性, $E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, 其中 LUMO 表示最低未占据轨道, HOMO 表

示最高占据轨道. 一般说来, 能隙与高对称性的闭壳层电子构型相关联, 能隙的大小反映了电子从占据轨道向空轨道跃迁的能力, 是物质导电性的一个参数; 另外, 电子结构的稳定性可以通过能隙来描述, E_g 值较小时, 则被认为具有较强的化学活性, E_g 值较大时, 则被认为具有较强的化学稳定性, 也就是说 E_g 值在某种程度上代表了分子的化学活性和化学稳定性. 图 8 绘出了 $Os_nN^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇基态构型的能隙(E_g)与 n 之间的变化图, 从图 8 可以看出, 能隙有随原子数的增多而减小的趋势, Os_5N^+ 团簇相对于附近的团簇而言出现极大值, 这

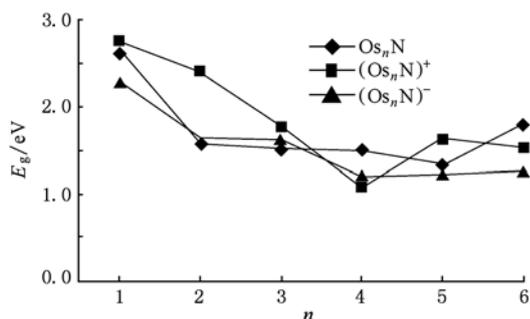


图 8 $(Os_nN)^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇的能隙

就意味着 Os_5N^+ 团簇相对于附近团簇稳定, 化学活性弱, 金属性弱; 另外 Os_4N^+ 团簇的能隙为 1.06 eV,

在本文研究的所有团簇中为最低, 说明该团簇化学活性强, 金属性强, 这一论断也在上面能量的二阶差分中得到很好的验证.

4. 结 论

本章采用密度泛函理论中的杂化密度泛函 B3LYP, 在 LANL2DZ 基组水平上对 $Os_nN^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇进行了研究, 主要结论如下:

1. 结构方面, 在原子数较低时均为二维平面结构, 随着原子数目的增加逐步变为三维结构, 特别是五聚物和六聚物的基态结构为高对称性的三维立体结构, N 原子处于团簇外顶点难于形成密堆积结构.

2. 从团簇的二阶差分能、平均结合能和离解能分析表明, $Os_nN^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇都表现出明显的“奇-偶”振荡和“幻数”效应, 且团簇的原子数为偶数时要比奇数时的稳定性要高; 另外与纯 Os 团簇比较发现, 团簇在掺入 N 后稳定性会显著提高.

3. 通过对 $Os_nN^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇能隙的计算可知, $Os_nN^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇在 $n=1$ 时化学稳定性较强, 化学活性较弱, 另外稳定性较强的还有 Os_3N^+ , Os_5N^+ , 而 Os_4N^+ 团簇是本文所研究的团簇中稳定性最差的.

- [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] Wang S Y, Duan G Y, Qiu J H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1979 (in Chinese) [王松有、段国玉、邱建红 2006 物理学报 **55** 1979]
- [4] Li X B, Wang H Y, Luo J S, Wu W D, Tang Y J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6134 (in Chinese) [李喜波、王红艳、罗江山、吴卫东、唐永建 2009 物理学报 **58** 6134]
- [5] 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]
- [6] Jing Q, Zhang J, Wang Q L, Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4477 (in Chinese) [井群、张俊、王清林、罗有华 2007 物理学报 **56** 4477]
- [7] Li E L, Wang X W, Chen G C, Ma H, Xue Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2249 (in Chinese) [李恩玲、王雪雯、陈贵灿、马红、薛英 2006 物理学报 **55** 2249]
- [8] Thomas O C, Zheng W J, Kit B H 2001 *Journal of Chemical Physics* **114** 5514
- [9] Zhang X R, Ding X L, Yang J L 2005 *Journal of Molecular Structure: Theochem* **757** 113
- [10] Zhang X R, Ding X L, Fu Q, Yang J L 2008 *Journal of Molecular Structure: Theochem* **867** 17
- [11] Song B, Ling L, Cao P L 2004 *Chin. Phys.* **13** 489
- [12] Li Z J, Li J H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2951
- [13] Lu Z H, Cao J X 2008 *Chin. Phys.* **17** 3336
- [14] Li X B, Wang H Y, Luo J S, Guo Y D, Wu W D, Tang Y J 2009 *Chin. Phys.* **18** 3414
- [15] Young T H, Chuang W Y 2002 *Journal of Membrane Science* **210** 34923
- [16] Tian F Y, Wang Y X, Jing Q, Tian K, Luo Y H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1648 (in Chinese) [田付阳、王渊旭、井群、田凯、罗有华 2008 物理学报 **57** 1648]
- [17] 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]
- [18] Xu H B, Wang Y X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5645 (in Chinese) [许红斌、王渊旭 2009 物理学报 **58** 5645]

- [19] Liang Y C, Guo W L, Fang Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4847 (in Chinese) [梁拥成、郭万林、方 忠 2007 物理学报 **56** 4847]
- [20] Cumberland R W, Weinberger M B, Gilman J J, Clark S M, Tolbert S H, Kaner R B 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 7264
- [21] Zhang X R, Zhang W 2009 *Journal of Jiangsu University of Science and Technology* **23** 183 (in Chinese) [张秀荣、张 伟 2009 江苏科技大学学报 **23** 183]
- [22] Xie X G 1999 *Ph. D. Dissertation* (Jilin: Jilin University) (in Chinese) [谢小光 1999 博士学位论文 (吉林: 吉林大学)]
- [23] Shapley P A, Marshman R M, Shusta J M 1994 *Inorg. Chem.* **33** 498
- [24] Chiu S M, Wong T W, Man W L 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 12720
- [25] Li Z Y, Yu W Y, Che C M 1992 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1657
- [26] Sheng Y, Mao H P, Tu M J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4153 (in Chinese) [盛 勇、毛华平、涂铭旌 2008 物理学报 **57** 4153]
- [27] Qi K T, Yang C L, Li B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6956 (in Chinese) [齐凯天、杨传路、李 兵 2009 物理学报 **58** 6956]
- [28] Liu L R, Lei X L, Chen H, Zhu H J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5355 (in Chinese) [刘立仁、雷雪玲、陈 杭、祝恒江 2009 物理学报 **58** 5355]
- [29] 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]

Theoretical study of geometry structures and stability of $\text{Os}_n\text{N}^{0, \pm}$ ($n=1-6$) clusters*

Zhang Xiu-Rong^{1)†} Wu Li-Qing²⁾ Kang Zhang-Li³⁾ Tang Hui-Shuai²⁾

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

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

3) (School of Mathematics and Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

(Received 28 June 2010; revised manuscript received 3 August 2010)

Abstract

The possible geometrical and electronic structures of $(\text{Os}_n\text{N})^{0, \pm}$ ($n=1-6$) clusters are optimized by using the density functional theory (B3LYP) at the LANL2DZ level. For the ground state structures of $(\text{Os}_n\text{N})^{0, \pm}$ ($n=1-6$) clusters, the average binding energies, second finite differences, dissociation energies and energy gaps are analyzed. The calculated results show that there are many different isomerides in $(\text{Os}_n\text{N})^{0, \pm}$ ($n=1-6$) clusters. With the increase of number of atoms, the N atom tend to the peripheral endpoint; the clusters show “odd - even” oscillation and “magic number” effect. The cluster is more stable when the number of atoms is even than odd. It was found that the Os_3N^+ and Os_5N^+ clusters are the most stable and $n=4$ clusters is the least stable, yet the stability of $(\text{Os}_n\text{N})^{0, \pm}$ ($n=1-6$) clusters have increased significantly than pure osmium clusters.

Keywords: $\text{Os}_n\text{N}^{0, \pm}$ ($n=1-6$) clusters, geometrical structures, stability, density functional theory

PACS: 36.40.-c, 36.40.Qv, 71.15.Mb

* Project supported by the College Fund for Jiangsu Province, China (Grant No.2005QT010J).

† E-mail: zh4403701@126.com