

$(\text{Os}_n\text{N})^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇电子结构与 光谱性质的理论研究*

张秀荣^{1)†} 吴礼清²⁾ 饶倩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)

(2010年11月17日收到; 2011年4月18日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的杂化密度泛函 B3LYP 方法在赝势基组 LANL2DZ 水平上对 $\text{Os}_n\text{N}^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇的各种可能构型进行了几何结构优化, 得出了它们的基态构型, 并对基态结构的磁学性质、自然键轨道(NBO)、光谱和芳香性进行了理论研究. 研究表明: Os_nN^- 和 Os_5N^- 团簇发生了“磁矩猝灭”的现象, 在 Os_2N 和 $\text{Os}_4\text{N}^{0,\pm}$ 团簇中 Os 原子与 N 原子之间属于反铁磁性耦合; 团簇的 NBO 电荷分布取决于原子的相对位置, 处于端点的 N 原子发生电荷转移要比处于中间的 N 原子明显; $\text{Os}_n\text{N}^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇的红外光谱和 Raman 光谱的各振动峰明显; Os_5N^- 团簇的芳香性最强.

关键词: $\text{Os}_n\text{N}^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇, 电子结构, 光谱性质, 密度泛函理论

PACS: 36.40.Cg, 36.40.Vz, 71.15.Mb

1. 引言

近年来, 由于计算机技术的迅猛发展极大地促进了量子化学的研究. 现在人们可以在一台普通的计算机上采用 Gaussian03 程序对较为复杂的金属簇合物及其性质进行从头计算和密度泛函的研究^[1-3]. 过渡金属由于其特有的 d 壳层电子结构, 因而具有丰富的能级结构和独特的物理化学性质, 在新材料(如高温超导材料、硬磁材料和巨磁电阻材料)、光电技术和化工催化等领域占有重要地位^[4]. 特别是过渡金属氮化物的光学和磁学性能更为显著, 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^[3,5-8]. 研究表明, 过渡金属与 N 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^[9-12]. 贵金属 Os 具有优良的物理和化学性能, 长期以来人们运用第一性原理对 Os 的簇合物团簇研究取得了一系列成果. Zheng^[13] 对金

属钷、碳化钷和氮化钷固体材料进行了第一性原理计算, 发现六角结构的碳化钷和氮化钷比氯化钠结构下稳定, 并且预测六角结构的碳化钷有可能成为超硬材料; 黄一枝等^[14] 用密度泛函理论研究了钷杂苯的电子结构及芳香性, 结果表明: 钷碳六元环具有较好的环平面性及键的离域性, 计算的环外质子化学位移、绝对硬度和磁化率均表明钷杂苯具有芳香性; 梁拥成等^[15] 研究表明将 Os 掺入 B, O, C, N 等较轻的元素易形成强的方向键; Cumberland 等^[16] 测量得到 OsB_2 体变模量在 365—395 GPa 范围内硬度值至少在 19.6 GPa 以上; 谢小光^[17] 从成键角度分析得出 5 d 过渡金属元素与 C 或 N 原子之间形成强化学键. 本课题组已经对纯 Os 小团簇^[18] 的结构和稳定性进行了理论研究; 最近又对 $\text{Os}_n\text{N}^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇进行了结构和稳定性的理论研究^[19], 结果表明: $(\text{Os}_n\text{N})^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 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; $(\text{Os}_n\text{N})^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇表现出明显的“奇-偶”振荡和“幻数”效应, Os 团簇掺杂 N 后其稳定性比纯 Os 团簇有显著提高. 本文是在以前工作的基础上对 $\text{Os}_n\text{N}^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇的电

* 江苏省高等学校研究生科研创新计划(批准号: CX09S-002Z)资助的课题.

† E-mail: zh4403701@126.com

子结构和光谱性质进行进一步的理论研究, 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

采用密度泛函理论中的杂化密度泛函 B3LYP 方法, 在赝势基组 LANL2DZ 水平上进行了结构优化和频率计算. 为了寻找到 $(Os_nN)^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 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, 二是在 Os 一元团簇稳定结构的基础上在不同的位置以戴帽、置换和填充三种方式构造初始构型, 而后又就各种不同的异构体构型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, 发现都没有虚频, 说明得到的优化构型都是势能面上局域最小点, 而不是过渡态或高阶鞍点. 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. 本文的计算

均用 Gaussian03 程序. 本课题组已经用 B3LYP 方法和 LANL2DZ 基组对过渡金属 $Os_n^{0,\pm}$ ($n=2-6$) 团簇进行了系统的研究^[18], 其结果与实验符合得很好, 说明本文选用的方法和基组对该体系是合适的.

3. 结果及讨论

3.1. 基态构型

我们首先设计了 $Os_nN^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇的多种可能几何结构, 经过几何参数全优化后得到了团簇的基态结构. 图 1 列出了 $Os_nN^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇的基态结构, 其中小球表示 N 原子, 大球表示 Os 原子. 从图 1 可以看出, 中性团簇、阳离子团簇和阴离子团簇从直线结构、平面结构演化到立体结构. $Os_nN^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇的基态结构与纯 Os 团簇相比由于 N 原子的掺入发生了变化, 在 $n=4$ 时中性团簇和阳离子团簇均为五边形平面结构而阴离子团簇变为立体结构, 其他团簇构型只在键长键角上略有变化, 构型基本不变, 如图 1 所示.

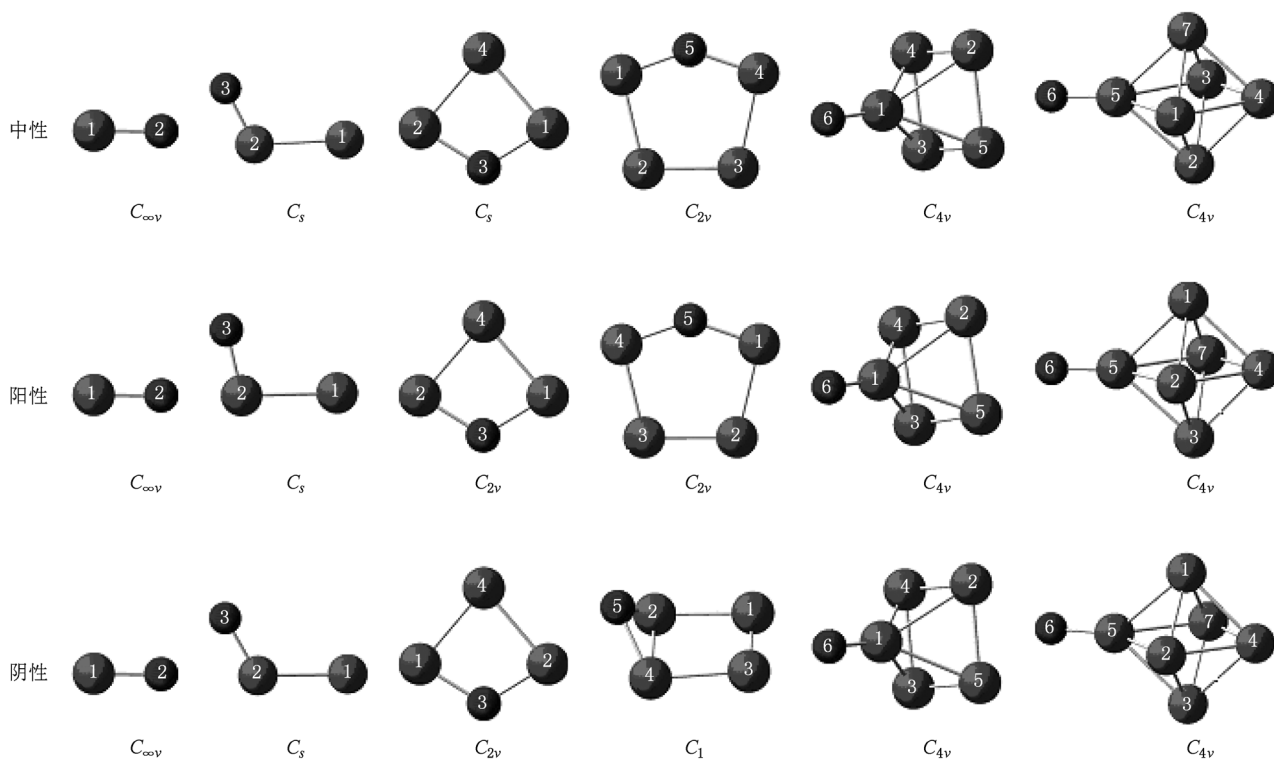


图 1 $Os_nN^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇的基态结构

3.2. $(Os_n N)^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇基态结构的磁性

考虑自旋多重度,即考虑了自旋极化,也就是在能量计算中对不同自旋(自旋向上和自旋向下)使用不同的轨道,这说明考虑了电子与电子之间的旋轨耦合,而团簇的磁性性质与团簇中电子的自旋极化密切相关. 在考虑自旋多重度的前提下,我们研究了 $(Os_n N)^{0,\pm}$ ($n =$

1—6)团簇基态结构的磁性. 表1给出了 $Os_n N$ 团簇基态结构的总磁矩 μ_t 及各原子上的局域磁矩 μ_i ,单位为玻尔磁子 μ_B . 这里利用自旋向上和自旋向下的单电子数之差求得总磁矩. 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、对称性、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.

表1 $Os_n N^{0,\pm}$ ($n=1-6$)团簇基态结构的总磁矩 μ_t 及各原子上的局域磁矩 μ_i (单位为 μ_B)

团簇	μ_t	原子	μ_i	团簇	μ_t	原子	μ_i		
OsN	1	Os(1)	1.215	Os ₅ N	1	Os(3)	1.098		
		N(2)	-0.215			Os(4)	1.864		
OsN ⁺	2	Os(1)	2.140			N(5)	0.078		
		N(2)	-0.140			Os(1)	-0.048		
OsN ⁻	0	—	—			—	—	Os(2)	0.285
Os ₂ N	5	Os(1)	3.426			Os(3)	0.285		
		Os(2)	1.549	Os(4)	0.285				
		N(3)	0.025	Os(5)	0.285				
Os ₂ N ⁺	4	Os(1)	3.466	N(6)	-0.092				
		Os(2)	0.758	Os ₅ N ⁺	4	Os(1)	-0.337		
		N(3)	-0.224			Os(2)	1.093		
Os ₂ N ⁻	4	Os(1)	2.810			Os(3)	1.093		
		Os(2)	1.260			Os(4)	1.093		
		N(3)	-0.070			Os(5)	1.093		
Os ₃ N	3	Os(1)	0.547			N(6)	-0.035		
		Os(2)	0.547	Os ₅ N ⁻	0	—	—		
		N(3)	-0.095			Os ₆ N	5	Os(1)	1.024
		Os(4)	2.000					Os(2)	1.024
Os ₃ N ⁺	2	Os(1)	1.662					Os(3)	1.024
		Os(2)	-1.170					Os(4)	0.319
		N(3)	-0.016					Os(5)	0.789
		Os(4)	1.524	N(6)	-0.203				
Os ₃ N ⁻	4	Os(1)	0.774	Os(7)	1.024				
		Os(2)	0.774	Os ₆ N ⁺	4	Os(1)	1.048		
		N(3)	-0.079			Os(2)	1.048		
		Os(4)	2.532			Os(3)	1.048		
Os ₄ N	5	Os(1)	0.936			Os(4)	-0.798		
		Os(2)	1.557			Os(5)	0.821		
		Os(3)	1.557			N(6)	-0.214		
		Os(4)	0.936	Os(7)	1.048				
		N(5)	0.016	Os ₆ N ⁻	6	Os(1)	1.259		
Os ₄ N ⁺	4	Os(1)	0.917			Os(2)	1.259		
		Os(2)	1.058			Os(3)	1.259		
		Os(3)	1.058			Os(4)	0.498		
		Os(4)	0.917			Os(5)	0.687		
		N(5)	0.050			N(6)	-0.221		
Os ₄ N ⁻	6	Os(1)	1.098	Os(7)	1.259				
		Os(2)	1.864						

由表 1 可以看出: 对于中性(Os_nN) ($n=1-6$) 团簇, 当 n 为偶数时, 团簇的磁矩都为 $5\mu_B$, 并且随着 n 的增加, 团簇的磁矩发生振荡现象. 对于阳离子 (Os_nN^+) 团簇, 当 $n=2, 4, 5, 6$ 时, 团簇的总磁矩都为 $4\mu_B$, 当 $n=1, 3$ 时, 团簇的磁矩为 $2\mu_B$. 对于阴离子 (Os_nN^-) 团簇, 当 $n=1, n=5$ 时, Os 原子的磁矩和总磁矩都减小到零, 发生了“磁矩猝灭”的现象. 从表 1 还可以看出, 从单个结构上分析, 对称位置上的原子局域磁矩是相同的. 如图 1 所示, 具有 C_{2v} 对称性的 Os_4N 团簇, $\text{Os}(1)$ 原子与 $\text{Os}(4)$ 原子位置对称, 局域磁矩相同, $\text{Os}(2)$ 原子与 $\text{Os}(3)$ 原子位置对称, 局域磁矩相同; 具有 C_{4v} 对称性的 Os_5N 团簇, $\text{Os}(2)$ 原子、 $\text{Os}(3)$ 原子、 $\text{Os}(4)$ 原子和 $\text{Os}(5)$ 原子处在四棱锥的底面上, 这 4 个原子的位置对称, 局域磁矩相同. 所以, 单个原子上的局域磁矩与团簇的对称性和原子的相对位置密切相关.

对称性是影响团簇磁性的一个很重要的因素. 通常团簇的对称性越高, 局域 d 电子态就越窄, 越容易导致自旋劈裂, 从而形成较多自旋平行的 d 电子, 产生较大磁性. 在 Os_2N 和 $\text{Os}_4\text{N}^{0,+}$ 团簇中, N 原子和 Os 原子的局域磁矩均为正值, 因而团簇是铁磁性的; 其余团簇 N 原子局域磁矩都为负值, Os 原子的局域磁矩有正有负, 因而这些团簇是反铁磁性的. 这就意味着这些团簇的总磁矩完全由 Os 原子提供, N 原子不但没有贡献, 还起到了降低磁矩的作用.

3.3. 自然键轨道 (NBO) 分析

为了理解 (Os_nN) $^{0,+}$ ($n=1-6$) 团簇的成键性质, 我们用 NBO 方法分析了 (Os_nN) $^{0,+}$ ($n=1-6$) 团簇基态结构的电荷布居特性和部分成键性质. 表

2 列出了 (Os_nN) $^{0,+}$ ($n=1-6$) 团簇基态构型各轨道上的 NBO 电荷分布和每个原子上的净电荷分布. 表 2 中原子的序号和图 1 中原子的序号相对应. 在自由团簇中, 由于处在不等价空间位置的原子受到不同的势场, 一部分原子将失去电荷, 另一部分原子将得到电荷, 从而出现电荷转移现象^[20]. 自由 N 原子的最外层电子排布为 $2s^2 2p^3$, 自由 Os 原子最外层电子排布为 $5s^2 5p^6 5d^6 6s^2$. 从表 2 可知, 中性团簇、阳离子团簇和阴离子团簇中 N 原子的 2p 轨道的 NBO 电荷分别分布在 3.30—3.77, 3.09—3.76 和 3.55—3.89 之间, 中性团簇、阳离子团簇和阴离子团簇 Os 原子的 6s 轨道的 NBO 电荷分别分布在 0.57—1.58, 0.57—1.04 和 0.60—1.76 之间, Os 原子 NBO 电荷主要集中在 5d 轨道上, 数值分别在 6.21—7.02, 6.30—7.06 和 6.59—7.14 之间, 6s 轨道上电荷部分向 5d 轨道上转移, 6p, 6d 和 7s 轨道上分布电荷较少. 中性团簇、阳离子团簇和阴离子团簇 N 原子的电荷主要集中在 2p 轨道上, 3s, 3p 轨道上只分布少量电荷 (在 0.01—0.02 之间). 由表 2 可以看出, 团簇中 N 原子的电荷都为负值, 说明团簇在形成过程中 N 原子总是得到电子, 而金属 Os 原子有失有得但大多数是失去电子. 对于中性团簇 N 原子得到电子数最多的是图 1 中的 Os_3N 团簇, 所得到的电子数 0.484 由 $\text{Os}(1)$ 原子、 $\text{Os}(2)$ 原子、 $\text{Os}(4)$ 原子共同提供; 阳离子团簇 N 原子得到电子数最多的是图 1 中 Os_3N^+ 团簇, 所得到的电子数 0.498 完全由邻近的 $\text{Os}(1)$ 原子、 $\text{Os}(2)$ 原子提供; 阴离子团簇 N 原子得到电子数最多的是图 1 中 Os_4N^- 团簇, N 原子与 $\text{Os}(2)$ 和 $\text{Os}(4)$ 两个 Os 原子形成化学键时得到电子数相对较高, 所得到的电子数 0.743 部分由这两个原子提供.

表 2 $\text{Os}_n\text{N}^{0,+}$ ($n=1-6$) 团簇基态构型的自然电子组态和电荷

团簇	原子	自然电子组态	电荷/e
OsN	Os(1)	6s(1.58)5d(6.21)6p(0.02)7s(0.01)	0.203
	N(2)	2s(1.88)2p(3.30)3s(0.02)	-0.203
OsN^+	Os(1)	6s(0.69)5d(6.30)6p(0.02)7s(0.01)	1.013
	N(2)	2s(1.91)2p(3.09)3s(0.01)	-0.013
OsN^-	Os(1)	6s(1.74)5d(6.75)6p(0.09)7s(0.01)6d(0.02)	-0.568
	N(2)	2s(1.86)2p(3.55)3s(0.02)	-0.432
Os_2N	Os(1)	6s(1.38)5d(6.55)6p(0.02)	0.058
	Os(2)	6s(1.08)5d(6.55)6p(0.07)6d(0.01)	0.311
	N(3)	2s(1.88)2p(3.47)3s(0.01)3p(0.02)	-0.368
Os_2N^+	Os(1)	6s(1.04)5d(6.35)6p(0.02)	0.596
	Os(2)	6s(0.85)5d(6.59)6p(0.05)6d(0.01)	0.521
	N(3)	2s(1.89)2p(3.21)3s(0.01)3p(0.01)	-0.117

续表

团簇	原子	自然电子组态	电荷/e
Os_2N^-	Os(1)	6s(1.76)5d(6.65)6p(0.03)7s(0.01)6d(0.01)	-0.448
	Os(2)	6s(1.30)5d(6.59)6p(0.10)7s(0.01)6d(0.01)	0.006
	N(3)	2s(1.87)2p(3.66)3s(0.01)3p(0.02)	-0.558
Os_3N	Os(1), Os(2)	6s(1.04)5d(6.76)6p(0.02)6d(0.01)	0.186
	N(3)	2s(1.71)2p(3.76)3p(0.01)	-0.484
	Os(4)	6s(1.04)5d(6.80)6p(0.04)6d(0.01)	0.112
Os_3N^+	Os(1)	6s(0.80)5d(6.59)6p(0.02)6d(0.01)	0.603
	Os(2)	6s(0.71)5d(6.63)6p(0.02)6d(0.01)	0.653
	N(3)	2s(1.72)2p(3.76)3p(0.02)	-0.498
	Os(4)	6s(1.00)5d(6.72)6p(0.04)6d(0.01)	0.243
Os_3N^-	Os(1)	6s(1.19)5d(6.90)6p(0.04)7s(0.01)6d(0.02)7p(0.01)	-0.143
	Os(2)	6s(1.20)5d(6.90)6p(0.04)7s(0.01)6d(0.02)7p(0.01)	-0.151
	N(3)	2s(1.72)2p(3.82)3s(0.01)3p(0.01)	-0.554
	Os(4)	6s(1.25)5d(6.82)6p(0.07)7s(0.01)6d(0.01)	-0.152
Os_4N	Os(1), Os(4)	6s(1.03)5d(6.72)6p(0.02)6d(0.02)	0.234
	Os(2), Os(3)	6s(1.15)5d(6.84)6p(0.03)6d(0.01)	-0.019
	N(5)	2s(1.65)2p(3.77)3p(0.01)	-0.429
Os_4N^+	Os(1), Os(4)	6s(0.83)5d(6.66)6p(0.02)6d(0.01)	0.509
	Os(2), Os(3)	6s(1.03)5d(6.73)6p(0.03)6d(0.01)	0.211
	N(5)	2s(1.67)2p(3.74)3s(0.01)3p(0.02)	-0.440
Os_4N^-	Os(1), Os(3)	6s(1.38)5d(6.85)6p(0.04)7s(0.01)6d(0.02)	-0.280
	Os(2)	6s(1.06)5d(6.73)6p(0.06)7s(0.01)6d(0.02)	0.152
	Os(4)	6s(1.06)5d(6.73)6p(0.05)7s(0.01)6d(0.02)	0.151
	N(5)	2s(1.83)2p(3.89)3s(0.01)3p(0.02)	-0.743
Os_5N	Os(1)	6s(0.57)5d(6.88)6p(0.07)6d(0.01)	0.488
	Os(2), Os(3), Os(4), Os(5)	6s(0.97)5d(7.02)6p(0.04)6d(0.01)	-0.031
	N(6)	2s(1.85)2p(3.49)3s(0.01)3p(0.02)	-0.366
Os_5N^+	Os(1)	6s(0.57)5d(6.85)6p(0.05)6d(0.01)	0.534
	Os(2), Os(3), Os(4), Os(5)	6s(0.90)5d(6.88)6p(0.05)6d(0.01)	0.174
	N(6)	2s(1.85)2p(3.35)3s(0.01)3p(0.02)	-0.229
Os_5N^-	Os(1)	6s(0.60)5d(6.91)6p(0.10)6d(0.02)	0.390
	Os(2), Os(3), Os(4), Os(5)	6s(1.03)5d(7.14)6p(0.01)6d(0.01)7p(0.05)	-0.226
	N(6)	2s(1.84)2p(3.63)3p(0.02)	-0.492
Os_6N	Os(1), Os(2), Os(3)	6s(0.83)5d(7.02)6p(0.07)6d(0.01)	0.085
	Os(4)	6s(1.12)5d(6.94)6p(0.05)7s(0.01)6d(0.01)	-0.113
	Os(5)	6s(0.95)5d(6.84)6p(0.05)6d(0.02)	0.160
	N(6)	2s(1.84)2p(3.52)3s(0.01)3p(0.02)	-0.388
	Os(7)	6s(0.83)5d(7.02)6p(0.07)6d(0.01)	0.085
Os_6N^+	Os(1), Os(3)	6s(0.79)5d(6.99)6p(0.07)6d(0.01)	0.163
	Os(2), Os(7)	6s(0.79)5d(6.98)6p(0.07)6d(0.01)	0.169
	Os(4)	6s(0.67)5d(7.06)6p(0.05)6d(0.01)	0.221
	Os(5)	6s(0.76)5d(6.81)6p(0.05)6d(0.02)	0.386
	N(6)	2s(1.85)2p(3.39)3s(0.01)3p(0.02)	-0.272
Os_6N^-	Os(1), Os(3)	6s(1.12)5d(6.96)6p(0.06)7s(0.01)6d(0.01)7p(0.01)	-0.150
	Os(2), Os(7)	6s(1.13)5d(6.94)6p(0.07)7s(0.01)6d(0.01)7p(0.01)	-0.140
	Os(4)	6s(1.17)5d(6.87)6p(0.07)7s(0.01)6d(0.01)7p(0.01)	-0.108
	Os(5)	6s(0.94)5d(6.83)6p(0.06)6d(0.02)	0.166
	N(6)	2s(1.84)2p(3.61)3s(0.01)3p(0.02)	-0.477

结合表 2 和图 1 可知,团簇的 NBO 电荷分布情况取决于原子的相对位置,处于某种高对称性的团簇中的原子,在相对位置相同的情况下原子的 NBO 电荷分布也完全相同. 例如,在 $(Os_n N)^{0,\pm}$ ($n = 1-6$) 团簇中,当 $n = 5$ 时,团簇结构具有 C_{4v} 的对称性,中性团簇中 Os(2) 原子、Os(3) 原子、Os(4) 原子和 Os(5) 原子电子排布均为 $6s^{0.97} 5d^{7.02} 6p^{0.04} 6d^{0.01}$; 阳离子团簇中 Os(2) 原子、Os(3) 原子、Os(4) 原子和 Os(5) 原子电子排布均为 $6s^{0.90} 5d^{6.88} 6p^{0.05} 6d^{0.01}$; 阴离子团簇中 Os(2) 原子、Os(3) 原子、Os(4) 原子和 Os(5) 原子电子排布均为 $6s^{1.03} 5d^{7.14} 6p^{0.01} 6d^{0.01} 7p^{0.05}$.

3.4. 光谱性质

在 B3LYP/LANL2DZ 优化结构的基础上,得到了 $Os_n N^{0,\pm}$ ($n = 3-6$) 团簇基态结构的红外 (IR) 光谱(图 2) 和 Raman 光谱(图 3).

由图 2 和图 3 可以看出: $Os_3 N$ 团簇的 IR 光谱中有一个最强的振动峰,位于频率为 754.42 cm^{-1} 处,该处的振动模式为摇摆振动,三个较低的峰分别位于 $159.83, 228.21$ 和 716.41 cm^{-1} 处,该处也是摇摆振动; Raman 光谱中只有一个显著的峰,这个最强的峰位于频率 716.41 cm^{-1} 处,该振动模式为摇摆振动. $(Os_3 N)^+$ 团簇的 IR 光谱中具有三个明显的振动峰,其中最强的峰位于频率 227.72 cm^{-1} 处,该处的吸收峰主要来源于两个 Os 原子在所在的平面内做伸缩振动; Raman 光谱中有一个振动较强的峰,位于频率 837.73 cm^{-1} 处. $(Os_3 N)^-$ 团簇的 IR 光谱具有一个较强的振动峰,该峰位于频率 696.33 cm^{-1} 处,在 $150-200\text{ cm}^{-1}$ 之间还有两个振动较弱的峰; Raman 光谱有一个明显的振动峰,位于频率 696.33 cm^{-1} 处.

$Os_4 N$ 团簇的 IR 光谱中最强峰位于频率 451.53 cm^{-1} 处,该处振动模式为只有 N 原子在其余 4 个 Os 原子所在平面的垂直方向上做摇摆振动,其余两个峰较弱; Raman 光谱中仅有一个振动较强的峰,位于频率 451.53 cm^{-1} 处. $(Os_4 N)^+$ 团簇的 IR 光谱中有一个明显的振动强峰,其余的振动峰强度不明显,振动强峰位于 911.44 cm^{-1} 处; Raman 光谱中有较多的振动峰,其中有两个振动较强的峰,分别位于 379.25 和 911.44 cm^{-1} 处,而频率在 $100-250\text{ cm}^{-1}$ 范围内,积聚了较多的振动峰,但是峰的强度较弱. $(Os_4 N)^-$ 团簇的 IR 光谱中具有三个较强的振动峰,分别位于频率 $229.13, 409.73$ 和 706.09

cm^{-1} 处,其中位于 409.73 cm^{-1} 处的振动峰最强; Raman 光谱中虽有较多峰分布在 $100-420\text{ cm}^{-1}$ 之间,但都较弱,只有一个位于频率 706.09 cm^{-1} 处的振动峰最强.

$Os_5 N$ 团簇的 IR 光谱中有一个较强的振动峰,位于频率 1136.89 cm^{-1} 处,该处振动模式对应于只有 N 原子做摇摆振动; Raman 光谱中有三个明显的振动强峰,分别位于 $238.60, 282.68$ 和 1136.89 cm^{-1} 处,其中位于频率 282.68 cm^{-1} 处的峰比其余两个峰略强. $(Os_5 N)^+$ 团簇的 IR 光谱仅在 1160.19 cm^{-1} 处出现峰值,振动强度最大;在 Raman 光谱中有较多的振动峰,特别是在 $50-300\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内,振动峰较多,其中振动最强的峰位于 235.88 cm^{-1} 处,该处的振动模式是 N 原子做摇摆振动. $(Os_5 N)^-$ 团簇的 IR 光谱在 1102.26 cm^{-1} 处出现一个强峰,该处的振动是四面体上面的 N 原子在做摇摆振动; Raman 光谱中在 $50-300\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内有五个振动峰但强度较弱,最强的振动峰位于 1102.26 cm^{-1} 处.

对于 $Os_6 N$ 团簇, IR 光谱中有一个振动较强的峰,位于频率 1093.92 cm^{-1} 处,该振动模式为只有 N 原子在做上下伸缩运动; Raman 光谱中,振动峰最强的是位于频率 206.98 cm^{-1} 处. $(Os_6 N)^+$ 团簇的 IR 光谱中具有一个显著的振动强峰,位于 1121.98 cm^{-1} 处,该处的振动模式是八面体上的 N 原子在做上下伸缩振动; Raman 光谱中最强的振动峰位于 1121.98 cm^{-1} 处,另外在 $0-300\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内有较多的振动峰,在此区间内有一个次强峰位于 112.12 cm^{-1} 处. $(Os_6 N)^-$ 团簇的 IR 光谱中具有一个较强的振动峰,位于频率 1093.67 cm^{-1} 处,该处的振动是只有八面体顶部的 N 原子在做上下伸缩振动; Raman 光谱中在 153.37 和 1093.67 cm^{-1} 处分别出现两个活性较强的振动峰.

3.5. 芳香特性和热力学性质

本文采用 GIAO-B3LYP/LANL2DZ 方法计算了 $Os_n N^{0,\pm}$ ($n = 3-6$) 团簇基态构型的核独立化学位移 (nucleus independent chemical shift, 简记为 NICS) 值, NICS^[21] 是一种分子芳香性的判据,它对于有机化合物、无机化合物及团簇均有很好的适用性. NICS 芳香性判断标准最初由 Schleyer 等^[22] 提出. 在本文的 NICS 计算中, $Os_n N^{0,\pm}$ ($n = 3-6$) 团簇

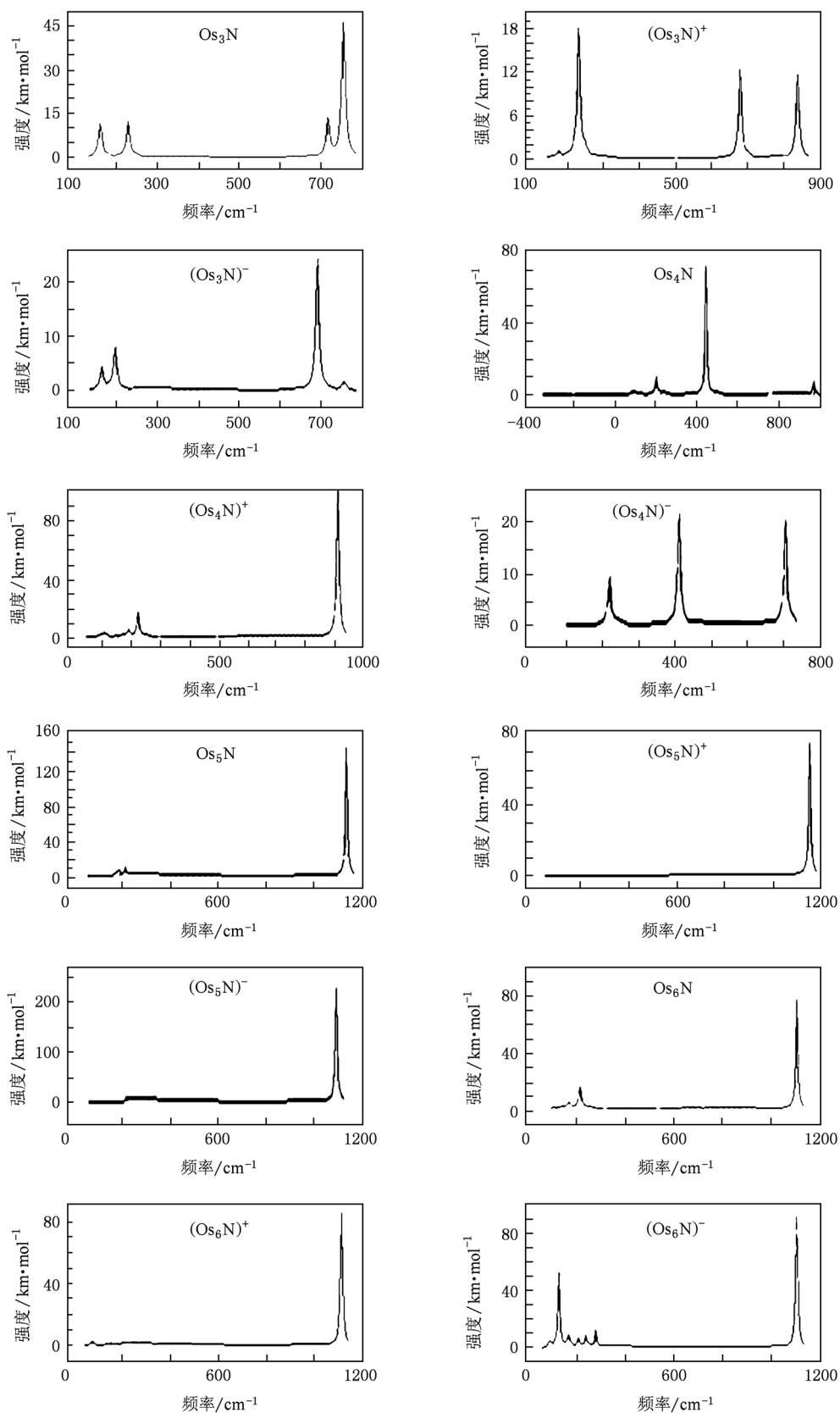


图2 $(Os_n N)^{0, \pm}$ ($n = 3-6$) 团簇基态结构的 IR 谱

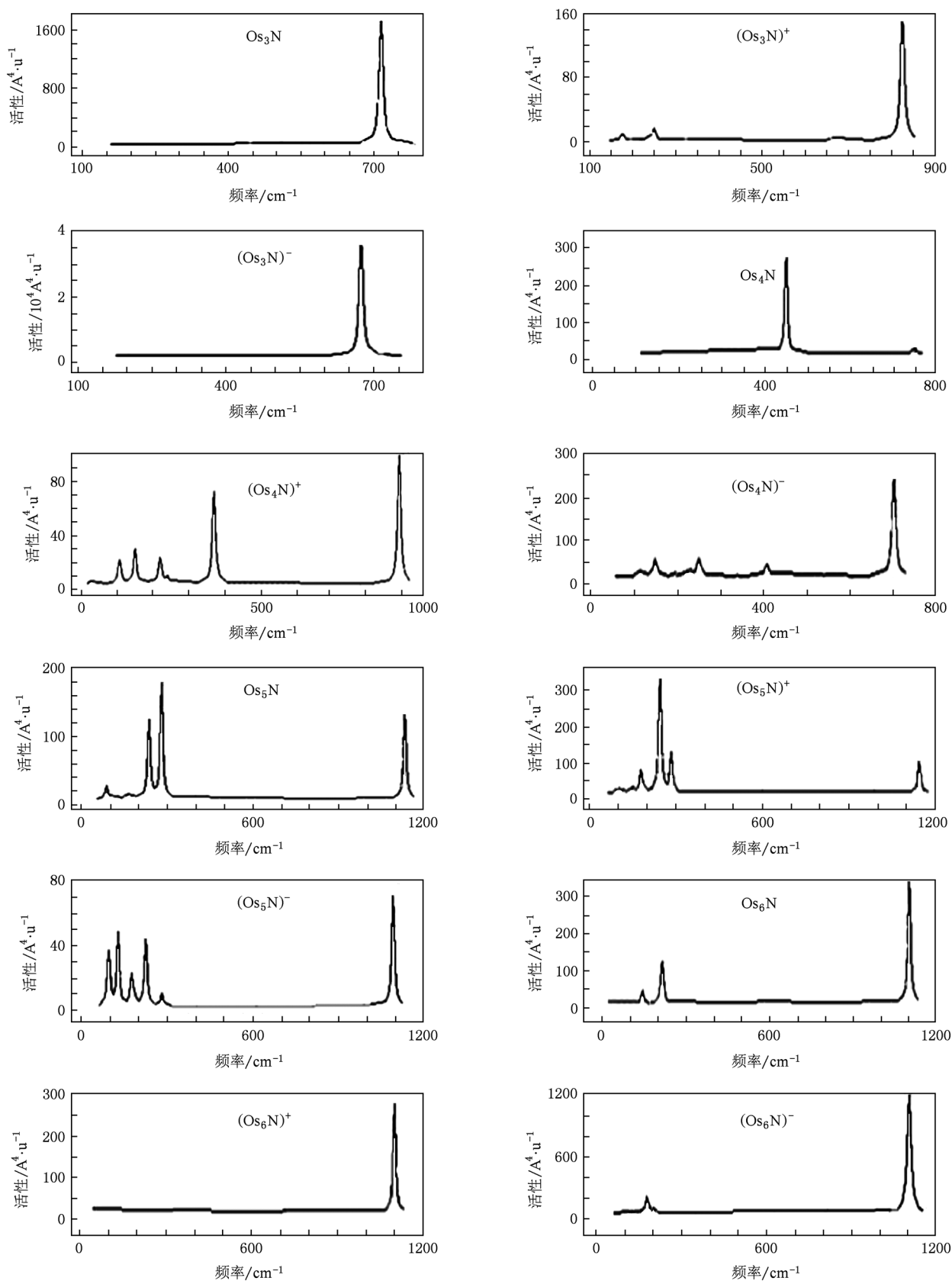


图3 $(Os_n N)^{0,\pm}$ ($n=3-6$) 团簇基态结构的 Raman 谱

NICS 值的参考点选了 5 个位置,位置 A 位于三棱柱的中心,位置 B、位置 C、位置 D、位置 E 分别位于距平面或者侧平面(简称平面)的垂直距离为 0.025, 0.050, 0.075 和 0.100 nm 处, NICS 为负值表示芳香性,正值表示反芳香性,当 NICS 值接近零时,表现为非芳香性.

从表 3 可以看出, Os_3N , Os_4N^- , Os_5N , Os_5N^- , Os_6N 和 Os_6N^+ 具有芳香性; Os_3N^+ 和 Os_5N^+ 具有反芳香性; Os_4N^+ 是非芳香性. 详细分析如下: 试探原子在位置 A、位置 B、位置 C、位置 D、位置 E 处 Os_5N^- 团簇的 NICS 的绝对值都是最大, 所以 Os_5N^- 团簇的芳香性最强. 笼状和环状结构的参考点是笼状和环状结构的中心, 类石墨结构的参

考点是每个五元环和六元环的中心^[23]. 当试探原子在位置 A (0.000 nm) 和位置 B (0.025 nm) 时, 除 Os_3N^+ , Os_4N^+ , Os_5N^+ 团簇外, 其他团簇的 NICS 均为负值, 当试探原子处于位置 C (0.050 nm) 和位置 D (0.075 nm) 时, Os_3N^- , Os_4N 团簇的 NICS 相继出现了正值, 这可能与受到的 σ 键的屏蔽效应有关. 对于 Os_5N 和 Os_5N^- 团簇, Os_5N 团簇的 NICS 在位置 E (0.100 nm) 取得最大负值, Os_5N^- 团簇的 NICS 在位置 B (0.025 nm) 取得最大负值, 说明这两种团簇分别在各自离笼状中心 0.100 nm 处、0.025 nm 处的 NICS 值受 σ 键的局域顺磁的影响最小, 所以用该处的 NICS 值来评估它们的芳香性是比较合适的.

表 3 $\text{Os}_n\text{N}^{0,\pm}$ ($n=3-6$) 团簇的 NICS 值和热力学参数

团簇	多重度	NICS 值/ 10^{-6}					$C_v/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$S^\theta/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta H^\theta/\text{eV}$
		位置 A	位置 B	位置 C	位置 D	位置 E			
Os_3N	4	-47.82	-63.35	-94.68	-90.02	-28.72	14.76	87.99	-20.64
Os_3N^+	3	20.84	17.67	10.13	1.96	4.43	14.67	87.28	-22.52
Os_3N^-	5	-18.62	-6.70	13.99	6.91	3.66	14.85	88.93	-22.68
Os_4N	6	-15.80	-15.50	-4.23	16.60	46.78	20.79	102.29	-26.10
Os_4N^+	1	4.63	5.12	-0.09	-3.67	-5.19	21.01	100.45	-27.90
Os_4N^-	7	-10.20	-11.40	-18.33	-8.82	-3.85	21.00	103.30	-28.40
Os_5N	2	-45.87	-47.50	-48.61	-31.86	-54.59	26.64	106.31	-32.94
Os_5N^+	5	10.05	8.27	7.53	22.25	80.96	26.69	109.40	-35.28
Os_5N^-	7	-253.58	-272.36	-213.14	-133.95	-225.26	26.78	106.11	-35.22
Os_6N	6	-73.42	-85.29	-103.89	-125.47	-111.34	32.29	119.00	-39.34
Os_6N^+	5	-76.41	-79.35	-85.26	-80.82	-96.92	32.60	121.32	-41.37
Os_6N^-	9	-4.10	-4.87	-11.26	-3.78	53.76	32.05	118.30	-42.21

表 3 是在温度为 298.15 K, 气压为 1.01×10^5 Pa 下, 由 B3LYP/LANL2DZ 方法计算得到的 $\text{Os}_n\text{N}^{0,\pm}$ ($n=3-6$) 团簇基态的定容热容 C_v 、标准熵 S^θ 和标准生成焓 ΔH^θ . 团簇的标准生成焓 ΔH^θ 常常被作为说明团簇稳定性的佐证. 标准生成焓定义为

$$\Delta H^\theta = E(\text{Os}_n\text{N}) - nE(\text{Os}) - E(\text{N}),$$

$$\Delta H^{\theta+} = E(\text{Os}_n\text{N}^+) - (n-1)E(\text{Os}) - E(\text{N})$$

$$- E(\text{Os}^+),$$

$$\Delta H^{\theta-} = E(\text{Os}_n\text{N}^-) - nE(\text{Os}) - E(\text{N}^-),$$

式中 E 代表括号内相应单个原子或原子团的能量. 计算得到的标准生成焓都是负值, 说明生成的团簇都是放热反应, 热力学上是稳定的. 从摩尔定容热容 C_v 和标准熵 S^θ 的变化趋势看, 随着 Os 原

子数的增加, 摩尔定容热容 C_v 和标准熵 S^θ 都呈现增长趋势; 从增长的幅度看, $\text{Os}_n\text{N}^{0,\pm}$ ($n=3-6$) 团簇每增加 1 个 Os 原子, 摩尔定容热容 C_v 约增加 $5.85 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; 标准熵 S^θ 约增加 $10.49 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

4. 结 论

利用密度泛函理论中的 B3LYP 方法, 在 LANL2DZ 基组水平上对 $\text{Os}_n\text{N}^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇的基态结构、磁学性质、NBO、光谱和芳香性进行了理论研究. 研究表明: $\text{Os}_n\text{N}^{0,\pm}$ ($n=1-6$) 团簇中 OsN^- 和 Os_5N^- 发生“磁矩猝灭”现象. 处于端点的 N 原子 (如 $n=1, 2, 5, 6$) 发生电荷转移要比处于中

间的 N 原子明显,团簇的 NBO 电荷分布情况取决于原子的相对位置,处于某种高对称性的团簇中的原子,在相对位置相同的情况下,原子的 NBO 电荷分布也完全相同. 光谱分析显示: $Os_n N^{0,+} (n = 1-6)$

团簇的 IR 光谱和 Raman 光谱中的各振动峰明显; $Os_3 N^+, Os_5 N^+$ 具有反芳香性,而 $Os_3 N, Os_4 N^-, Os_5 N, Os_5 N^-, Os_6 N$ 和 $Os_6 N^+$ 团簇具有芳香性,其中 $Os_5 N^-$ 团簇的芳香性最强.

- [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] 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]
- [4] Zhang X R, Ding X L, Yang J L 2005 *Int. J. Mod. Phys. B* **15**—17 2427
- [5] Zhang X R, Ding X L, Dai B, Yang J L 2005 *J. Mol. Struct. : Theorchem.* **757** 113
- [6] Zhang X R, Ding X L, Fu Q, Yang J L 2008 *J. Mol. Struct. : Theorchem.* **867** 17
- [7] 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]
- [8] 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]
- [9] Jin R, Chen X H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6955 (in Chinese) [金蓉、谌晓洪 2010 物理学报 **59** 6955]
- [10] Chen Z G, Xie Z, Li Y C, Ma Q M, Liu Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 043102
- [11] Lu Z H, Cao J X 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3336
- [12] Li X B, Wang H Y, Luo J S, Guo Y D, Wu W D, Tang Y J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3414
- [13] Zheng J C 2005 *Phys. Rev. B* **72** 052105
- [14] Huang Y Z, Yang S Y, Li X Y 2003 *Chin. J. Chem. Phys.* **16** 440 (in Chinese) [黄一枝、杨胜勇、李象远 2003 化学物理学报 **16** 440]
- [15] 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]
- [16] 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
- [17] Xie X G 1999 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [谢小光 1999 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [18] Zhang X R, Zhang W 2009 *J. Jiangsu Univ. Sci. Technol.* **23** 183 (in Chinese) [张秀荣、张伟 2009 江苏科技大学学报 **23** 183]
- [19] Zhang X R, Wu L Q, Kong Z L, Tang H S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 053601 (in Chinese) [张秀荣、吴礼清、康张李、唐会帅 2011 物理学报 **60** 053601]
- [20] Zhang X R, Cui Y N, Hong L L 2009 *Comput. Theor. Nanosci.* **6** 640
- [21] Jiao H J, Schleyer P R, Mo Y R 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 7075
- [22] Schleyer P R, Maeker C, Dransfeld A 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 6317
- [23] Zhang X R, Gao C H, Wu L Q, Tang H S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5429 (in Chinese) [张秀荣、高丛花、吴礼清、唐会帅 2010 物理学报 **59** 5429]

Theoretical study of electronic structure and optical properties of $\text{Os}_n\text{N}^{0,\pm}$ ($n = 1-6$) clusters*

Zhang Xiu-Rong^{1)†} Wu Li-Qing²⁾ Rao Qian²⁾

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 17 November 2010; revised manuscript received 18 April 2011)

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 magnetic properties, the natural bond orbit (NBO), the spectrum and the aromatic characteristics are analyzed. The calculated results show that the magnetic moment of Os_nN^- cluster is quenched at $n = 1$ and 5. Reversed ferromagnetic coupling between Os atom and N atom takes place in Os_2N and $\text{Os}_4\text{N}^{0,\pm}$ clusters. The NBO charge distribution of clusters depends on the relative position of the atom, for example, the charge transfer happening to N atoms in the endpoint is more obvious than that happening to the N atoms in the middle. There are obvious vibration peaks in IR and Raman spectra of $(\text{Os}_n\text{N})^{0,\pm}$ ($n = 1-6$) clusters. The aromaticity of Os_5N^- cluster is the strongest.

Keywords: $\text{Os}_n\text{N}^{0,\pm}$ ($n = 1-6$) clusters, electronic structure, spectrum properties, density functional theory

PACS: 36.40. Cg, 36.40. Vz, 71.15. Mb

* Project supported by the Scientific Research Innovation Program for the Graduate Students of Institution of Higher Education of Jiangsu Province, China (Grant No. CX09S-002Z).

† E-mail: zh4403701@126.com