

InC_n^+ ($n = 1\text{--}10$) 团簇的密度泛函理论研究

张陈俊 王养丽 陈朝康

Density functional theory of InC_n^+ ($n = 1\text{--}10$) clusters

Zhang Chen-Jun Wang Yang-Li Chen Chao-Kang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 113101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172662

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172662>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于密度泛函理论的 $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ 分子外场效应研究

Investigation of external electric field effect on $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ molecule by density functional theory

物理学报.2018, 67(6): 063102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172022>

硼球烯 B_{40} 在外电场下的基态性质和光谱特性

Ground state properties and spectral properties of borospherene B_{40} under different external electric fields

物理学报.2017, 66(10): 103102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.103102>

5d 过渡金属原子掺杂六方氮化铝单层的磁性及自旋轨道耦合效应: 可能存在的二维长程磁有序

Electronic structures, magnetic properties and spin-orbital coupling effects of aluminum nitride monolayers doped by 5d transition metal atoms: possible two-dimensional long-range magnetic orders

物理学报.2017, 66(6): 063102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.063102>

分子空位缺陷对环三亚甲基三硝胺含能材料几何结构、电子结构及振动特性的影响

Analyses of the influences of molecular vacancy defect on the geometrical structure, electronic structure and vibration characteristics of Hexogon energetic material

物理学报.2015, 64(24): 243102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243102>

IrB 和 IrB_2 力学性质的第一性原理计算

First-principles calculations of the mechanical properties of IrB and IrB_2

物理学报.2014, 63(15): 153101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.153101>

InC_n⁺ ($n = 1—10$) 团簇的密度泛函理论研究*张陈俊^{1)†} 王养丽²⁾ 陈朝康²⁾

1)(西安航空学院理学院, 西安 710077)

2)(西安武警工程大学理学院, 西安 710086)

(2017年12月15日收到; 2018年3月14日收到修改稿)

利用密度泛函理论的B3LYP方法, 在LANL2DZ水平上对碳基混合团簇InC_n⁺ ($n = 1—10$)进行了系统研究, 得到了这个团簇体系的最稳定几何构型以及基态结构的电子态、最低振动频率、总能量、自旋污染期望值、偶极距、转动常数等. 计算结果显示: 团簇的最稳定结构是In原子位于碳链末端的直线型构型; n 为偶数的基态是三重态, 除InC⁺外, n 为奇数的基态是单态. 通过对增量结合能和能量二阶差分的计算和分析可以得出, 随着团簇尺寸的增加, 团簇的稳定性表现出强烈的奇强偶弱振荡规律. 电离能的计算结果进一步证实了这种振荡规律的正确性. 对系列团簇基态的磁性研究表明, 团簇的磁矩随团簇尺寸的增加呈现出明显的奇弱偶强振荡规律. 极化率的计算结果显示, 极化率张量的平均值及各向异性不变量都随着团簇尺寸的增大而增大.

关键词: 密度泛函理论, 稳定性, 磁性, 极化率

PACS: 31.15.es, 36.40.Cg, 36.40.Qv

DOI: 10.7498/aps.67.20172662

1 引言

随着掺杂碳团簇在星际空间被发现^[1-6], 这一领域的研究迅速引起了理论和实验物理学家的极大兴趣. 因为把别的原子掺到碳原子团簇中后, 团簇一系列的结构性质(如结构特征、电子特性、能级结构、稳定性等)都会发生改变, 对这些类型团簇的研究有助于引导人们对新物质的发现, 也有助于指导新型固体材料的制备与研发. 研究者们用激光溅射固体样品实验可以观察到一系列含杂原子的碳团簇^[7-10]. 人们也期望从理论上进一步揭示各种富碳掺杂团簇的形成机理, 故开展了大量对掺杂碳团簇的研究. 关于掺第IIIA族元素碳基团簇的理论和实验研究也引起了人们极大的关注. Chuchev和Belbruno^[11]以及Liang和Zhang^[12]研究了C_nB, C_nB₂ ($n = 4—10$)和C_{2+n}B_{10-n} ($n = 0—10$)团簇的结构和稳定性; Wang等^[13], Nakajima^[14]以及Pascoli和

Lavendy^[15]对C_nB⁻ ($n < 13$), C_nB⁻ ($n \leq 7$)和C_nB⁺ ($n = 9—15$)团簇的结构进行了报道; Largo等^[16]以及Li和Tang^[17]用密度泛函理论对C_nAl ($n = 0—10$)和C_nAl/C_nAl⁺/C_nAl⁻/C_nAl₂ ($n = 0—10$)团簇进行了理论研究; Chertihin等^[18]用Laser-Ablated实验方法得到了CAI₂和C₂Al₂团簇的红外谱图. 然而将重元素掺杂到碳团簇中的理论与实验研究很困难, 因为重原子电子数多, 而且有较强的相对论效应. 作为第IIIA族中的重金属元素的Ga, In, Tl掺杂到碳团簇的理论研究仅见于我们之前关于GaC_n团簇的结构和稳定性的理论研究的报道^[19]. 因此, 对掺杂第IIIA族元素的碳团簇的认识还不够, 再加上此前得到的构型数量也相对较少, 难以总结出这一系列二元碳团簇的结构演化规律. 鉴于这种情形, 本文以原子团簇的几何结构和电子性质及其随团簇尺寸演变为主线, 对In掺杂碳的阳离子团簇InC_n⁺的结构、稳定性、磁性和极化率进行系统的理论研究, 以期能分析总结出含第IIIA族元素的碳团簇的结构规律及所具有的物

* 国家自然科学基金(批准号: 51575420)和陕西省自然科学基金(批准号: 2016JM1027)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xbdxzczj@163.com

理化学性质. 研究结果可以成为相关实验的理论依据, 对实验研究产生导向性, 也将为研究更大尺寸、更多元化的团簇提供理论基础.

2 计算方法

采用密度泛函(DFT)理论中的杂化密度泛函B3LYP方法(源于Becke, Lee, Yang和Parr的姓氏), 是将Hartree-Fock的交换能和DFT中的交换能有效组合而得到的, 对本系列团簇的计算有实用性和有效性. 采用由Hay和Wadt开发的LANL2DZ基组^[20], 优势是在基组中选用了双 ζ 价电子, 由于较重元素原子的核较大, 所以需要将原子核附近的电子用一种包含了相对论效应的有效核电势(赝势场ECP)近似来处理, 在含有重元素的计算中是较好的基组. 在前期计算中性 InC_n 团簇时, 同时使用了两种基组: 一种是C原子用6-311+G*, In原子用LANL2DZ基组; 而另一种是C原子和In原子都用LANL2DZ基组. 比较发现, 两种方案得到的有关各团簇基态结构、成键情况、稳定性的奇偶振荡规律以及极化率等规律都相同. 另一方面, 一些有关重元素掺杂团簇的计算文献中^[21-24]使用的基组也是LANL2DZ. 基于以上原因, 综合考虑计算的经济性和有效性, 在计算阳离子团簇 InC_n^+ 时, 直接使用了LANL2DZ基组. 在计算过程中, 首先用穷举法对团簇的各种可能构型进行了结构设计和点群确定; 优化过程对所有可能存在的各种构型都考虑了3种自旋多重态, 在计算结果中筛选出能量较低的一些构型; 其次是将初次优化所得能量较低的稳定结构进行更为精确的优化和计算, 最终确定了团簇的基态结构. 之前大量的研究已表明, 这种采用分步优化计算的方法既可以保证计算结果的精确性, 又可以节省大量的计算时间. 所有的计算工作均在Gaussian 03程序包下进行.

3 结果与分析

经过大量的计算, 最终得到了各团簇的各种可能存在的构型, 在此只给出基态结构和另两种能量相对较低的结构. 对于每一 InC_n^+ 团簇都考虑了自旋多重度为1, 3, 5的情形. 在本文中各个态都是真实的平衡态, 它们的振动频率都没有虚频; 所列举的总能量中都包含零点振动能.

3.1 几何结构

在图1和图2中展示出了直线型的基态构型和另两种能量相对较低的结构. 表1中给出了基态构型的电子态、总能量、最低振动频率和相对能. 表2中列出了团簇基态结构的电子态、最低振动频率、总能量、自旋污染期望值、偶极距、相对能.

InC^+ 的基态是In原子处于碳链一端的直线型结构, 它的基态($^3\Sigma$)能量比单态和五重态分别低43.1 kcal/mol (1 cal = 4.184 J)和40.4 kcal/mol. 团簇的In—C键长为2.3187 Å.

InC_2^+ 的能量最低结构也是直线型, 另一种能量较低的是三角构型, 仅比直线型高17.3 kcal/mol, 所以三角构型也被看作是稳定存在态. 由表2可以看出, 团簇的基态是三重态($^3\Sigma$), 团簇的In—C键和C—C键长分别为2.8495 Å和1.2726 Å.

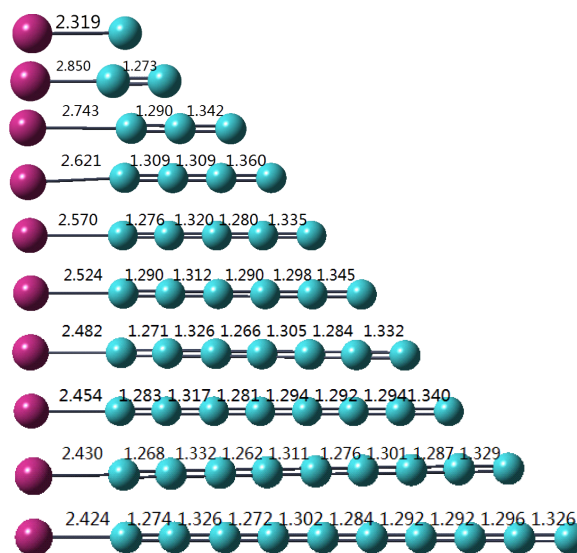


图1 InC_n^+ 团簇的基态结构和键长(单位: Å)

Fig. 1. Optimized structures for the electronic ground state and bond length of InC_n^+ clusters (in Å).

InC_3^+ 为In原子位于一端的线状结构(InCCC), 这与 BC_3^+ ^[25]的基态为圆环有所不同. 它的 $^1\Sigma$ 态能量最低. 第二和第三稳定结构分别是平面四边形结构和In原子位于 C_3 单圆环一端的结构, 它们的能量分别比基态的高58.4 kcal/mol和39.2 kcal/mol. 优化得到的结果显示团簇的In—C键长为2.7432 Å, C1—C2键长为1.2903 Å, C2—C3键长为1.3427 Å. 可以看出In—C键明显比C—C键要长, 处于末端的C2—C3键比C1—C2键长一点.

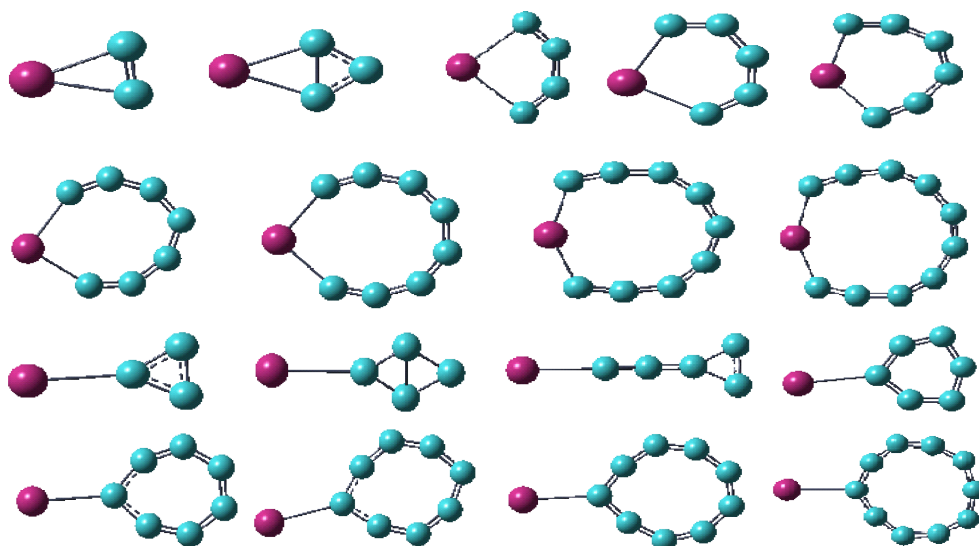

 图 2 InC_n^+ 团簇的非线性型稳定结构

 Fig. 2. Optimized geometries of InC_n^+ non-linear isomers.

 表 1 InC_n^+ 团簇最稳定结构的电子态、最低振动频率 f_{1v} 、总能量 E 、相对能 E_{rel}

 Table 1. Electronic state, the lowest vibrational frequencies f_{1v} , total energies E , and relative energies E_{rel} for InC_n^+ clusters.

Cluster	Isomer	State	f_{1v}/cm^{-1}	$-E/\text{a.u.}$	$E_{\text{rel}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
InC^+	1a	$^3\Sigma(C_{\infty v})$	147.7757	39.501929	0
InC_2^+	2a	$^3\Sigma(C_{\infty v})$	166.2461	77.562855	0
	2b	$^1A_1(C_{2v})$	20.585	77.535364	17.3
InC_3^+	3a	$^1\Sigma(C_{\infty v})$	85.869	115.678496	0
	3b	$^3A'(C_s)$	231.103	115.585389	58.4
	3c	$^3B_2(C_{2v})$	132.8933	115.616025	39.2
InC_4^+	4a	$^3A(C_1)$	63.2194	153.721248	0
	4b	$^3B_2(C_{2v})$	179.6084	153.654019	42.2
	4d	$^1A_1(C_{2v})$	95.4892	153.642614	49.3
InC_5^+	5a	$^1\Sigma(C_v)$	52.7255	191.827969	0
	5b	$^3B_1(C_{2v})$	27.0655	191.720390	67.5
	5c	$^3A'(C_s)$	65.1282	191.739518	55.5
InC_6^+	6a	$^3\Sigma(C_{\infty v})$	42.5364	229.877954	0
	6b	$^1A_1(C_{2v})$	163.8472	229.819755	36.5
	6d	$^1A_1(C_{2v})$	102.6143	229.818489	37.3
InC_7^+	7a	$^1A(C_1)$	35.9915	267.974431	0
	7b	$^3A_2(C_{2v})$	65.4536	267.894109	50.4
	7c	$^1A_1(C_{2v})$	38.0584	267.902494	45.1
InC_8^+	8a	$^3\Sigma(C_{\infty v})$	30.3961	306.028828	0
	8b	$^3A'(C_s)$	102.0329	305.966679	39.0
	8d	$^3B_2(C_{2v})$	49.5464	305.947960	50.7
InC_9^+	9a	$^1A(C_1)$	33.4496	344.118906	0
	9b	$^3B_1(C_{2v})$	96.8464	344.044593	46.6
	9d	$^1A_1(C_{2v})$	57.5909	344.042651	47.9
InC_{10}^+	10a	$^3A(C_1)$	22.5949	382.176222	0
	10b	$^1A_1(C_{2v})$	96.9442	382.150322	16.3
	10d	$^1A'(C_s)$	51.0201	382.149954	16.5

InC₄⁺ 的能量最低结构是线状结构(InC-CCC), 基态为³A. 其扇形结构比基态能量高出 42.2 kcal/mol. 另一个能量较低的结构是C链一端连Ga原子, 另一端连C₄平面四边形结构. In—C键长为2.6212 Å, C1—C2/C2—C3/C3—C4键长分别为1.3094/1.3091/1.3402 Å, 可以看出处于末端的C3—C4键明显要比其他两个长, 说明失去电子使得C链末端的C—C键相互作用减弱.

InC₅⁺ 中线状结构依然是最稳定结构. 亚稳定结构是C链一端连In原子另一端连C₃单圆环结构, 它的能量比基态的高55.5 kcal/mol. 第三稳定结构是圆环或类扇形结构, 相比线性结构能量高出67.5 kcal/mol. 经过优化得出团簇的In—C键长为2.5697 Å, C1—C2/C2—C3/C3—C4/C4—C5的键长分别为1.2760/1.3191/1.2796/1.3349 Å, 可以看出C—C键存在有规律的振荡, C_{odd}—C_{even}键比C_{even}—C_{odd}键要短.

表2 InC_n⁺ 团簇线型结构的电子态、最低振动频率 f_{iv} 、总能量 E , 自旋污染期望值 $\langle s^2 \rangle$ 、偶极距 μ 、相对能 E_{rel}
 Table 2. Electronic state, the lowest vibrational frequencies f_{iv} total energies E (s^2) expectation values, dipole moments μ , and relative energies E_{rel} for the linear isomers InC_n⁺ clusters.

Isomer	State	$f_{iv}/(\text{cm}^{-1})$	$-E/\text{a.u.}$	$\langle s^2 \rangle$	μ/deb^*	$E_{rel}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
InC ⁺	¹ Σ	287.2595	39.433288	0.0000	1.0573	43.1
	³ Σ	147.7757	39.501929	2.0046	0.5109	0
	⁵ Σ	618.9654	39.437496	6.0023	1.7298	40.4
InC ₂ ⁺	¹ Σ	186.4323	77.548473	0.0000	3.0955	9.0
	³ Σ	166.2461	77.562855	2.0081	0.2848	0
	⁵ Σ	9.1382	77.451099	6.0088	0.4468	70.1
InC ₃ ⁺	¹ Σ	85.8690	115.678496	0.0000	0.3084	0
	³ Σ	124.8613	115.623909	2.0205	4.1734	34.3
	⁵ Σ	148.7785	115.600012	6.0769	1.3345	49.2
InC ₄ ⁺	¹ A	19.2666	153.693088	0.0000	0.4251	17.7
	³ A	63.2194	153.721248	2.0334	0.6675	0
	⁵ A	52.2440	153.615353	6.0448	5.1523	66.5
InC ₅ ⁺	¹ Σ	52.7255	191.827969	0.0000	0.8309	0
	³ Σ	74.3586	191.775361	2.0312	6.3368	33.0
	⁵ Σ	77.2733	191.750866	2.0299	6.1366	48.4
InC ₆ ⁺	¹ Σ	32.5759	229.856129	0.0000	0.3102	13.7
	³ Σ	42.5364	229.877954	2.0543	0.7719	0
	⁵ Σ	38.2866	229.788886	6.0851	5.9315	55.9
InC ₇ ⁺	¹ A	35.9915	267.974431	0.0000	1.1011	0
	³ A	35.5597	267.913099	2.0742	0.1018	38.5
	⁵ A	47.2071	267.871382	6.0473	8.0306	64.7
InC ₈ ⁺	¹ Σ	30.2943	306.009030	0.0000	0.7398	12.4
	³ Σ	30.3961	306.028828	2.0737	0.7348	0
	⁵ Σ	28.4214	305.950694	6.1198	6.3210	49.0
InC ₉ ⁺	¹ A	26.2637	344.118906	0.0000	1.2167	0
	³ A	23.8461	344.068764	2.0927	0.6864	31.5
	⁵ Σ	23.7617	344.027472	6.0332	1.5800	57.4
InC ₁₀ ⁺	¹ A	22.9696	382.160288	0.0000	0.4311	10.0
	³ A	22.5949	382.176222	2.0928	0.6113	0
	⁵ A	24.2682	382.145422	6.0941	6.3214	19.3

*: 1 deb = 3.335 × 10⁻³⁰ C·m.

InC₆⁺中最稳定的结构是线状结构(InCCC-CCC),基态为³Σ态.第二稳定结构是圆环状结构,比基态能量高出36.5 kcal/mol.团簇的第三稳定结构是C₆单圆环上连一个Ga原子结构.In—C键长为2.5244 Å,C1—C2/C2—C3/C3—C4/C4—C5/C5—C6键长分别为1.2894/1.3124/1.2893/1.2980/1.3449 Å,可以看出,处于C链末端的C5—C6键明显要比其他的C—C键长,说明失去电子使得C链末端的C—C键相互作用减弱,另外还可以看出除末端的C5—C6键外,其他的C—C键存在奇偶振荡规律.

InC₇⁺中In原子位于一端的线状结构(InCC-CCCC)在它的¹A态能量最低.另外两个能量相对较低的结构分别是圆环状结构和C₇单圆环上连一个In原子结构,它们的能量分别比基态高50.4 kcal/mol和45.1 kcal/mol.团簇的In—C键长为2.4824 Å,C1—C2/C2—C3/C3—C4/C4—C5/C5—C6/C6—C7键长分别为1.2712/1.3263/1.2658/1.3050/1.2841/1.3317 Å,C—C键存在奇偶振荡特性.

InC₈⁺中最稳定结构也是In原子位于一端的线状结构,具有C_{∞v}³,³Σ态.第二稳定结构是圆环状结构,比最稳定结构高39.0 kcal/mol.第三稳定结构是C₈单圆环上连一个In原子结构,相对线状结构高出50.7 kcal/mol.团簇的In—C键长2.4535 Å,C1—C2/C2—C3/C3—C4/C4—C5/C5—C6/C6—C7/C7—C8键长分别为1.2828/1.3174/1.2809/1.2938/1.2915/1.2940/1.3395 Å.可以看出,处于C链末端的C7—C8键明显要比其他的C—C键长,说明失去电子使得C链末端的C—C键相互作用减弱.

InC₉⁺的基态(¹A)结构也是线状结构(C_{∞v}).另外两个能量相对较低的结构分别是圆环状结构和C₉单圆环上连一个In原子结构,它们的能量分别比基态的高46.6 kcal/mol和47.9 kcal/mol.团簇的In—C键长为2.4302 Å,C1—C2/C2—C3/C3—C4/C4—C5/C5—C6/C6—C7/C7—C8/C8—C9键长分别为1.2680/1.3317/1.2621/1.3111/1.2704/1.3012/1.2872/1.3293 Å,C—C键也存在奇偶振荡特性.

InC₁₀⁺中最稳定结构也是In原子位于一端的线状结构,与团簇AlC₁₀⁺[26](基态结构则为圆环状)不同.它的基态为³A.第二稳定结构是圆环状结构,相对差16.3 kcal/mol.第三稳定结构

是C₁₀单圆环上连一个In原子结构,相比基态高16.5 kcal/mol.团簇的In—C键长为2.4236 Å,C1—C2/C2—C3/C3—C4/C4—C5/C5—C6/C6—C7/C7—C8/C8—C9/C9—C10键长分别为1.2743/1.3258/1.2723/1.3020/1.2840/1.2915/1.2917/1.2961/1.3327 Å,可以看出,处于C链末端的C9—C10键要比其他的C—C键长.

分析以上结果可以看出:团簇的全局能量最低构型是In原子位于一端的直线型或准直线型结构,而之前已经报道的BC_n⁺和AlC_n⁺团簇的基态结构中有部分为圆环状.对于InC_n⁺团簇基态而言,*n*为偶数的团簇是三重态,除InC⁺(三重态)外,*n*为奇数的团簇基态是单态.团簇基态这种单态和三重态交替现象与中性团簇InC_n的电子结构有关[27,28],线性的InC_n团簇有4*n*+3个价电子,核外电子排布为:

$$(\text{core})1\sigma^2 \cdots 1\pi^4 \cdots (n+2)\sigma^2 \left(\frac{n+1}{2}\right)\pi^1 \quad n \text{ 为奇数};$$

$$(\text{core})1\sigma^2 \cdots 1\pi^4 \cdots (n+2)\sigma^2 \left(\frac{n}{2}\right)\pi^3 \quad n \text{ 为偶数}$$

(除InC: (core) 1σ²2σ²1π²3σ¹).由以上电子排布情况可以看出,*n*为奇数的中性团簇基态的电子结构为σ²π¹,相应的失去一个电子的阳离子InC_n⁺团簇基态电子结构为σ²(单态),而不是σ¹π¹,所以这种类型的团簇基态为单态;*n*为偶数的中性团簇基态电子结构为σ²π³,相对应的失去一个电子的阳离子InC⁺团簇基态电子结构为σ¹π³(三重态).所以,*n*为偶数的团簇基态为三重态.

团簇的所有的电子基态自旋污染都不严重,很接近纯自旋值.由表2还可以看出团簇基态的偶极距都不为零,而且团簇的偶极距是逐渐增大的(除个别*n*=2团簇),说明团簇的极性在逐渐增大.

团簇基态结构的In—C键都相对较长,而且比相应的中性团簇的In—C键都要长.而C—C键则都相对较短,形成的是较强的C=C双键;*n*为奇数的团簇的C—C键存在明显的奇偶振荡规律(如InC₇⁺团簇中的C—C键长分别为1.271/1.326/1.266/1.305/1.284/1.332 Å).C—C成键轨道上净电荷分布存在的差异性,导致C—C键长出现明显的长短振荡规律,产生类聚乙炔化合物的结构特征,这一点与纯团簇C_n类似.由自然键轨道法(NBO)分析基态结构各原子上的净电荷分布[29,30]可以看出,在In和C_n相互作用形成InC_n团簇基态结构的过程中,In原子的电荷发生了向C原子的转移,这种电荷转移的作用使得C—In键上的C原子

呈负电性, In 原子显正电性, C—In 键离子化. 分析 InC_n 到 InC_n^+ 结构的电荷分布可知, 电离 1 个电子的 InC_n^+ 结构中原子得电子倾向比相应的中性结构明显增大, C 原子电负性略有降低.

通过观察图 2, 可以看出团簇的亚稳定或第三稳定结构中一定有圆环型或扇形结构. 在得到的所有的前三稳定结构中, 共有 5 种类型: 直线型; 圆环或类扇形型; C 链一端连 In 原子另一端连 C_3 的单圆环型; C 链一端连 In 原子另一端连 C_4 的平面四边形结构; C_{10} 单圆环上连一个 In 原子的结构.

3.2 基态结构的稳定性

增量结合能 (E_{IB}) 对团簇的相对稳定性分析起着十分重要的作用. 为此计算了阳离子团簇 InC_n^+ 的 E_{IB} . 增量结合能的值越大表示稳定性越好, 其定义为: $\text{InC}_n^+ \rightarrow \text{InC}_{n-1}^+ + \text{C}$ (DN1), 能量变化过程为: $E_{\text{IB}} = nE(\text{C}) + E(\text{InC}_{n-1}^+) - E(\text{InC}_n^+)$. 团簇基态的增量结合能显示在图 3, 可以看出, 阳离子团簇 InC_n^+ 稳定性具有明显的奇偶振荡规律, n 为 1, 3, 5, 7, 9 的团簇相对要稳定, 是奇强偶弱. 为了进一步验证团簇的相对稳定性, 计算了能量的二阶差分 $D_2(E_n)$. 其定义为: $D_2(E_n) = E_{n+1} + E_{n-1} - 2E_n$, 其中 n 为团簇中所含 C 原子的个数, E_n 表示 InC_n^+ 团簇的总能量, 能量的二阶差分值越大表示相应的结构越稳定. 从图 4 中可以明显看出, 团簇基态的稳定性存在明显的奇偶振荡规律, 稳定性随尺寸的增加表现出的是奇强偶弱特性, 这与由计算增量结合能得到的结果完全符合. 而团簇基态稳定性的这种奇偶振荡规律也是由电子结构所决定的, n 为奇数的团簇基态 (单态) 电子填满了 π 轨道 (π^4), 而 n 为偶数的团簇基态 (三重态) 电子只填充了一半的 π 轨道 (π^2). 故团簇稳定性产生了奇强偶弱的振荡. 此外, n 为奇数团簇的 C—C 键产生类聚乙炔化合物的结构特征, 这也是这类团簇稳定性更好的原因.

本文还计算了 InC_n 团簇的绝热电离能 (E_{ad}), 定义为 $E_{\text{ad}} = E_i - E_n$ (E_i 为优化好的阳离子团簇基态能量, E_n 为优化好的中性团簇基态能量). 图 5 绘出了团簇绝热电离势随原子数目变化的趋势. 由图 5 可以看出, E_{ad} 的值表现出明显的奇偶振荡效应, n 为偶数的比 n 为奇数的团簇的值要大, 说明 n 为偶数时中性团簇 InC_n 较稳定, 而阳离子团簇 InC_n^+ 刚好相反, n 为偶数时较不稳定. 这进一步证实了 InC_n^+ 团簇奇强偶弱的稳定特性.

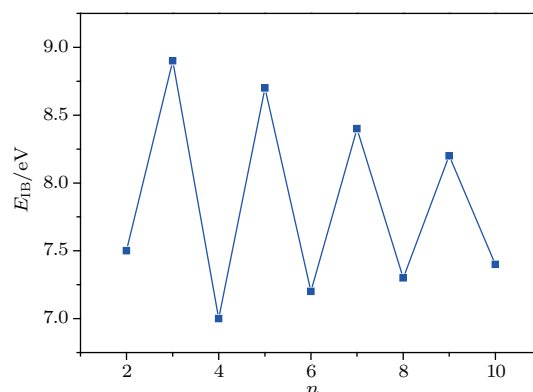


图 3 阳离子团簇 InC_n^+ 基态的增量结合能随团簇尺寸的变化规律

Fig. 3. Incremental binding energies for InC_n^+ ground state structures vs. the number of carbon atoms.

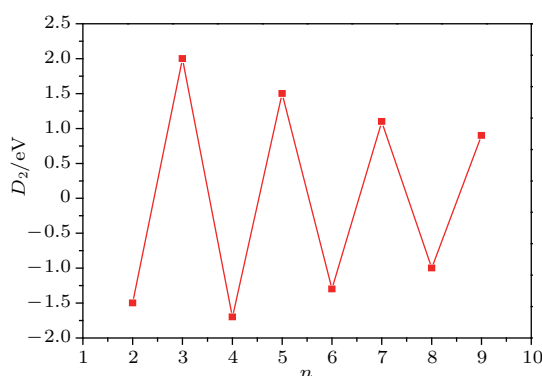


图 4 InC_n^+ 团簇基态的能量二阶差分随团簇尺寸的变化规律

Fig. 4. The second difference in energy for InC_n^+ ground state structures vs. the number of carbon atoms.

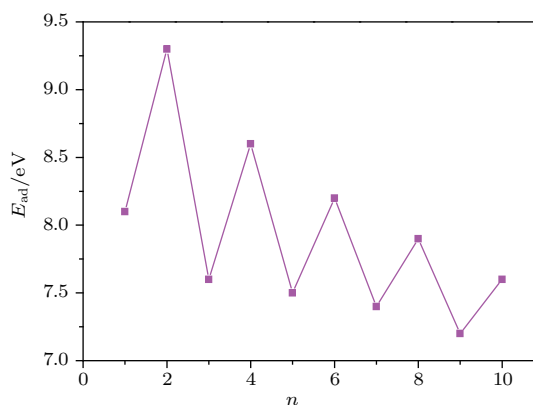


图 5 团簇基态的绝热电离能随团簇尺寸的变化规律

Fig. 5. The adiabatic ionization potential for ground state structures vs. the number of carbon atoms.

3.3 磁性分析

掺杂团簇的磁性一直是人们重点研究对象之一, 所以对 InC_n^+ 团簇基态的磁矩做了相应的研究.

首先计算出各混合团簇基态总磁矩的值是 μ_B 或 $2\mu_B$, 还计算了系列团簇的平均每原子磁矩, 计算结果如图6所示. 可以看出, 团簇的磁矩随团簇尺寸的增加呈现出明显的奇弱偶强振荡趋势, $n = 1, 3, 5, 7, 9$ 的团簇出现了“淬灭”现象, 这种现象主要原因在于这些团簇的自旋多重度为1, 它们的能隙中最高占据轨道是非简并的, 而且它们的电子为满壳层排布.

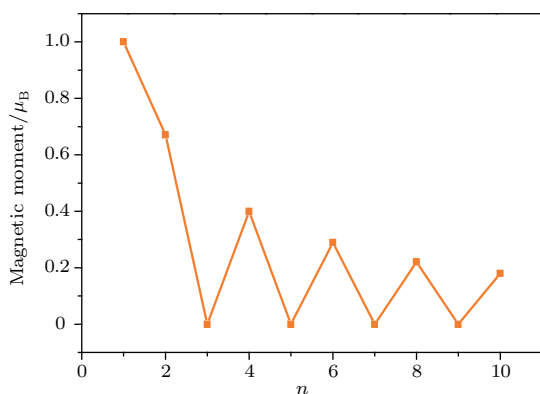


图6 InC_n^+ 团簇平均每原子磁矩随碳原子数的演化规律
Fig. 6. The magnetic moment of average atom for the InC_n^+ clusters vs. the number of carbon atoms.

3.4 团簇的极化率

极化率也是团簇的众多的物理化学性质之一, 对极化率的研究可以帮助获得其受外界影响的程度以及变化规律. 这一物理量可以反映外电场对偶极距的影响程度, 可以用来描述与物质的非线性作用, 同时它也能对分子间色散力和碰撞散射截面等产生影响. 基于上述重要用途, 研究者也经常把团簇作为重点研究对象. 本文计算了团簇基态线性结构的极化率张量 $\langle\alpha\rangle$, 极化率张量的平均值 $\langle\alpha\rangle/n$, 以及反映极化程度的极化率各向异性不变量 $\Delta\alpha$,

计算公式如下:

$$\langle\alpha\rangle = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3, \quad (1)$$

$$\Delta\alpha = [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)/2]^{1/2}. \quad (2)$$

结果列于表3中. 通过分析表3中的数据可以得出: 极化率主要存在于 xx, yy, zz 方向, 其他 xy, xz, yz 方向的分量基本都为零. 通过详细分析表中数据可知, 张量的平均值 $\langle\alpha\rangle/n$ 随团簇尺寸的增大逐渐增大(除在 InC_2^+ 处出现小幅振荡). 由此可得团簇的大小对极化率极为敏感, 大尺寸的团簇很容易被外场极化, 这主要是因为较强外场的作用破坏了电子的最初分布, 再加上原子和原子之间的相互作用, 整个团簇受极化的可能性增大, 最终非线性光学效应凸显. 各向异性不变量 $\Delta\alpha$ 在 $n \leq 3$ 的小范围内做了微小波动, 而后是单调上升(见图7), 这进一步证实团簇越大越容易被极化. 图7还显示 InC^+ 的各向异性不变量最小, 而且各方向的极化率相差不多, 因此可知它最不易被外场极化.

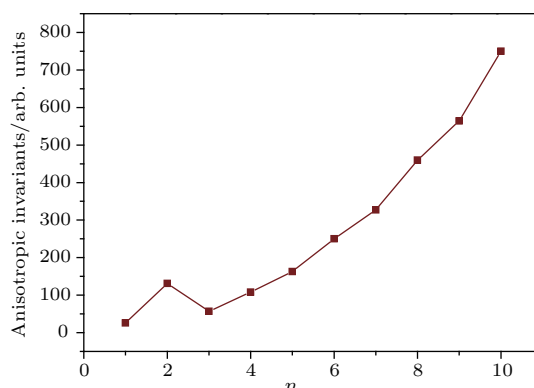


图7 InC_n^+ 团簇的极化率的各向异性不变量随团簇尺寸的变化规律
Fig. 7. The anisotropic invariants of of the InC_n^+ clusters polarizability vs. the size.

表3 InC_n^+ 团簇线性结构的极化率
Table 3. Polarizability of the linear isomers InC_n^+ clusters.

xx	xy	yy	xz	yz	zz	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\alpha\rangle/n$	$\Delta\alpha$
39.443	0	37.259	0	0	63.924	46.875	23.438	25.643
44.51	0	40.404	0	0	172.924	85.946	28.649	130.515
47.603	0	47.603	0	0	105.011	66.739	16.685	57.408
161.05	-0.735	52.575	0	0	52.586	88.737	17.747	108.477
53.729	0	53.729	0	0	216.553	108.004	18.001	162.824
58.115	0	58.115	0	0	308.477	141.569	20.224	250.362
387.026	0.139	59.739	0.025	0.009	59.736	168.834	21.104	327.289
63.927	0	63.924	0.018	0.096	523.952	217.268	24.141	460.027
629.951	0.367	65.959	0	0	65.959	253.956	25.396	563.992
819.772	0.311	69.755	0	0	69.754	319.76	29.069	750.018

4 结 论

本文采用B3LYP/LANL2DZ方法对 InC_n^+ 团簇进行了详细研究,得到以下主要结论. 1) In原子位于一端的直线型或准直线型结构是团簇的最稳定构型; n 为偶数的团簇基态是三重态, n 为奇数的团簇基态是单态(除 InC^+ 外);团簇基态的In—C键都相对较长,而C—C键存在明显的奇偶振荡规律;直线型团簇的所有电子基态自旋污染都很小,很接近纯自旋值;直线型、圆环或类扇形型是相对较稳定的构型. 2)通过对增量结合能和能量二阶差分的分析可以得出,随着团簇尺寸的增加,团簇表现出强烈的奇强偶弱振荡规律,电离能 E_{ad} 的计算结果进一步证实了这种振荡规律的正确性. 3)团簇的磁矩随团簇尺寸的增加呈现出明显的奇弱偶强振荡趋势, $n = 1, 3, 5, 7, 9$ 的团簇出现了“淬灭”现象. 4)团簇基态结构的极化率张量主要分布在 xx, yy, zz 方向, xy, xz, yz 方向的分量值基本上都为零,极化率张量的平均值及各向异性不变量都随 n 的增大而增大,但在小尺寸范围内出现微小振荡.

感谢西北大学现代物理研究所提供的计算资源.

参考文献

- [1] Pauzat F, Ellinger Y 1989 *Astron. Astrophys.* **216** 305
- [2] Maccarthy M T, Kalmus P, Gottlieb C A 1996 *Astrophysics* **467** 125
- [3] Cernicharo J, Guelin M 1996 *Astron. Astrophysics* **309** 27
- [4] Guelin M, Cernicharo J, Travers M J 1997 *Astrophysics* **37** 1
- [5] Schermann G, Grosser T, Hampel F 1997 *Chem. Eur. J.* **3** 1105
- [6] Dembinski R, Bartik T, Bartik B 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 10
- [7] Becker S, Dietze H 1988 *Int. J. Mass Spectrom.* **82** 287
- [8] Consalvo D, Mele A, Stranges D 1989 *Int. J. Mass Spectrom.* **91** 319
- [9] Liu Z Y, Wang C R, Huang R B 1995 *Int. J. Mass Spectrom.* **141** 201
- [10] Liu Z Y, Huang R B, Tang Z C 1998 *J. Chem. Phys.* **229** 335
- [11] Chuchev K, BelBruno J J 2004 *J. Phys. Chem.* **108** 5226
- [12] Liang J X, Zhang C 2010 *Acta Chim. Sin.* **68** 7
- [13] Wang C R, Huang R B, Liu Z Y 1995 *Chem. Phys. Lett.* **242** 55
- [14] Nakajima A, Taguwa T, Nakao K 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 2050
- [15] Pascoli G, Lavendy H 2002 *Opt. Plasma Phys.* **19** 339
- [16] Largo A, Redondo P, Barriento S 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 4217
- [17] Li G L, Tang Z C 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 5317
- [18] Chertihin G V, Andrews L, Taylor P R 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 3513
- [19] Zhang C J, Jiang Z Y, Wang Y L 2013 *Comput. Theor. Chem.* **1004** 12
- [20] Wadt W R, Hay P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 284
- [21] Jia L C, Zhao R N, Han J G, Sheng L S, Cai W P 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 4375
- [22] Li G L, Xing X P, Tang Z C 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 6884
- [23] Qi J Y, Dang L, Chen M D, Wu W, Zhang Q E, Au C T 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 12456
- [24] Li G L, Wang C Y 2007 *J. Mol. Struct.* **824** 48
- [25] Wang L J, Zhang C J, Wu H S 2005 *Acta Phys. Chim. Sin.* **21** 244 (in Chinese) [王利江, 张聪杰, 武海顺 2005 物理化学学报 **21** 244]
- [26] Ma W J, Song X, Zhang X M, Wu H S 2010 *Acta Phys. Chim. Sin.* **26** 1396 (in Chinese) [马文瑾, 宋翔, 张献明, 武海顺 2010 物理化学学报 **26** 1396]
- [27] Cheng L J 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 104301
- [28] Cheng L J, Yang J L 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 141101
- [29] Li L F, Cheng L J 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 094312
- [30] Feng Y Q, Cheng L J 2015 *RSC Adv.* **5** 62543

Density functional theory of InC_n^+ ($n = 1-10$) clusters*

Zhang Chen-Jun^{1)†} Wang Yang-Li²⁾ Chen Chao-Kang²⁾

1) (College of Science, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China)

2) (College of Science, Enigeering University of CAPF, Xi'an 710086, China)

(Received 15 December 2017; revised manuscript received 14 March 2018)

Abstract

Small indium-doped carbon clusters InC_n^+ ($n = 1-10$) are systematically studied by the density functional theory at the B3 LYP/ LANL2 DZ level. The computed properties include equilibrium geometries, electronic energies, vibrational frequencies, dipole moments and rotational constants for individual species. The calculation results show that the open-chain linear isomers with the indium atom bound to the end of the carbon chain are the most stable geometry in all cases. There must exist a cyclic or fan structure in the metastable or the third stable structure of cluster. The bigger the size of the cluster, the more obvious the stability of the structure is. The electronic ground state is found to be alternately a triplet for even n and a singlet for odd n with the only exception of InC^+ . It is generally observed that the spin contamination is not serious for all electronic ground states because the $\langle s^2 \rangle$ values are uniform and in general deviate slightly from the pure spin values, and the B3 LYP wave functions are nearly spin-pure. It is also found that in the lowest-energy linear structure, the In—C bond is longer (from 2.319 Å to 2.850 Å) than the corresponding C—C bonds in a range from 1.268 Å to 1.360 Å. The C—C distances can be assimilated to moderately strong double bonds underlying a clear π bonding in the corresponding structures. In addition, we observe a clear alternation in C—C distances. The $\text{C}_{\text{odd}}-\text{C}_{\text{even}}$ distances are shorter than the $\text{C}_{\text{even}}-\text{C}_{\text{odd}}$ ones which mainly results from the charge distribution and spin density. According to the calculation and analysis of the incremental binding energy and the second difference we can deduce an even-odd alternation in the cluster stability for the linear InC_n^+ , with their n -odd members being more stable than the adjacent even-numbered ones. This parity effect also appears in the adiabatic ionization potential curves. The analysis of magnetic properties shows the even-odd alternation with n -even clusters presenting higher values of magnetic moment than n -odd ones. The study of the polarizability indicates that the average values of both the polarization tensors and the anisotropic invariants increase with the size of cluster increasing.

Keywords: density functional theory, stability, magnetic property, polarizability

PACS: 31.15.es, 36.40.Cg, 36.40.Qv

DOI: 10.7498/aps.67.20172662

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51575420) and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2016JM1027).

† Corresponding author. E-mail: xbdxczj@163.com