

## 专题—原子制造：基础研究与前沿探索

 $\text{Ta}_4\text{C}_n^{-/0}$  ( $n = 0-4$ ) 团簇的电子结构、成键性质及稳定性\*张超江<sup>1)2)3)</sup> 许洪光<sup>1)2)3)</sup> 徐西玲<sup>1)2)3)†</sup> 郑卫军<sup>1)2)3)‡</sup>

1) (中国科学院化学研究所, 北京分子科学研究中心, 分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (北京怀柔综合性国家科学中心, 物质科学实验室, 北京 101400)

(2020年8月17日收到; 2020年9月1日收到修改稿)

本文采用尺寸选择的负离子光电子能谱技术, 结合密度泛函理论, 对  $\text{Ta}_4\text{C}_n^{-/0}$  ( $n = 0-4$ ) 团簇电子结构、成键性质以及稳定性进行了研究. 实验测得  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子基态结构的垂直脱附能分别为  $(1.16 \pm 0.08)$ ,  $(1.35 \pm 0.08)$ ,  $(1.51 \pm 0.08)$ ,  $(1.30 \pm 0.08)$  和  $(1.86 \pm 0.08)$  eV. 中性  $\text{Ta}_4\text{C}_n$  ( $n = 0-4$ ) 团簇的电子亲和能分别为  $(1.10 \pm 0.08)$ ,  $(1.31 \pm 0.08)$ ,  $(1.44 \pm 0.08)$ ,  $(1.21 \pm 0.08)$  和  $(1.80 \pm 0.08)$  eV. 研究发现,  $\text{Ta}_4^{-/0}$  团簇为四面体结构,  $\text{Ta}_4\text{C}_1^{-/0}$  团簇中碳原子覆盖在  $\text{Ta}_4$  四面体的一个面上方,  $\text{Ta}_4\text{C}_2^{-/0}$  团簇则是两个碳原子分别覆盖在  $\text{Ta}_4$  四面体中的两个面上方.  $\text{Ta}_4\text{C}_3^{-/0}$  团簇是一个缺角立方体结构.  $\text{Ta}_4\text{C}_4^{-/0}$  团簇则是近似立方体结构, 可以看成是  $\alpha$ -TaC 面心立方晶体的最小晶胞单元. 分子轨道分析结果显示  $\text{Ta}_4\text{C}_3^-$  团簇的单电子最高占据轨道主要布居在单个钽原子周围, 导致  $\text{Ta}_4\text{C}_3^-$  团簇的垂直脱附能明显低于其相邻团簇. 理论研究显示随着碳原子数目的增加,  $\text{Ta}_4\text{C}_n^{-/0}$  ( $n = 0-4$ ) 团簇中的钽-钽金属键逐渐被钽-碳共价键取代, 单原子结合能逐渐增加且明显高于  $\text{Ta}_{4+n}^{-/0}$  ( $n = 0-4$ ) 团簇. 中性  $\text{Ta}_4\text{C}_4$  的单原子结合能高达 7.13 eV, 这说明钽-碳共价键的形成有利于提高材料的熔点, 这与碳化钽作为高温陶瓷材料的特性密切相关.

关键词: 光电子能谱, 密度泛函,  $\text{Ta}_4\text{C}_n^{-/0}$  团簇

PACS: 36.40.Mr, 36.40.Wa, 36.40.Cg

DOI: 10.7498/aps.70.20201351

## 1 引言

过渡金属碳化物 (transition metal carbide) 是一类具有高熔点、高硬度、高热稳定性以及类金属性质的物质, 广泛应用于机械切割、高温部件以及核反应堆等领域, 在开发新型超高温陶瓷材料、二维材料、电子材料、能源材料以及催化材料等方面具有重要意义<sup>[1-7]</sup>. 近年来, 人们对过渡金属碳化物相关团簇已经进行了大量的研究<sup>[8-26]</sup>. Guo

等<sup>[9,10]</sup>在钽/碳团簇质谱中发现了具有特殊稳定性的  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}^+$  团簇, 并推测其结构是一个具有高对称性 ( $T_h$ ) 的十二面体金属碳笼 (Metcar). Reddy 等<sup>[11]</sup>采用密度泛函 (density functional theory, DFT) 方法研究了  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  的能量、电子结构以及磁性等性质, 认为其稳定性主要归功于碳-碳以及钽-碳之间类似共价键的作用力, 钽原子的存在使团簇具有一定磁性. Wang 研究组采用光电子能谱技术对第四周期过渡金属掺杂碳团簇进行了系统的研究. 他们发现  $\text{TiC}_x^-$  ( $x = 2-5$ ) 团簇呈环状结构<sup>[22]</sup>, 而

\* 北京市科学技术委员会 (批准号: Z191100007219009) 和中国科学院 (批准号: QYZDB-SSW-SLH024) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xlxu@iccas.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhengwj@iccas.ac.cn

$\text{CrC}_n^-$  ( $n = 2-8$ ) 团簇中则是链状和环状结构共存<sup>[23]</sup>, 对于后过渡金属如 Fe/Cu/Au 掺杂的碳团簇更倾向于形成金属原子位于碳链末端的线性结构<sup>[24-26]</sup>. Xu 等<sup>[27]</sup> 结合光电子能谱和理论计算发现  $\text{MnC}_n^{-/0}$  ( $n = 3-10$ ) 团簇的电子结合能呈现明显的奇偶性, 结构为链状和环状竞争共存. Redondo 与其合作者<sup>[28-37]</sup> 对第四周期过渡金属掺杂碳团簇  $\text{MC}_n^{+/-/0}$  ( $M = \text{Sc, Ti, V, Fe, Co, Zn, } n = 1-8$ ) 进行了理论研究, 发现团簇结构与过渡金属 3d 层电子数量和碳原子数目相关. Zheng 研究组<sup>[38-40]</sup> 对  $\text{Co}_m\text{C}_n^{-/0}$  和  $\text{V}_m\text{C}_n^{-/0}$  团簇的研究发现  $\text{V}_4\text{C}_4^{-/0}$  团簇呈立方体结构, 随着碳含量的增加,  $\text{V}_4\text{C}_n^{-/0}$  团簇稳定性逐渐增加. Wang 和 Cheng<sup>[21]</sup> 及 Wang 等<sup>[41]</sup> 对  $\text{Ti}_x\text{C}_y^-$  团簇的研究则说明钛/碳团簇负离子更倾向于在立方晶格的基础上生长. 第五周期前过渡金属碳化物  $\text{Y}_m\text{C}_n^-$ ,  $\text{Nb}_m\text{C}_n^{-/0}$  以及 MoC 等团簇已有报道<sup>[42-51]</sup>. Castleman 研究组<sup>[50]</sup> 采用负离子光电子能谱结合密度泛函对  $\text{Nb}_2\text{C}_n^-$  ( $n = 4-9$ ) 团簇进行了研究, 并认为这些团簇是三维结构、平面结构以及线性结构共存. 相较于铌-碳键,  $\text{Nb}_2\text{C}_n^-$  ( $n = 4-9$ ) 团簇更倾向于形成铌-铌键. 第五周期的后过渡金属碳化物团簇如  $\text{Pt}_n\text{C}^-$ ,  $\text{Au}_2\text{C}_2$  和  $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Au}$  ( $n = 1-3$ ) 的研究亦有报道<sup>[52-56]</sup>. Harding 等<sup>[53]</sup> 采用振动光谱结合密度泛函理论对  $\text{Pt}_n\text{C}^+$  ( $n = 3-5$ ) 团簇结构进行了表征, 结果显示  $\text{Pt}_3\text{C}^+$  团簇是一个具有显著稳定性的平面三配位碳结构. León 等<sup>[55]</sup> 采用高分辨光电子成像技术结合理论计算对  $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Au}^{-/0}$  ( $n = 1-3$ ) 团簇的研究表明,  $\text{Au}_2\text{C}_2^{-/0}$  为线性类乙炔结构,  $\text{Au}_2\text{C}_4^-$  和  $\text{Au}_2\text{C}_6^-$  团簇负离子为低对称链状结构:  $\text{Au-Au-(C}\equiv\text{C)}_n^-$ , 而中性  $\text{Au}_2\text{C}_4$  和  $\text{Au}_2\text{C}_6$  团簇则是高对称聚乙炔结构. Lu<sup>[57,58]</sup> 报道了  $\text{Pt}_n\text{C}_2^{-/0}$  ( $n = 1-7$ ) 团簇的理论研究, 认为当  $n \geq 4$  时, 除了中性  $\text{Pt}_5\text{C}_2$  团簇外, 其余团簇中碳-碳键均断裂.

钽/碳团簇目前也有一些研究. Gregory 研究组<sup>[59-62]</sup> 采用光致电离效率谱对中性  $\text{Ta}_m\text{C}_n$  团簇的研究发现: 含钽较多的团簇中不含  $\text{C}_2$  单元, 这之前中性  $\text{Ta}_m\text{C}_n$  团簇的红外振动谱的结果一致. Aravind 等<sup>[63]</sup> 通过分析 TaC 负离子的光电子能谱, 确定 TaC 团簇的电子亲和能 (electron affinity, EA) 为  $(1.928 \pm 0.056)$  eV. He 研究组<sup>[64-66]</sup> 采用质谱与光电子能谱结合高精度量子化学计算发现  $\text{TaC}_4^-$  以及  $\text{Ta}_2\text{C}_4^-$  负离子团簇可以活化小分子

$\text{N}_2$  和  $\text{CH}_4$ . Chernyy 等<sup>[67]</sup> 分析了中性  $\text{Ta}_5\text{C}_3$  团簇的红外光谱, 认为其第一电子激发态位于  $458 \text{ cm}^{-1}$  处. 碳化钽 (TaC) 因具有超高熔点 ( $4153.15 \text{ K}$ ) 以及较高的转换温度 ( $T_c = 10.35 \text{ K}$ ), 在超高温陶瓷以及超导材料方面具有潜在应用<sup>[68-72]</sup>. 但是, 有关钽/碳团簇电子结构的研究依然匮乏, 钽/碳团簇的生长机制以及团簇中各原子间的成键性质仍需更加深入的研究. 本文采用负离子光电子能谱结合密度泛函方法对  $\text{Ta}_4\text{C}_n^{-/0}$  ( $n = 0-4$ ) 团簇进行了研究, 揭示了钽/碳团簇的电子结构、成键性质以及稳定性.

## 2 研究方法

### 2.1 实验方法

实验部分是在课题组自行搭建的直线式飞行时间质谱-磁瓶式光电子能谱仪上完成的, 该装置主要由激光溅射团簇源、飞行时间质谱仪以及磁瓶式光电子能谱仪组成<sup>[73]</sup>. 实验时钽/碳样品 (直径为  $13 \text{ mm}$ , 钽/碳摩尔比为  $1:1$ ) 被放置于可以二维移动的样品槽中, 固体纳秒 Nd:YAG 激光器 (Continuum Surelite II-10) 通过倍频产生的溅射激光 ( $532 \text{ nm}$ ) 经光学透镜聚焦后轰击样品表面产生等离子体. 同时, 脉冲阀 (general valve series 9) 喷出高纯氦气 (压力约为  $4 \text{ atm}$ ) 与等离子体碰撞、冷却形成钽/碳团簇. 钽/碳团簇经 Skimmer 准直后进入加速区. 钽/碳团簇负离子被加速后经飞行时间质谱仪分析产生钽/碳团簇负离子的质谱.  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子经质量门选质以及减速器减速后进入脱附区与脱附激光 ( $532$  和  $266 \text{ nm}$ ) 相互作用而脱附电子, 产生的光电子在磁场的作用下进入磁瓶式光电子能谱仪, 经光电子能谱仪分析产生特定团簇负离子的光电子能谱. 我们使用相似条件下 Bi 和 Pb 离子的光电子能谱对  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子的光电子能谱进行标定. 本装置中磁瓶式光电子能谱仪的分辨率在光电子动能为  $1 \text{ eV}$  处约为  $40 \text{ meV}$ .

### 2.2 计算方法

对  $\text{Ta}_4\text{C}_n^{-/0}$  ( $n = 0-4$ ) 团簇的理论研究部分, 首先采用全局搜索软件 CALYPSO<sup>[74]</sup> 获得  $\text{Ta}_4\text{C}_n^{-/0}$  ( $n = 0-4$ ) 团簇的初始结构. 然后使用量子化学计算软件 Gaussian09<sup>[75]</sup> 采用密度泛函理论对初始

结构中低能量异构体进行优化. 优化过程采用 Perdew-Burke-Ernzerh(PBE)<sup>[76]</sup> 方法, 其中钽原子采用含有赝势的 aug-cc-pVTZ-PP 基组, 碳原子采用 aug-cc-pVTZ 基组<sup>[77]</sup>. 在结构优化的过程中, 不设置对称性限制, 考虑不同的自旋多重度, 并计算团簇的振动频率, 确保优化所得结构是势能面上的局域最小点. 在计算团簇的绝热脱附能 (adiabatic detachment energy, ADE) 和不同结构的相对能量时对团簇能量进行了零点能校正. 采用 NBO 程序 (Version 6.0)<sup>[78]</sup> 对  $\text{Ta}_4\text{C}_n^{-/0}$  ( $n = 0-4$ ) 团簇的最稳定结构进行电子分布和键级分析, 阐明团簇中原子间的相互作用.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 实验结果

图 1 是在不同脱附激光能量 (532 和 266 nm) 条件下获得的  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子的光电子能谱. 光电子能谱中第一个谱峰最高点所对应的电子结合能 (electron binding energy, EBE) 为团簇负离子的垂直脱附能 (vertical detachment energy, VDE). 团簇的绝热脱附能则是通过沿着光电子能谱的第一个谱峰的上升沿画一条重合的直线, 该直线与谱图基线相交处的电子结合能加上仪器分辨

率获得. 实验所得  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子的垂直脱附能和绝热脱附能列于表 1.

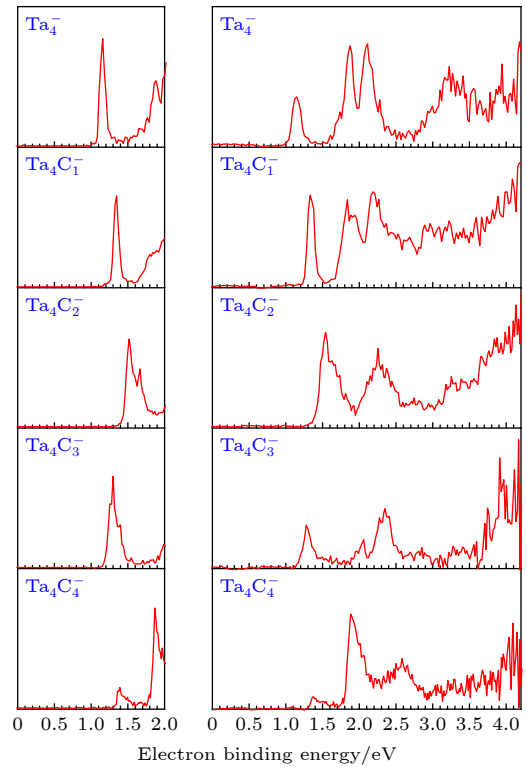


图 1 在 532 和 266 nm 条件下采集的  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子的光电子能谱

Fig. 1. Photoelectron spectra of  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) cluster anions recorded with 532 (left) and 266 nm (right) photons.

表 1  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子的低能量异构体的相对能量 ( $\Delta E$ ), 理论 VDEs/ADEs 以及实验 VDEs/ADEs  
Table 1. Relative energies ( $\Delta E$ ), theoretical VDEs and ADEs of the low-lying isomers for  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) cluster anions, as well as the experimental VDEs and ADEs estimated from their photoelectron spectra.

异构体	电子态	对称点群	$\Delta E/\text{eV}$	VDE/eV		ADE/eV		
				理论值	实验值	理论值	实验值	
$\text{Ta}_4^-$	0A	$C_2$	$^2B$	0	0.94	1.16	0.92	1.10
	0B	$C_1$	$^4A$	0.30	1.32		1.16	
	0C	$D_{2h}$	$^2B_{2u}$	0.92	1.59		1.39	
$\text{Ta}_4\text{C}_1^-$	1A	$C_s$	$^2A''$	0	1.23	1.35	1.22	1.31
	1B	$C_{2v}$	$^2B_2$	0.27	1.07		1.03	
	1C	$C_{2v}$	$^2B_2$	0.46	1.18		0.76	
$\text{Ta}_4\text{C}_2^-$	2A	$C_s$	$^2A''$	0	1.49	1.51	1.34	1.44
	2B	$C_s$	$^2A''$	0.29	1.22		1.18	
	2C	$C_s$	$^4A''$	0.30	1.05		1.04	
$\text{Ta}_4\text{C}_3^-$	3A	$C_{3v}$	$^2A_1$	0	1.17	1.30	1.13	1.21
	3B	$C_s$	$^6A''$	1.03	1.66		1.65	
	3C	$C_{2v}$	$^2A_1$	1.41	1.35		1.29	
$\text{Ta}_4\text{C}_4^-$	4A	$D_{2d}$	$^4B_2$	0	1.70	1.86	1.69	1.80
	4B	$C_1$	$^2A$	0.09	1.61	1.39	1.60	1.35
	4C	$D_{2d}$	$^6A_2$	0.21	1.75		1.74	



从图 1 可以看出, 532 nm 条件下获得的光电子能谱具有较好的分辨率, 而 266 nm 条件下的光电子能谱则包含了团簇在高电子结合能区域的电子结构信息. 在  $\text{Ta}_4^-$  团簇负离子的 532 nm 光电子能谱上有两个中心位于 1.16 和 1.88 eV 的窄峰, 根据第一个谱峰确定了  $\text{Ta}_4^-$  团簇负离子的实验 VDE 和 ADE 分别为  $(1.16 \pm 0.08)$  eV 和  $(1.10 \pm 0.08)$  eV. 除了 532 nm 光电子能谱中的两个信号峰外, 在其 266 nm 光电子能谱中还观察到两个信号较强的谱峰, 它们的电子结合能分别为 2.11 eV 和 3.23 eV. 在  $\text{Ta}_4\text{C}_1^-$  团簇负离子的 532 nm 光电子能谱中含有一个窄峰以及一个肩峰, 其电子结合能分别为 1.35 和 1.84 eV. 根据第一个谱峰确定  $\text{Ta}_4\text{C}_1^-$  团簇负离子的 VDE 和 ADE 分别为  $(1.35 \pm 0.08)$  eV 和  $(1.31 \pm 0.08)$  eV. 在  $\text{Ta}_4\text{C}_1^-$  团簇负离子的 266 nm 光电子能谱中还可以观察到位于 1.94 和 2.19 eV 处的两个较宽的谱峰和一个中心位置位于 3.09 eV 的谱带. 在  $\text{Ta}_4\text{C}_2^-$  团簇负离子的 532 nm 光电子能谱中可以观测到两个相邻的尖峰, 它们的电子结合能分别为 1.51 和 1.66 eV.  $\text{Ta}_4\text{C}_2^-$  团簇负离子的 VDE 和 ADE 分别为  $(1.51 \pm 0.08)$  和  $(1.44 \pm 0.08)$  eV. 532 nm 中的两个峰在其 266 nm 光电子能谱中由于分辨率较低而无法分辨, 在 266 nm 谱图中可以看到两个中心位于 2.25 和 3.25 eV 处较宽的特征峰.

在  $\text{Ta}_4\text{C}_3^-$  团簇负离子的 532 nm 光电子能谱中, 可以看到一个位于 1.30 eV 的尖峰, 从图 1 中得到  $\text{Ta}_4\text{C}_3^-$  的实验 VDE 和 ADE 分别为  $(1.30 \pm 0.08)$  eV 和  $(1.21 \pm 0.08)$  eV. 在  $\text{Ta}_4\text{C}_3^-$  团簇负离子的 266 nm 光电子能谱中还可以看到 4 个可分辨的谱峰, 其电子结合能分别为 2.06, 2.35, 3.74 和 3.91 eV. 在  $\text{Ta}_4\text{C}_4^-$  团簇负离子的 532 nm 光电子能谱中可以观察到一个信号比较弱的宽峰以及一个信号较强的窄峰, 其电子结合能分别为 1.39 和 1.86 eV. 这两个谱峰从强度和形状上, 明显不同于其他团簇谱图, 说明它们可能来自于不同的异构体. 较弱的宽峰所确定的 VDE 和 ADE 分别为  $(1.39 \pm 0.08)$  eV 和  $(1.35 \pm 0.08)$  eV, 较窄的尖峰所确定的 VDE 和 ADE 分别为  $(1.86 \pm 0.08)$  eV 和  $(1.80 \pm 0.08)$  eV.  $\text{Ta}_4\text{C}_4^-$  团簇负离子的 266 nm 光电子能谱中, 除 532 nm 谱图中的信号, 还可以观察到两个信号较弱的谱带, 其中心位置的电子结合能分别为 2.58 和 3.93 eV.

### 3.2 理论结果

图 2 为优化得到的  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子低能量异构体的几何结构、相对能量以及电子态. 为了确定团簇的结构, 计算了  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子低能量异构体的理论 VDEs 和 ADEs 并列于表 1. 理论 VDE 为具有团簇负离子基态构型的中性团簇能量与基态团簇负离子的能量差. 理论 ADE 指以负离子基态构型为初始结构优化所得稳定的中性团簇的能量与基态团簇负离子的能量差. 图 3 是根据广义上的库夫曼定理 (Koopmans' theorem, GKT)<sup>[79,80]</sup> 模拟的  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇

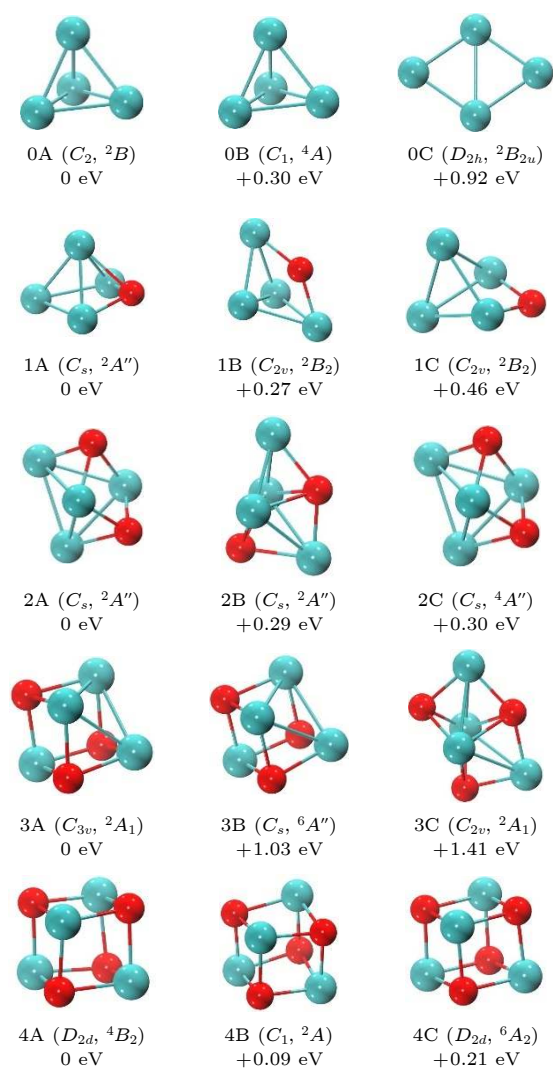


图 2  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子的低能量异构体. 相对能量是在 PBE/PBE/aug-cc-pVTZ/C/aug-cc-pVTZ-PP/Ta 水平获得. 其中红色球代表碳原子, 青色球代表钽原子

Fig. 2. Low-lying isomers of  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) cluster anions. The relative energies are calculated at the PBE/PBE/aug-cc-pVTZ/C/aug-cc-pVTZ-PP/Ta level. Cyan and red balls stand for the tantalum and carbon atoms, respectively.

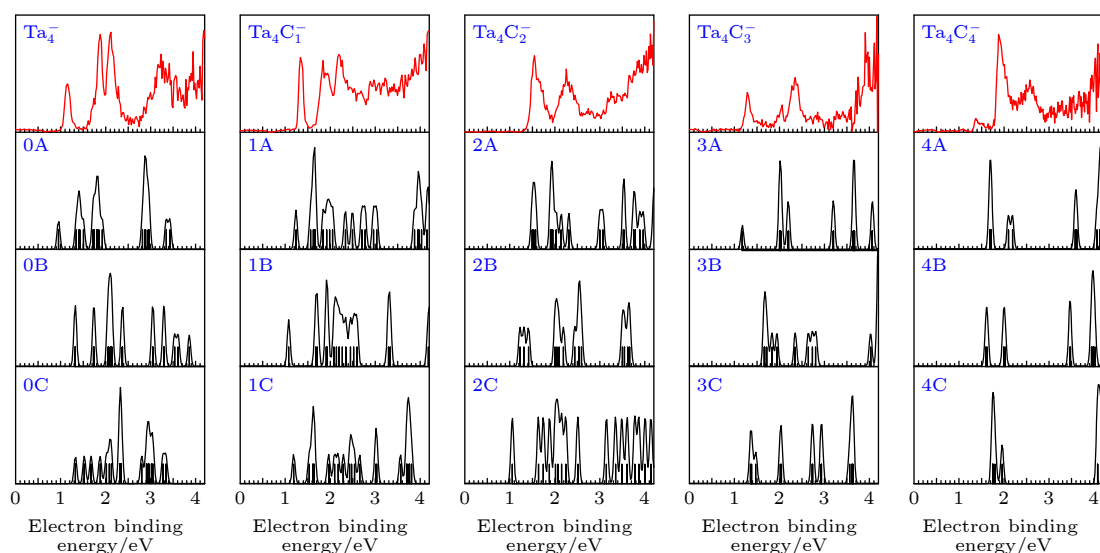


图3  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子的模拟光电电子能谱 (DOS) 与实验光电电子能谱对比, 竖线表示理论计算所对应的分子能级  
Fig. 3. Comparisons of the experimental photoelectron spectra of  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) with their simulated density of states (DOS) spectra. The vertical lines are the theoretically simulated spectral lines.

负离子的理论光电电子能谱, 即态密度 (density of states, DOS) 谱图, 并与实验光电电子能谱图进行了对比. 同时我们也对中性  $\text{Ta}_4\text{C}_n$  ( $n = 0-4$ ) 团簇的结构进行了优化, 结果如图4所示.

图2第一行是  $\text{Ta}_4^-$  团簇负离子结构中三个较稳定的异构体. 最稳定的结构 0A 是一个略微扭曲的四面体, 属于  $C_2$  对称点群, 电子态为  $^2B$ , 团簇中钽-钽键长分别为 2.53, 2.54 和 2.62 Å. 次稳定的异构体 0B 是一个变形的四面体结构, 电子态为  $^4A$ . 异构体 0C 则是一个菱形结构, 属于  $D_{2h}$  对称点群, 电子态为  $^2B_{2u}$ . 异构体 0A 的理论 VDE 和 ADE 分别为 0.94 和 0.92 eV, 与实验值 ((1.16 ± 0.08) eV 和 (1.10 ± 0.08) eV) 相吻合. 在图3中, 异构体 0A 的 DOS 谱图中谱峰的位置和强度与实验光电电子能谱相一致. 异构体 0B 和 0C 理论结果与实验结果差别较大. 因此, 我们认为实验中观察到的  $\text{Ta}_4^-$  团簇的结构为异构体 0A. 在中性  $\text{Ta}_4$  团簇异构体中, 最稳定的异构体 0a 是一个正四面体,  $T_d$  对称点群,  $^1A_1$  电子态, 钽-钽键长为 2.54 Å. 异构体 0b 和 0c 为  $\text{Ta}_4$  四面体结构处于不同的电子态, 并有不同程度的扭曲, 其能量分别比异构体 0a 高 0.54 和 1.28 eV.

在  $\text{Ta}_4\text{C}_1^-$  团簇负离子的低能量异构体中, 基态结构 1A 为一个碳原子覆盖在四面体  $\text{Ta}_4^-$  的一个面上方, 属于  $C_s$  点群,  $^2A''$  电子态, 钽-碳键长分别为 1.97 和 2.31 Å. 异构体 1B 中碳原子与  $\text{Ta}_4$  船型

结构中的两个钽原子相连. 异构体 1C 中的碳原子则是覆盖到了四面体结构中的一个棱上. 异构体 1A 的理论 VDE (1.23 eV) 和 ADE (1.22 eV) 与实验值 ((1.35 ± 0.08) eV 和 (1.31 ± 0.08) eV) 相一致, 其 DOS 谱图与实验谱图相吻合. 异构体 1B 和 1C 的能量比异构体 1A 分别高 0.27 eV 和 0.46 eV, 它们在团簇束源中存在的可能性很小. 因此, 认为光电电子能谱确定的  $\text{Ta}_4\text{C}_1^-$  团簇负离子的结构为 1A. 对于中性  $\text{Ta}_4\text{C}_1$  团簇, 异构体 1a 和 1b 的结构分别与团簇负离子 1A 和 1B 相似, 1b 能量仅比 1a 高 0.08 eV. 异构体 1c 比 1a 能量高 0.45 eV.

最稳定的  $\text{Ta}_4\text{C}_2^-$  团簇负离子结构 2A 中两个碳原子分别覆盖在  $\text{Ta}_4$  四面体的两个面上方, 属于  $C_s$  点群,  $^2A''$  电子态, 其钽-碳键长分别为 1.95, 2.09, 1.99 和 2.18 Å. 理论获得异构体 2A 的 VDE 和 ADE 分别为 1.49 eV 和 1.34 eV, 与  $\text{Ta}_4\text{C}_2^-$  团簇负离子的实验 VDE ((1.55 ± 0.08) eV) 和实验 ADE ((1.44 ± 0.08) eV) 相近. 异构体 2A 的 DOS 谱图可以复现  $\text{Ta}_4\text{C}_2^-$  团簇负离子的光电电子能谱特征. 因此, 认为实验中观测到的  $\text{Ta}_4\text{C}_2^-$  团簇负离子是异构体 2A. 异构体 2B 和 2C 的能量分别比 2A 高 0.29 eV 和 0.30 eV, 它们的理论 VDEs (1.22 eV 和 1.05 eV) 与实验值差别较大, 在实验谱图中没有与它们相关的谱峰. 因此, 异构体 2B 和 2C 在团簇束流中可以被排除. 对于中性  $\text{Ta}_4\text{C}_2$  团簇, 异构体

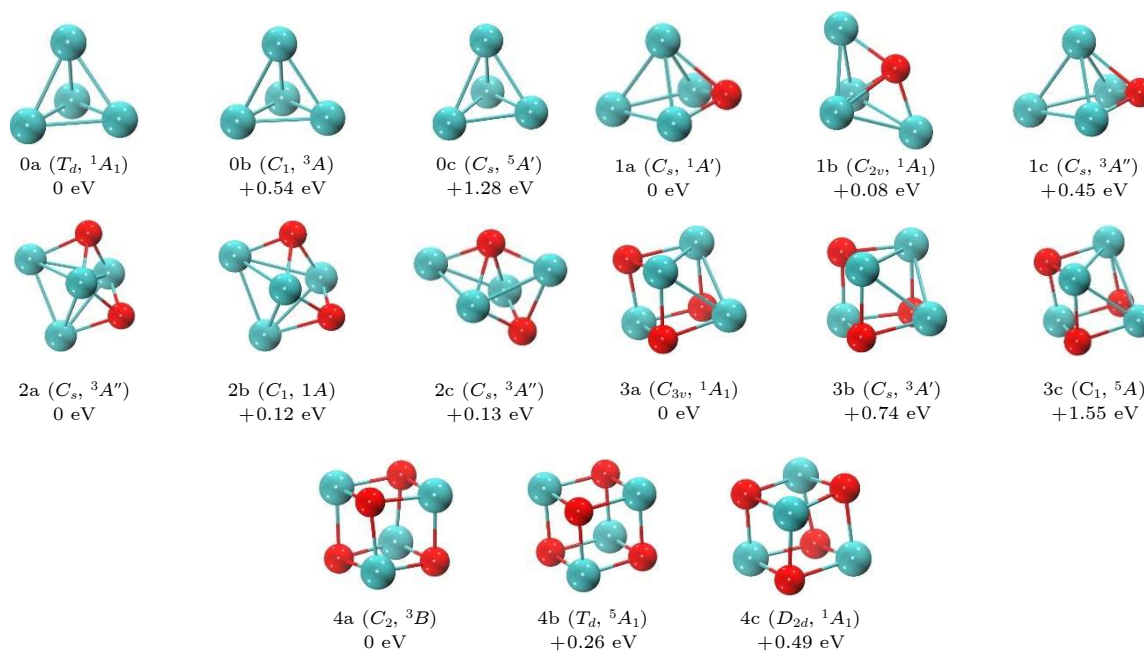

 图 4 中性  $Ta_4C_n$  ( $n = 0-4$ ) 团簇的低能量异构体

 Fig. 4. Low-lying isomers of neutral  $Ta_4C_n$  ( $n = 0-4$ ) clusters.

2a 和 2b 与团簇负离子 2A 结构相似, 其电子态分别为  $^3A''$  和  $^1A$ , 基态结构 2a 处于高自旋态, 说明中性  $Ta_4C_2$  团簇具有弱磁性. 异构体 2b 和 2c 的能量分别比基态结构 2a 高 0.12 eV 和 0.13 eV.

在  $Ta_4C_3^-$  团簇负离子的低能量异构体中, 基态结构 3A 是一个缺角立方体结构, 属于  $C_{3v}$  点群, 电子态为  $^2A_1$ , 钽—碳键长为 2.00 Å. 异构体 3A 的理论 VDE 和 ADE 分别为 1.17 eV 和 1.13 eV, 与实验值 ( $(1.30 \pm 0.08)$  eV 和  $(1.21 \pm 0.08)$  eV) 接近. 异构体 3A 的 DOS 谱图与实验谱图吻合. 异构体 3B 和 3C 能量分别比 3A 高 1.03 eV 和 1.41 eV, 在实验中无法观测到. 因此, 实验中观测到的  $Ta_4C_3^-$  团簇负离子为异构体 3A. 在中性  $Ta_4C_3$  团簇中, 较低能量的异构体 3a, 3b 和 3c 均为缺角立方体结构, 电子态分别为  $^1A_1$ ,  $^3A'$  和  $^5A$ . 异构体 3b 和 3c 比基态结构 3a 能量分别高 0.74 eV 和 1.55 eV.

$Ta_4C_4^-$  团簇负离子最稳定结构 4A 是一个略微变形的立方体结构, 属于  $D_{2d}$  对称点群, 电子态为  $^4B_2$ , 钽—碳键长为 2.05 和 1.99 Å. 异构体 4B 是一个属于  $C_1$  对称点群的扭曲立方体, 电子态为  $^2A$ . 异构体 4B 的能量仅比 4A 高 0.09 eV. 理论计算所得异构体 4A 的 VDE/ADE (1.70 eV/1.69 eV) 与  $Ta_4C_4^-$  团簇负离子 532 nm 光电子能谱中的窄峰 ( $(1.86/1.80 \pm 0.08)$  eV) 符合的较好, 而异构体

4B 的理论 VDE/ADE (1.61 eV/1.60 eV) 与  $Ta_4C_4^-$  团簇负离子 532 nm 光电子能谱中的宽峰 ( $(1.39/1.35 \pm 0.08)$  eV) 符合得较好. 从图 3 可以看出, 将异构体 4A 和 4B 的 DOS 谱图叠加后, 可以很好地重现  $Ta_4C_4^-$  团簇负离子的光电子能谱. 异构体 4C 比 4A 的能量高 0.21 eV, 很难在实验中观测到. 因此, 认为实验中异构体 4A 和 4B 共存. 最稳定的中性  $Ta_4C_4$  团簇 4a 是一个具有较低对称性 ( $C_2$ ) 的近似立方体结构, 电子态为  $^3B$ . 异构体 4b 则是一个标准的立方体 ( $T_d$ ), 电子态为  $^5A_1$ . 异构体 4b 和 4c 比异构体 4a 能量分别高 0.26 和 0.49 eV. 异构体 4a 可以看成是  $\alpha$ -TaC 晶体最小的面心立方晶胞, 具有两个未成对电子, 呈一定磁性.

### 3.3 讨论

图 5 是  $Ta_4C_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子的实验 VDE/ADE 和理论 VDE/ADE 随着碳原子数目变化的趋势对比图, 可以看出实验值与理论值吻合得很好. 由于  $Ta_4C_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子的基态结构与其对应的中性团簇基态结构相似, 可以认为负离子团簇的 ADE 对应其中性团簇的电子亲和能. 从图 5 可以看出  $Ta_4C_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子的 VDE/ADE 值随碳原子数目的增加而增加, 但是在  $Ta_4C_3^-$  团簇处出现“凹陷”. 为解释这一现象, 采用



波函数分析程序 Multiwfn<sup>[81]</sup> 对  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子的最稳定结构进行了分子轨道成分分析, 结果如图 6 所示。

$\text{Ta}_4^-$  团簇负离子的单电子最高占据轨道 (singly occupied molecular orbital, SOMO) 均匀分布在 4 个钽原子周围。  $\text{Ta}_4\text{C}_1^-$  团簇的 SOMO 成分组成为: 1Ta, 20.39%; 2Ta, 30.14%; 3Ta, 30.14%; 4Ta,

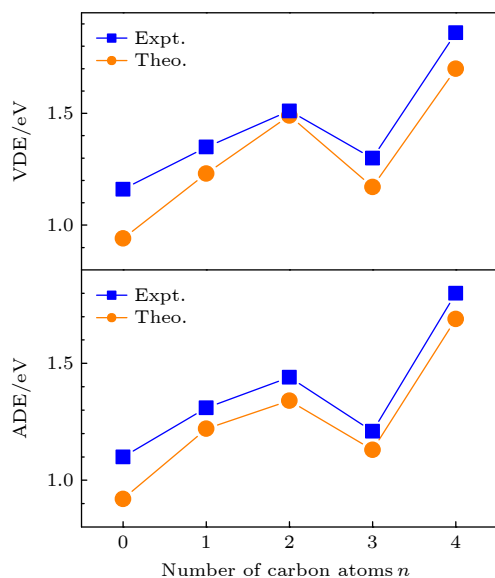


图 5  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子的实验 VDE/ADE 和理论 VDE/ADE 随碳原子增加的变化趋势

Fig. 5. Experimental and theoretical VDEs and ADEs of  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) versus the number of carbon atoms.

17.20%; 5C, 1.21%. 各原子的原子轨道在  $\text{Ta}_4\text{C}_2^-$  团簇的 SOMO 贡献分别为: 1Ta, 28.58%; 2Ta, 20.35%; 3Ta, 21.33%; 4Ta, 28.58%; 5C, 0.44%; 6C, 0.03%. 而  $\text{Ta}_4\text{C}_3^-$  团簇的 SOMO 轨道成分包含有 1Ta, 4.21%; 2Ta, 4.21%; 3Ta, 4.21%; 4Ta, 84.84%; 5C, 0.34%; 6C, 0.34%; 7C, 0.34%. 最稳定的  $\text{Ta}_4\text{C}_4^-$  团簇负离子具有 3 个 SOMO, 其中 SOMO 的轨道成分为: 1Ta, 2.96%; 2Ta, 46.07%; 3Ta, 46.07%; 4Ta, 2.96%; 5C, 0.26%; 6C, 0.26%; 7C, 0.001%; 8C, 0.001%. SOMO-1 的轨道成分为: 1Ta, 46.07%; 2Ta, 2.96%; 3Ta, 2.96%; 4Ta, 46.07%; 5C, 0.001%; 6C, 0.001%; 7C, 0.26%; 8C, 0.26%. 从以上轨道成分分析可以看出,  $\text{Ta}_4\text{C}_3^-$  团簇负离子的 SOMO 轨道明显不同于其他团簇, 其 SOMO 主要布居在一个钽原子周围, 其中的电子仅受一个钽原子的约束, 导致  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子的 VDE/ADE 趋势图在  $\text{Ta}_4\text{C}_3^-$  处出现“凹陷”现象。

为了确认中性  $\text{Ta}_4\text{C}_n$  ( $n = 0-4$ ) 团簇的结构, 在 PBE/aug-cc-pVTZ/C/aug-cc-pVTZ-PP/Ta 水平上对  $\text{Ta}_4\text{C}_n^+$  ( $n = 0-4$ ) 团簇正离子进行了优化, 并获得中性团簇的电离能 (ionization potentials, IPs). 我们得到的中性  $\text{Ta}_4\text{C}_n$  ( $n = 0-4$ ) 团簇的理论电离能分别为 5.72, 5.75, 5.52, 5.64 和 5.15 eV,

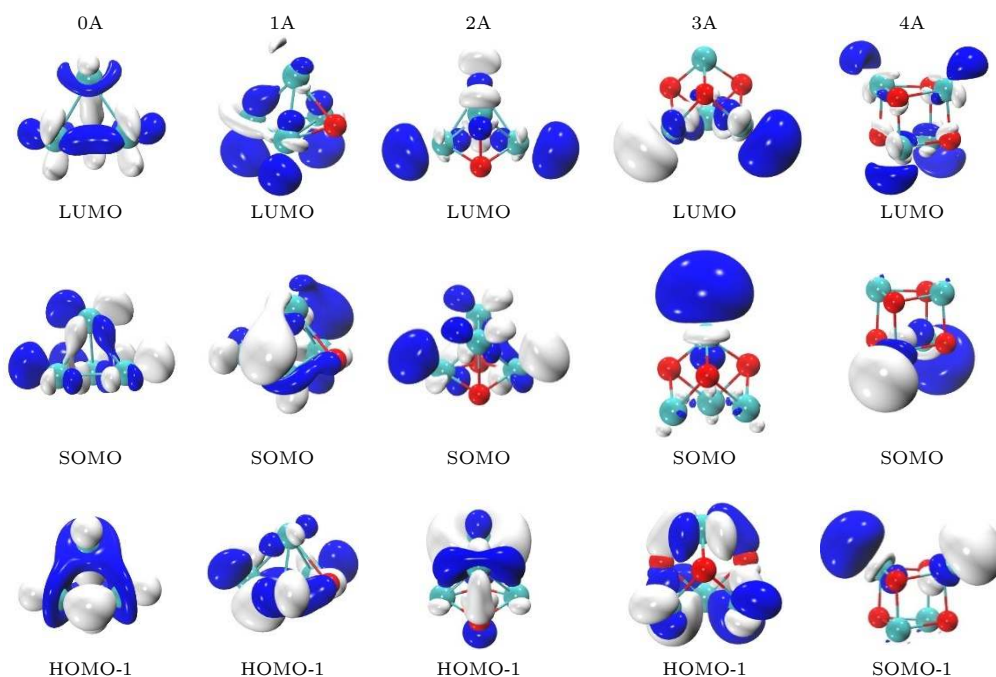


图 6  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) 团簇负离子的部分分子轨道示意图

Fig. 6. Diagrams of the selected molecular orbitals of  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) cluster anions.

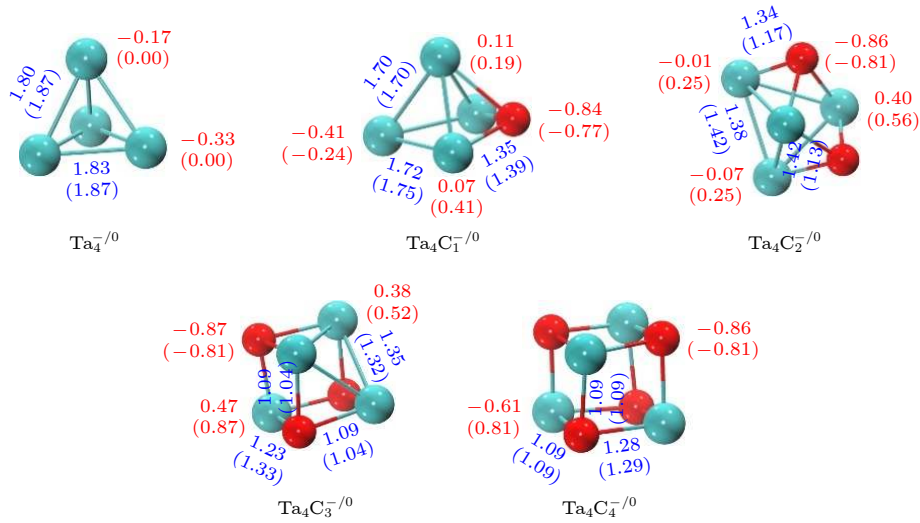


图 7 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团簇的 NPA 电荷 (Q, |e|, 红色数值) 和 Wiberg 键级 (紫色数值), 括号中为中性团簇相对应数值  
 Fig. 7. NPA charges (Q, in |e|, red values) and Wiberg bond indices (WBIs, purple values) of the most stable structures of Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) clusters. The values in parentheses are from the neutral clusters.

与文献 [61] 中 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub> (n = 0—4) 团簇的实验电离能 (5.83, 5.80, 5.55, 5.79 和 5.15 eV) 相符, 说明我们得到的中性团簇结构是合理的. 中性 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub> (n = 0—4) 团簇最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级差 (HOMO-LUMO 能隙) 分别为 0.98, 0.72, 0.11, 0.95 和 0.03 eV. 可以看到 Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub> 和 Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 团簇的 HOMO-LUMO 能隙较小, 说明在 Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub><sup>-</sup> 团簇负离子的光电子能谱中第一个和第二个谱峰差距较小, 这与实验所得结果相吻合.

在团簇 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 结构确定后, 计算了团簇的电荷布居 (NPA)<sup>[82]</sup> 以及 Wiberg 键级, 结果如图 7 所示. 从图 7 可以看到 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团簇中的电荷主要集中在碳原子周围 (-0.87 |e| — -0.77 |e|), 说明钽原子的部分电荷转移到了碳原子, 我们认为这是由于碳的电负性 (χ = 2.55) 大于钽的电负性 (χ = 1.5) 所致. 钽—碳键的 Wiberg 键级介于 1.17 和 1.39 之间, 钽—碳之间作用力为共价键. 钽—钽键的 Wiberg 键级介于 1.87 与 0.50 之间, 随着碳原子的增加而降低, 说明碳原子的加入削弱了钽原子之间的作用力, 团簇中原子间作用力逐渐由钽—钽金属键转变为钽—碳共价键.

为了研究团簇的稳定性随碳原子增加的演变, 结合文献 [62,83] 中 Ta<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 5—11) 团簇的几何结构, 计算了 Ta<sub>4+n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 和 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团簇的单原子结合能 (E<sub>b</sub>). 计算方法如下:

$$E_b(\text{Ta}_{4+n}) = \frac{[(4+n) \times E(\text{Ta}) - E(\text{Ta}_{4+n})]}{n+4},$$

$$E_b(\text{Ta}_{4+n}^-) = \frac{[(3+n) \times E(\text{Ta}) + E(\text{Ta}^-) - E(\text{Ta}_{4+n}^-)]}{n+4},$$

$$E_b(\text{Ta}_4\text{C}_n) = \frac{[4 \times E(\text{Ta}) + n \times E(\text{C}) - E(\text{Ta}_4\text{C}_n)]}{n+4},$$

$$E_b(\text{Ta}_4\text{C}_n^-) = \frac{[4 \times E(\text{Ta}) + (n-1) \times E(\text{C}) + E(\text{C}^-) - E(\text{Ta}_4\text{C}_n^-)]}{n+4},$$

其中 E 对应团簇或原子的能量, 所得结果如图 8 以及表 2 所列. 由图 8 和表 2 可以看出, 随着原子数目的增加, Ta<sub>4+n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 和 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团簇的 E<sub>b</sub> 逐渐增加. 这说明随着原子数目的增加, 团簇解离成单个原子所需能量逐渐增加. 同时, 将 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> 团簇的 E<sub>b</sub> 与纯金属团簇 Ta<sub>4+n</sub><sup>-/0</sup> 的 E<sub>b</sub> 进行比较, 发现 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> 团簇的 E<sub>b</sub> 远高于相应 Ta<sub>4+n</sub><sup>-/0</sup> 团簇的 E<sub>b</sub>, 中性 Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 团簇的单原子结合能高达 7.13 eV, 而中性 Ta<sub>8</sub> 团簇的单原子结合能仅为 5.37 eV. 这说明用碳原子取代钽原子, 使得团簇解离成单个原子所需能量逐渐增加, 钽—碳共价键的形成有利于提高材料的熔点. 这也印证了碳化钽的熔点 (4153.15 K) 远高于钽金属的熔点 (3290.15 K)<sup>[84]</sup>. 这或许可以为通过控制碳含量来调节材料的熔点提供一些思路.



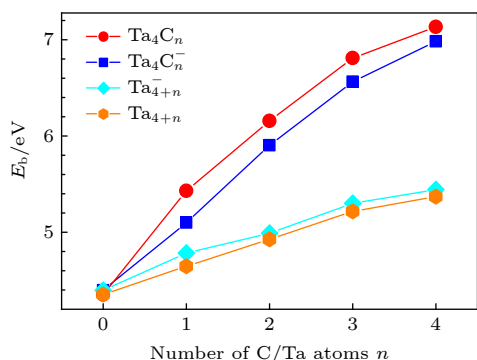


图 8 Ta<sub>4+n</sub><sup>-/0</sup> 和 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团簇的单原子结合能 (E<sub>b</sub>) 随碳/钽原子增加变化图

Fig. 8. Size-dependence of binding energies per-atom (E<sub>b</sub>) of Ta<sub>4+n</sub><sup>-/0</sup> and Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) clusters.

表 2 Ta<sub>4+n</sub><sup>-/0</sup> 和 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团簇的单原子结合能 (E<sub>b</sub>)

Table 2. Binding energies per-atom (E<sub>b</sub>) of Ta<sub>4+n</sub><sup>-/0</sup> and Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) clusters.

n	E <sub>b</sub>			
	Ta <sub>4</sub> C <sub>n</sub> <sup>-</sup>	Ta <sub>4+n</sub> <sup>-</sup>	Ta <sub>4</sub> C <sub>n</sub>	Ta <sub>4+n</sub>
0	4.40	4.40	4.35	4.35
1	5.10	4.78	5.43	4.65
2	5.90	4.99	6.16	4.93
3	6.56	5.30	6.81	5.22
4	6.98	5.44	7.13	5.37

## 4 结 论

本文采用光电子能谱结合量子化学计算方法, 对 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团簇的电子结构、几何结构以及稳定性进行了研究. 实验测得 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 0—4) 团簇负离子的 VDEs 分别为 (1.16 ± 0.08), (1.35 ± 0.08), (1.51 ± 0.08), (1.30 ± 0.08) 和 (1.86 ± 0.08) eV, 而相应的中性团簇的电子亲和能分别为 (1.10 ± 0.08), (1.31 ± 0.08), (1.44 ± 0.08), (1.21 ± 0.08) 和 (1.80 ± 0.08) eV. Ta<sub>4</sub><sup>-/0</sup> 团簇是四面体结构, 单个碳原子覆盖在 Ta<sub>4</sub><sup>-/0</sup> 四面体的一个面上方即 Ta<sub>4</sub>C<sub>1</sub><sup>-/0</sup> 团簇. 两个碳原子分别覆盖在 Ta<sub>4</sub><sup>-/0</sup> 四面体的两个面上方, 即 Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub><sup>-/0</sup> 团簇. Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub><sup>-/0</sup> 团簇则是一个缺角立方体结构. Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub><sup>-/0</sup> 团簇是一个略微扭曲的立方体结构, 可以认为是 α-TaC 晶体的一个 2 × 2 × 2 晶胞. 其中, 中性 Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub> 和 Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 团簇呈一定磁性. Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 0—4) 团簇负离子分子轨道分析结果显示 Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub><sup>-/0</sup> 团簇的 SOMO 主要布居在一个钽原子周围, 导致其

VDE 明显低于相邻团簇. 理论结果显示随着碳原子的增加, Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团簇中的钽-钽金属键逐渐变为钽-碳共价键, 单原子结合能逐渐增加且明显高于相同原子数目的 Ta<sub>4+n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团簇, 说明碳的加入可以明显提升钽金属的熔点. 中性 Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 团簇的单原子结合能高达 7.13 eV, 与碳化钽具有超高熔点特性相关.

## 参考文献

- [1] Kelly T G, Chen J G 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 8021
- [2] Gao P, Wang Y, Yang S Q, Chen Y J, Xue Z, Wang L Q, Li G B, Sun Y Z 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 17126
- [3] Li Z Y, Hu L, Liu Q Y, Ning C G, Chen H, He S G, Yao J 2015 *Chem. Eur. J.* **21** 17748
- [4] Li H F, Li Z Y, Liu Q Y, Li X N, Zhao Y X, He S G 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2287
- [5] Jiang J, Wang S, Li W, Klein L 2016 *J. Am. Ceram. Soc.* **99** 3198
- [6] Zhong Y, Xia X H, Shi F, Zhan J Y, Tu J P, Fan H J 2016 *Adv. Sci.* **3** 1500286
- [7] Shahzad F, Aihabeb M, Hatter C B, Anasori B, Hong S M, Koo C M, Gogotsi Y 2016 *Science* **353** 1137
- [8] Chai Y, Guo T, Jin C M, Haufler R E, Chibante L P F, Fure J, Wang L H, Alford J M, Smalley R E 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 7564
- [9] Guo B C, Kerns K I, Castleman A W 1992 *Science* **255** 1411
- [10] Guo B C, Wei S, Purnell J, Buzza S, Castleman A W Jr 1992 *Science* **256** 515
- [11] Reddy B V, Khanna S N, Jena P 1992 *Science* **258** 1640
- [12] Pilgrim J S, Duncan M A 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 6958
- [13] Pilgrim J S, Duncan M A 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 9724
- [14] Pilgrim J S, Duncan M A 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 4395
- [15] Clemmer D E, Shelimov K B, Jarrold M F 1994 *Nature* **367** 718
- [16] Clemmer D E, Hunter J M, Shelimov K B, Jarrold M F 1994 *Nature* **372** 248
- [17] Wang L S, Li S, Wu H 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 19211
- [18] Li S, Wu H, Wang L S 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 7417
- [19] Li X, Wang L S 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 8389
- [20] Wang L S, Li X 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 3602
- [21] Wang L S, Cheng H S 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 2983
- [22] Wang X B, Ding C F, Wang L S 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 7699
- [23] Zhai H J, Wang L S, Jena P, Gutsev G L, Bauschlicher C W 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 8996
- [24] Fan J W, Lou L, Wang L S 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 2701
- [25] Ticknor B W, Bandyopadhyay B, Duncan M A 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 12355
- [26] León I, Ruipérez F, Ugalde J M, Wang L S 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 064304
- [27] Xu X L, Yang B, Zhang C J, Xu H G, Zheng W J 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 074304
- [28] Redondo P, Barrientos C, Largo A 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 8594
- [29] Redondo P, Barrientos C, Largo A 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 4057
- [30] Redondo P, Barrientos C, Largo A 2006 *J. Chem. Theory Comput.* **2** 885

- [31] Redondo P, Barrientos C, Largo A 2006 *J. Mol. Struct.* **769** 225
- [32] Barrientos C, Redondo P, Largo A 2007 *J. Chem. Theory Comput.* **3** 657
- [33] Largo L, Cimas Á, Redondo P, Rayón V M, Barrientos C 2007 *Int. J. Mass Spectrom.* **266** 50
- [34] Redondo P, Barrientos C, Largo A 2008 *Int. J. Quantum Chem.* **108** 1684
- [35] Redondo P, Barrientos C, Largo A 2008 *Int. J. Mass Spectrom.* **272** 187
- [36] Largo L, Barrientos C, Redondo P 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 134304
- [37] Redondo P, Largo L, Barrientos C 2009 *Chem. Phys.* **364** 1
- [38] Yuan J Y, Xu H G, Zheng W J 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 5434
- [39] Yuan J Y, Wang P, Hou G L, Feng G, Zhang W J, Xu X L, Xu H G, Yang J L, Zheng W J 2016 *J. Phys. Chem. A* **120** 1520
- [40] Xu X L, Yuan J Y, Yang B, Xu H G, Zheng W J 2017 *Chin. J. Chem. Phys.* **30** 717
- [41] Wang L S, Wang X B, Wu H, Cheng H 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 6556
- [42] Strout D L, Hall M B 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 18007
- [43] Strout D L, Hall M B 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 641
- [44] Strout D L, Miller III T F, Hall M B 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 6307
- [45] Roszak S, Balasubramanian K 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 6004
- [46] Li X, Liu S S, Chen W, Wang L S 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 2464
- [47] Dai D, Roszak S, Balasubramanian K 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 9760
- [48] Dai D G, Balasubramanian K 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 1325
- [49] Zhai H J, Liu S R, Li X, Wang L S 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 5170
- [50] Knappenberger K L, Clayborne P A, Reveles J U, Sobhy M A, Jones C E, Gupta U U, Khanna S N, Iordanov I, Sofo J, Castleman A W 2007 *ACS Nano* **1** 319
- [51] Fukushima N, Miyajima K, Mafune F 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 2309
- [52] Zhang Q, Song L, Lu X, Huang R b, Zheng L S 2010 *J. Mol. Struct.* **967** 153
- [53] Harding D J, Kerpál C, Meijer G, Fielicke A 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 892
- [54] León I, Yang Z, Wang L S 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 084303
- [55] León I, Ruipérez F, Ugalde J M, Wang L S 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 144307
- [56] Wang P, Zhang W, Xu X L, Yuan J, Xu H G, Zheng W 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 194303
- [57] Lu S J 2018 *Chem. Phys. Lett.* **699** 218
- [58] Lu S J 2018 *Chem. Phys. Lett.* **694** 70
- [59] Heaven M W, Stewart G M, Buntine M A, Meth G F 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 3308
- [60] van Heijnsbergen D, Fielicke A, Meijer G, von Helden G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 013401
- [61] Dryza V, Addicoat M A, Gascooke J R, Buntine M A, Metha G F 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 11180
- [62] Dryza V, Alvino J F, Metha G F 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 4080
- [63] Aravind G, Nrisimhamurthy M, Mane R G, Gupta A K, Krishnakumar E 2015 *Phys. Rev. A* **92** 042503
- [64] Li H F, Zhao Y X, Yuan Z, Liu Q Y, Li Z Y, Li X N, Ning C G, He S G 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 605
- [65] Mou L H, Liu Q Y, Zhang T, Li Z Y, He S G 2018 *J. Phys. Chem. A* **122** 3489
- [66] Li Z Y, Mou L H, Wei G P, Ren Y, Zhang M Q, Liu Q Y, He S G 2019 *Inorg. Chem.* **58** 4701
- [67] Chernyy V, Logemann R, Kirilyuk A, Bakker J M 2018 *ChemPhysChem* **19** 1424
- [68] Savino R, Fumoa M D S, Paterna D, Di Masoa A, Monteverde F 2010 *Aerosp. Sci. Technol.* **14** 178
- [69] Graeve O A, Munir Z A 2011 *J. Mater. Res.* **17** 609
- [70] Fukunaga A, Chu S, McHenry M E 2011 *J. Mater. Res.* **13** 2465
- [71] Tuleushev Y Z, Volodin V N, Zhakanbaev E A, Alimzhan B 2016 *Phys. Met. Metall.* **117** 789
- [72] Mehdikhan B, Borhani G H, Bakhshi S R, Baharvandi H R 2017 *Refract. Ind. Ceram.* **57** 507
- [73] Xu H G, Zhang Z G, Feng Y, Zheng W 2010 *Chem. Phys. Lett.* **498** 22
- [74] Lü J, Wang Y, Zhu L, Ma Y 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 084104
- [75] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. 2016 *GAUSSIAN 09* (Revision Ed. 01) (Wallingford, CT: Gaussian, Inc.)
- [76] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [77] Pritchard B P, Altarawy D, Didier B, Gibson T D, Windus T L 2019 *J. Chem. Inf. Model.* **59** 4814
- [78] Glendening E D, Badenhoop J K, Reed A E, Carpenter J E, Bohmann J A, Morales C M, Landis C R, Weinhold F *NBO 6.0* (<http://nbo6.chem.wisc.edu/>)
- [79] Tozer D J, Handy N C 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 10180
- [80] Akola J, Manninen M, Häkkinen H, Landman U, Li X, Wang L S 1999 *Phys. Rev. B* **60** R11297
- [81] Lu T, Chen F 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [82] Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 735
- [83] Fielicke A, Gruene P, Haertelt M, Harding D J, Meijer G 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 9755
- [84] Shabalín I L 2014 *Ultra-High Temperature Materials* (1st Ed.) (Dordrecht: Springer Netherlands) p389

SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale:  
Fundamentals and frontiers

## Electronic structures, chemical bonds, and stabilities of $\text{Ta}_4\text{C}_n^{-/0}$ ( $n = 0-4$ ) clusters: Anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations\*

Zhang Chao-Jiang<sup>1)2)3)</sup> Xu Hong-Guang<sup>1)2)3)</sup> Xu Xi-Ling<sup>1)2)3)†</sup>

Zheng Wei-Jun<sup>1)2)3)‡</sup>

1) (*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Physical Science Laboratory, Huairou National Comprehensive Science Center, Beijing 101400, China*)

( Received 17 August 2020; revised manuscript received 1 September 2020 )

### Abstract

The electronic structures, chemical bonds and stabilities of  $\text{Ta}_4\text{C}_n^{-/0}$  ( $n = 0-4$ ) clusters are investigated by combining anion photoelectron spectroscopy with theoretical calculations. The vertical detachment energy values of  $\text{Ta}_4\text{C}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) anions are measured to be  $(1.16 \pm 0.08)$ ,  $(1.35 \pm 0.08)$ ,  $(1.51 \pm 0.08)$ ,  $(1.30 \pm 0.08)$ , and  $(1.86 \pm 0.08)$  eV, and the electron affinities of neutral  $\text{Ta}_4\text{C}_n$  ( $n = 0-4$ ) are estimated to be  $(1.10 \pm 0.08)$ ,  $(1.31 \pm 0.08)$ ,  $(1.44 \pm 0.08)$ ,  $(1.21 \pm 0.08)$ , and  $(1.80 \pm 0.08)$  eV, respectively. It is found that the geometry structure of  $\text{Ta}_4^-$  cluster is a tetrahedron, and the most stable structure of  $\text{Ta}_4\text{C}_1^-$  has a carbon atom capping one face of the  $\text{Ta}_4^-$  tetrahedron, while in the ground state structure of  $\text{Ta}_4\text{C}_2^-$  cluster, two carbon atoms cap two faces of the  $\text{Ta}_4^-$  tetrahedron, respectively. The lowest-lying isomer of  $\text{Ta}_4\text{C}_3^-$  cluster holds a cube-cutting-angle structure. The ground state structure of  $\text{Ta}_4\text{C}_4^-$  is a  $2 \times 2 \times 2$  cube. The neutral  $\text{Ta}_4\text{C}_n$  ( $n = 0-4$ ) clusters have similar structures to their anionic counterparts and the neutral  $\text{Ta}_4\text{C}_4$  cluster can be considered as the smallest cell for  $\alpha$ -TaC face-centered cube crystal. The analyses of molecular orbitals reveal that the SOMO of  $\text{Ta}_4\text{C}_3^-$  is mainly localized on one tantalum atom, inducing a low VDE. Our results show that the Ta-Ta metal bonds are replaced by Ta-C covalent bonds gradually as the number of carbon atoms increases in  $\text{Ta}_4\text{C}_n^{-/0}$  ( $n = 0-4$ ) clusters. The per-atom binding energy values of  $\text{Ta}_4\text{C}_n^{-/0}$  ( $n = 0-4$ ) clusters are higher than those of  $\text{Ta}_{4+n}^{-/0}$  ( $n = 0-4$ ) clusters, indicating that the formation of Ta-C covalent bonds may raise the melting point. The per-atom binding energy of neutral  $\text{Ta}_4\text{C}_4$  is about 7.13 eV, which is quite high, which may contribute to the high melting point of  $\alpha$ -TaC as an ultra-high temperature ceramic material.

**Keywords:** photoelectron spectroscopy, density functional theory,  $\text{Ta}_4\text{C}_n^{-/0}$  clusters

**PACS:** 36.40.Mr, 36.40.Wa, 36.40.Cg

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201351

\* Project supported by the Beijing Municipal Science & Technology Commission, China (Grant No. Z191100007219009) and the Chinese Academy of Sciences (Grant No. QYZDB-SSW-SLH024).

† Corresponding author. E-mail: [xlxu@iccas.ac.cn](mailto:xlxu@iccas.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [zhengwj@iccas.ac.cn](mailto:zhengwj@iccas.ac.cn)



( $n = 0-4$ ) 团簇的电子结构、成键性质及稳定性

张超江 许洪光 徐西玲 郑卫军

**Electronic structures, chemical bonds, and stabilities of ( $n = 04$ ) clusters: Anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations**

Zhang Chao-Jiang Xu Hong-Guang Xu Xi-Ling Zheng Wei-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 023601 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201351

CSTR:  $\{\text{metaArticle.multidivStyle}\}$

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201351>

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

---

您可能感兴趣的其他文章

**Articles you may be interested in**

掺Be硼团簇BeB ( $n = 10-15$ )的基态结构和性质

Ground state structures and properties of Be atom doped boron clusters BeB(15)

物理学报. 2020, 69(19): 193101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200756>