

5d 过渡金属纯簇和吸附 体系的结构与性能

张秀荣 著

HEUP

哈尔滨工程大学出版社

5d 过渡金属纯簇和吸附 体系的结构与性能

张秀荣 著



内 容 简 介

本书在密度泛函理论框架下,应用 Gaussian 03, Gaussian 09 和 Dmol³ 程序,对 5d 过渡金属纯簇 W, Os 和 Pt 及吸附体系的几何结构、稳定性和物理化学性能进行了系统的理论研究。全书共分为两章:第一章研究了 5d 过渡金属纯簇 W, Os 和 Pt 的结构和性能;第二章研究了 W, Os 吸附小分子的结构与性能。本书是在作者前本著作《过渡金属混合/掺杂小团簇的结构和性能》基础上的延续,都是采用密度泛函理论方法,所以本书就不再对基础理论知识和计算软件进行重复介绍,直接讲述研究内容,但对采用的计算方法每章都有介绍。本书内容详尽,结构完整,有助于读者掌握应用密度泛函理论研究团簇的方法。

本书可作为高等院校物理、化学和材料等学科相关专业高年级学生、研究生的教学用书,也可作为相关科技人员和师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

5d 过渡金属纯簇和吸附体系的结构与性能 / 张秀荣
著. —哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2017.9
ISBN 978 - 7 - 5661 - 1414 - 3

I. ①5… II. ①张… III. ①过渡元素 - 研究 IV.
①O611

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 308805 号

选题策划 张淑娜
责任编辑 雷 霞
封面设计 张 骏

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区南通大街 145 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 黑龙江龙江传媒有限责任公司
开 本 787 mm × 1 092 mm 1/16
印 张 16
字 数 409 千字
版 次 2017 年 9 月第 1 版
印 次 2017 年 9 月第 1 次印刷
定 价 49.80 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

团簇广泛存在于自然界和人类实践活动中,团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了另一条途径。团簇的独特性质,已经广泛用于新一代纳米电子器件和高密度磁存储材料的研究中,已成为推动 21 世纪的高科技产业——纳米科学技术发展的动力之一。

研究发现,当催化剂粒径达到纳米级时,它会表现出独特的表面效应、体积效应和量子尺寸效应,因而其催化活性和选择性大大提高。纳米金属簇是一类新型的催化剂材料,利用团簇的表面效应,很多金属团簇在化学反应中充当了催化剂的角色。团簇的催化作用是其重要应用的一个方面,而吸附则是催化反应的一个关键步骤,为了更好地了解团簇的催化活性,首先需要研究小分子在团簇表面的吸附规律。近年来,团簇表面吸附小分子在工业和科学技术领域引起了广泛的兴趣,特别是过渡金属纯簇 W, Os 和 Pt 及吸附体系,在高新技术新材料、光电技术和化工催化等领域占有重要地位。迄今为止,国内外对含过渡金属 W, Os 和 Pt 及吸附体系研究还不太全面,一些体系甚至还是空白,因此从理论上研究此类团簇的几何结构、稳定性和物理化学性能具有很重要的意义。本书在密度泛函理论框架下,应用 Gaussian 03, Gaussian 09 和 Dmol³ 程序,对过渡金属纯簇 W, Os 和 Pt 及吸附体系的几何结构、稳定性和物理化学性能进行了系统的理论研究。本书研究的大多数体系属于探索性研究,有待今后实践的进一步验证。本书是笔者近年来在团簇物理领域做的部分研究工作,是在前本著作《过渡金属混合/掺杂小团簇的结构和性能》基础上的延续。多年来,笔者在团簇物理研究工作中得到了中国科技大学杨金龙教授的热情帮助,对此表示衷心的感谢;同时也感谢张福星、王杨杨、霍培英、郑翔宇、陈晨、胡高康和洪伶俐等几位硕士生在绘图和计算方面所做的工作;感谢江苏科技大学研究生部和材料科学与工程学院对本书出版的资助!

由于笔者水平有限,书中错误和纰漏难免,敬请同行、读者批评指正。

张秀荣

2016 年 10 月于江苏科技大学

目 录

第 1 章 5d 过渡金属纯簇的结构与性能	1
1.1 W_n ($n=2 \sim 6$) 团簇及其离子的结构与光电子能谱	1
1.2 $W_n^{0,+}$ ($n=2 \sim 12$) 团簇的结构和性能	20
1.3 Os_n ($n=2 \sim 22$) 团簇的结构与电子性质	46
1.4 $Pt_n^{0,+}$ ($n=2 \sim 6$) 团簇的结构和性能	78
参考文献	88
第 2 章 吸附体系的结构与性能	92
2.1 W_n ($n=1 \sim 12$) 团簇吸附 CO 的结构与性能	92
2.2 $W_n CO^+$ ($n=1 \sim 12$) 体系的结构与性能	140
2.3 $W_n N_2^{0,+}$ ($n=1 \sim 12$) 体系的结构与性能	165
2.4 $W_n H_2$ ($n=1 \sim 6$) 团簇的结构与性能	212
2.5 $W_n H_2$ ($n=7 \sim 12$) 团簇的结构与性能	223
2.6 $(OsH_2)_n$ ($n=1 \sim 5$) 团簇的结构与性能	236
参考文献	244

第1章 5d 过渡金属纯簇的结构与性能

1.1 W_n ($n=2\sim6$) 团簇及其离子的 结构与光电子能谱

1.1.1 引言

过渡金属团簇由于特殊的物理化学性质,引起了物理、化学、材料等领域的广泛关注^[1-25]。钨作为重金属,其电子结构和光谱性质引起了许多实验和理论工作者的广泛兴趣。Lee 等^[2]通过光电子谱研究了 W_n ($n=20\sim90$) 的电子结构,显示 W_n 团簇在 $n=10$ 附近时呈现金属键性质;Oh 等^[3]使用 X 射线衍射法研究了 W_n 团簇,揭示了结构与尺寸的关系。在计算方面,林秋宝等人^[4]采用基于密度泛函理论的 VASP 程序对 W_n ($n=2\sim27$) 原子团簇的结构特性进行了理论计算,结果表明,团簇的结合能随着团簇原子数的增加而增大,并且在 $n=8$ 发生了从类半导体性到金属性的变化。徐勇等^[5]和 Yamaguchi W 等^[6]分别采用密度泛函理论计算了中性和带电小钨团簇 W_n ($n=3\sim6$) 的构型,得到了一些能量较低的结构,大多数的基态稳定构型具有较低的自旋多重度。Z. J. Wu^[7]对 W_2 和 W_3 采用基于利用密度泛函理论(DFT)中不同的泛函方法进行了研究。然而,目前发表的文章结果有一定的差异,而且也未对上述光电子能谱(PES)的实验结果进行理论指认。本节将利用密度泛函理论方法对 W_n ($n=2\sim6$) 中性团簇和离子团簇进行系统的计算,然后用含时密度泛函理论方法计算激发能来对实验光电子能谱进行理论指认。

1.1.2 计算方法

采用密度泛函理论(DFT)中的杂化密度泛函 B3LYP 方法,在赝势基组 LANL2DZ 水平上对 W_n ($n=2\sim4$) 团簇进行了结构优化和频率计算;用含时密度泛函理论(TDDFT)计算体系的激发态。为了寻找到 W_n ($n=2\sim4$) 团簇的基态结构,考虑了大量可能初始构型,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,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。构型优化的梯度力阈值采用的是 0.000 45 a. u., 积分采用 (75,302) 网格。采用含时密度泛函理论(TDDFT)计算了低能激发态,对实验中得到的光电子能谱进行了理论指认,所有结果与实验数据良好吻合。含时密度泛函理论方法^[8-10]被认为是计算许多有机^[11-12]、无机分子^[13-14]和一些开壳层过渡金属簇激发能^[15-18]的一种可靠方法。人们已经发现,B3LYP 方法在 TDDFT 计算中是一个可靠的方法,特别是对含过渡金属的原子簇,所以使用 B3LYP 方法进行计算。本节全部计算均用 Gaussian 03 程序完成。

另外,零点能校正本书的计算中影响微小,例如, W_4^- 团簇的 D_v (垂直的离解能)在考虑零点能校正下仅比不考虑校正少 0.025 eV,所以在本节的计算中忽略了零点能校正。

1.1.3 结果和讨论

1. W_n 和 W_n^- ($n=2\sim4$) 团簇的结构与光电子能谱

(1) W_n 和 W_n^- ($n=2\sim4$) 团簇的几何和电子结构

研究团簇的首要问题就是确定它的基态结构。为了找到全局最小值而避免局部极小, 首先设计了 W_n 和 W_n^- ($n=2\sim4$) 团簇的多种可能几何结构, 在无对称性限制的情况下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)。Z. J. Wu^[7] 已经对 W_2 和 W_3 中性和阴离子状态下的结构进行了计算, 本节对 W_2 和 W_3 团簇的计算结果也列于表 1-1, 与它们的计算结果比较一致。为了便于比较, 表 1-1 同时列出了文献[1]中的数据。然而, Z. J. Wu 并未计算 W_2 和 W_3 的电子组态, 本书计算的 W_2 和 W_3 基态的电子组态为

$$\begin{aligned} W_2 & \quad {}^1\Sigma_g((3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g)^2(1\delta_g)^4) \\ W_2^- & \quad {}^2\Delta_g((3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g)^2(3\sigma_u)^2(1\delta_g\uparrow)^3) \\ W_3 & \quad {}^3B_2((2a_2)^2(9a_1)^2(4b_1)^2(6b_2\uparrow)^1(10a_1\uparrow)^1) \\ W_3^- & \quad {}^2A_1((2a_2)^2(9a_1)^2(4b_1)^2(6b_2)^2(10a_1\uparrow)^1) \end{aligned}$$

表 1-1 W_n ($n=2\sim4$) 中性和阴离子团簇的对称性 (Sym)、自旋多重度 (M_s)、总原子化能 (TAE)、绝热和垂直的离解能 (D_a 和 D_v) 以及估算的离解能 (D_{Ref})、垂直亲和能 (VDE) 和文献[1]中的亲和能 (VDE_{Ref})

	Sym	M_s	TAE	D_a	D_v	D_{Ref}	VDE	VDE_{Ref}
W_2	$D_{\infty h}$	1	3.35	3.35	3.35	5.0		
W_3	D_{3h}	3	7.64	4.29	5.71	5.6		
W_4	D_{2h}	3	12.03	4.39	5.25			
W_2^-	$D_{\infty h}$	2	3.83	3.83	3.83	5.7	1.34	1.46 ± 0.05
W_3^-	C_{2v}	2	8.39	4.57	5.01	5.6	1.44	1.44 ± 0.05
W_4^-	C_{2v}	2	12.80	4.41	5.19	6.2	1.49	1.64 ± 0.05
W_4^-	D_{2h}	4	12.83	4.43	5.21		1.47	

下面对 W_4 和 W_4^- 团簇的几何和电子结构进行全面的讨论。

W_4 和 W_4^- 团簇的计算结果列于表 1-1, 其几何结构如图 1-1、图 1-2 所示。对于 W_4 团簇, 基态是 D_{2h} 对称性的三重态 3A_u , 其电子组态是 $(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u})^2(2b_{1g}\uparrow)^1(6b_{1u}\uparrow)^1$; 其亚稳态结构是具有 D_{2d} 对称性的单重态, 比基态能量高 0.15 eV, 如图 1-1 所示。对于 W_4^- 团簇, 有两个竞争的基态: 一个是具有 D_{2h} 对称性的四重态 4A_u ; 另一个是对称性为 C_{2v} 结构的双重态 2B_1 (图 1-2), 能量仅比四重态 4A_u 高 0.03 eV。考虑到密度泛函计算方法的精确度, 不能确定哪一种为 W_4^- 团簇的基态, 所以下面的计算中将同时包括这两种几何结构。它们的电子结构分别是 $(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u})^2(2b_{1g}\uparrow)^1(6b_{1u}\uparrow)^1(8a_g\uparrow)^1$ 和 $(10a_1)^2(7b_1)^2(6b_2)^2(7b_2)^2(8b_1\uparrow)^1$ 。 C_{2v} 结构可看作具有 161° 二面角的扭曲的 D_{2h} 结构。

W_n ($n=2\sim4$) 团簇的总原子化能 (TAE)、绝热和垂直的离解能 (D_a 和 D_v)、垂直的亲

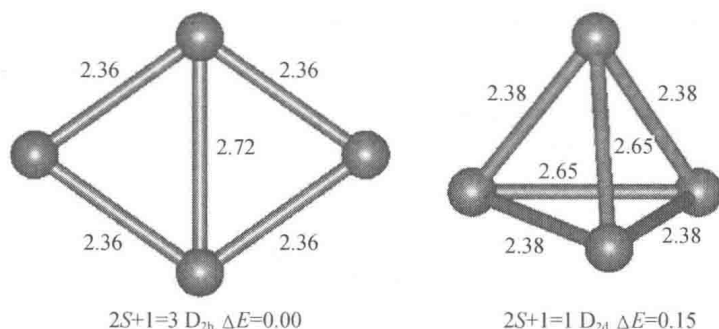


图 1-1 中性 W_4 团簇的结构、键长 (单位为 Å)、对称性和相对能量 (单位为 eV)

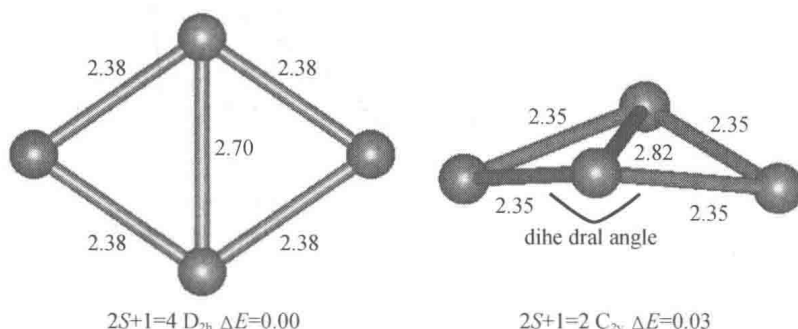


图 1-2 阴离子 W_4^- 团簇的结构、键长 (单位为 Å)、对称性和相对能量 (单位为 eV)

能(VDE)的计算结果也列于表 1-1, 下面给出它们的定义:

$$TAE_n = E_n - nE_1, TAE_n^- = E_n - (n-1)E_1 - E_1^-$$

$$D_a = E_n - E_{n-1} \text{ (两者均为相应团簇基态结构的能量, } D_a^- \text{ 的定义类似)}$$

$$D_v = E_n - E'_{n-1} \text{ (两者的几何结构均为 } W_n \text{ 团簇基态结构的构型, } D_v^- \text{ 的定义类似)}$$

$$VDE = E_n^- - E'_n \text{ (两者的几何结构都为 } W_n^- \text{ 团簇的基态结构的构型)}$$

式中, E_n 为 W_n 团簇基态结构的能量; E_n^- 为 W_n^- 团簇的基态结构的能量。

为了与本节的计算结果进行比较, 表 1-1 也列出了估算的离解能 (D_{Ref}) 和参考文献 [1] 中实验的亲合能 (VDE_{Ref})。结果发现, 本节的垂直亲合能的值接近实验数据, 而估算的离解能小于参考文献 [1] 中的实验数值。 D_{Ref} 是从参考文献 [1] 中得出的估算值, 是根据参考文献 [1] 中的图 3 和 Born-Haber cycle: $D_n = D_n^- - EA(n) + EA(n-1)$ 得出的, 而不是实验数值, 列入表中只是为了与本书的结果进行粗略的比较。

(2) 频率分析

W_4 和 W_4^- 团簇基态结构的振动频率列于表 1-2 中, 表 1-2 同时也列出了团簇的对称性和红外强度, 括号中是振动模式。根据群论知识, 可以通过对称性来确定一个振动模式是红外活性或拉曼活性: 对于对称性为 $D_{\infty h}$ 的团簇, σ_g 振动模式是拉曼活性; 对于对称性为 D_{3h} 的团簇, a'_1 振动模式是拉曼活性, 而 e' 振动模式既有红外活性又有拉曼活性; 对于 C_{2v} 对称性的团簇, a_1, b_1 和 b_2 振动模式既有红外活性又有拉曼活性, 而 a_2 振动模式仅具有拉曼活性; 对于 D_{2h} 对称性的团簇, b_{1u}, b_{2u} 和 b_{3u} 振动模式是红外活性, a_g 和 b_{3g} 振动模式是拉曼活性。这里给出的频率数据希望能够为将来的实验提供理论依据。

表 1-2 中性和阴离子团簇 W_n ($n=2 \sim 4$) 的振动频率 (cm^{-1})、对称性和红外 (IR) 强度

W_2 $D_{\infty h}$	W_2^- $D_{\infty h}$	W_3 D_{3h}	W_3^- C_{2v}	W_4 D_{2h}	W_4^-	
					C_{2v}	D_{2h}
410.6 (σ_g) 0.000 0	356.7 (σ_g) 0.000 0	210.4 (e') 1.251 9	67.0 (b_2) 4.105 4	34.0 (b_{3u}) 0.072 4	30.9 (a_1) 0.002 6	34.0 (b_{3u}) 0.427 6
		210.4 (e') 1.251 5	185.6 (a_1) 2.322 9	128.0 (b_{3g}) 0.000 0	140.1 (a_2) 0.000 0	129.2 (b_{3g}) 0.000 0
		334.8 (a'_1) 0.000 0	325.9 (a_1) 0.461 0	192.1 (a_g) 0.000 0	173.7 (a_1) 0.013 1	181.9 (a_g) 0.000 0
				198.2 (b_{1u}) 0.006 7	195.3 (b_2) 0.280 8	185.8 (b_{2u}) 2.496 9
				200.8 (b_{2u}) 1.625 0	220.5 (b_2) 4.112 3	199.4 (b_{1u}) 2.101 1
				262.0 (a_g) 0.000 0	234.7 (a_1) 0.018 8	256.0 (a_g) 0.000 0

注:括号中是振动模式。

(3) 光电子能谱 (PES) 的数据分析

小钨团簇的光电子能谱实验数据已由 Weidele 等人^[1]测量完成,但他们没有对光电子能谱的峰值以及对应的阴离子失去电子转换为中性分子过程中的特征进行理论指认,本书针对光电子能谱实验数据进行了理论计算,完成了理论指认。

首先,假设从 W_n^- 变成 W_n ($n=2 \sim 4$) 时电子分离发生的跃迁是垂直的,这意味着中性 W_n 团簇应该保持与 W_n^- 有相同的几何结构;其次,假定几乎所有的电子都是从阴离子的基态到中性团簇的基态或激发态的,这意味着如果没有明确的实验证据,我们将不考虑从阴离子激发态到中性团簇的基态或激发态这些可能出现的跃迁过程。在计算过程中,中性团簇和电离出来的电子应该被当作同一个系统,它们的总自旋必须与阴离子团簇的自旋相等。假设阴离子的自旋多重度是 n ,那么从阴离子移走一个电子得到的中性团簇只能有两种可能的多重度,那就是 $n+1$ 和 $n-1$ 。大家知道,在光电子能谱中有双电子跃迁的过程,即一个电子从阴离子分离的同时另一个电子也被激发到较高的轨道^[19],这是目前在原子和分子物理中研究电子相关效应^[20]的主要实验技术,这种跃迁表现出非常弱的强度^[21]。但在某些情况下,也会存在较强的电子关联效应,这种双电子跃迁可以在实验^[19]中被明显检测,甚至比单电子分离^[22]表现出更强的强度。Deng 等人^[23]应用第一性原理计算模拟 $OCuO_2^-$ 的实验光电子能谱时发现了双电子跃迁。在本书的模拟中,考虑到了多电子跃迁,很清晰地展现了多重电子从阴离子基态到中性团簇基态或激发态跃迁的存在。

通过含时密度泛函理论 (TDDFT) 方法利用阴离子基态结构计算了中性 W_n 团簇的激发能。 W_n ($n=2 \sim 4$) 团簇的跃迁能级、电子态、电子组态、主要跃迁和亲和能分别列入表 1-3 至表 1-5 中。对于 W_4 团簇,在计算中考虑了与 W_4^- 团簇的双重态和四重态的基态结构对应的中性 W_4 团簇。一个态的亲和能被定义为 VDE 和它的激发能的总和。为了避免由计算垂直亲和能产生的误差所带来的影响,在上述定义中垂直亲和能使用实验数据。表中的

主要位置列的是电子组态,为了将计算得到的激发态与实验上阴离子的光电子能谱中所观察到的态对应起来,首先需要确定 PES 实验中的 A 态(光谱中的第一个峰)。光电子能谱中的 A 态通常被认为对应于保持阴离子基态构型下从阴离子基态到中性团簇之间的跃迁,即团簇的垂直亲和能。对于 A 态,也可以通过加上垂直电子亲和能来把计算得到的激发能转变成直接对应于光电子能谱实验数据的亲和能。

表 1-3 W_2 团簇的电子态、电子组态和亲和能

N	State	Configuration	Detachment energy/eV	
			This work	Expt. (Ref. 1)
(W_2^-)	$^2\Delta_g$	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g)^2(3\sigma_u)^2(1\delta_g\uparrow)^3$	0.00	0.00
1	$^3\Delta_u$	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g)^2(3\sigma_u\uparrow)^1(1\delta_g\uparrow)^3$	1.46	1.46
3	$^3\Delta_u$	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g\uparrow)^1(1\delta_g)^4(1\delta_u\uparrow)^1$	1.76	
2	$^1\Sigma_g$	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g)^2(1\delta_g)^4$	1.79	1.89
1	$^1\Delta_u$	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g)^2(3\sigma_u\downarrow)^1(1\delta_g\uparrow)^3$	1.92	2.09
2	$^3\Gamma_u$ 或 $^3\Sigma_u$	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g)^2(1\delta_g\uparrow)^3(1\delta_u\uparrow)^1$	2.49	2.55
3	$^1\Sigma_g$ 或 1K_g	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g)^2(1\delta_g)^2(1\delta_u)^2$	2.71	2.71
2	$^3\Delta_u$ 或 3I_u	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g)^2(3\sigma_u\uparrow)^1(1\delta_g)^2(1\delta_u\uparrow)^1$	2.88	
2	$^3\Sigma_u$	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g\uparrow)^1(3\sigma_u\uparrow)^1(1\delta_g)^4$	2.92	2.92
1	$^3\Sigma_g$	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g)^2(3\sigma_u)^2(1\delta_g\uparrow\uparrow)^2$	3.13	3.19
2	$^3\Pi_u$	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u\uparrow)^3(4\sigma_g)^2(3\sigma_u\uparrow)^1(1\delta_g)^4$	3.21	3.27
2	$^1\Sigma_u$	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g\downarrow)^1(3\sigma_u\uparrow)^1(1\delta_g)^4$	3.33	
2	$^3\Phi_g$ 或 $^3\Pi_g$	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g)^2(1\delta_g\uparrow)^3(2\pi_g\uparrow)^1$	3.38	3.44
2	$^3\Delta_u$ 或 3I_u	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g\uparrow)^1(3\sigma_u)^2(1\delta_g)^2(1\delta_u\uparrow)^1$	3.39	
2	$^3\Delta_g$ 或 3I_g	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g)^2(3\sigma_u\uparrow)^1(1\delta_g)^2(1\delta_u\uparrow)^1$	3.44	
2	$^3\Phi_u$ 或 $^3\Pi_u$	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(4\sigma_g)^2(1\delta_g\uparrow)^3(3\pi_u\uparrow)^1$	3.59	3.54
2	$^1\Pi_g$	$(3\sigma_g)^2(2\pi_u\downarrow)^3(4\sigma_g)^2(3\sigma_u\uparrow)^1(1\delta_g)^4$	3.69	3.63

表 1-4 W_3 团簇的电子态、电子组态和亲和能

N	State	Configuration	Detachment energy/eV	
			This work	Expt. (Ref. 1)
(W_3^-)	2A_1	$(2a_2)^2(9a_1)^2(4b_1)^2(6b_2)^2(10a_1\uparrow)^1$	0.00	0.00
1	3B_2	$(2a_2)^2(9a_1)^2(4b_1)^2(6b_2\uparrow)^1(10a_1\uparrow)^1$	1.44	1.44
1	1A_1	$(2a_2)^2(9a_1)^2(4b_1)^2(6b_2)^2$	1.66	1.63
1	1B_2	$(2a_2)^2(9a_1)^2(4b_1)^2(6b_2\downarrow)^1(10a_1\uparrow)^1$	1.78	1.69

表 1-4(续)

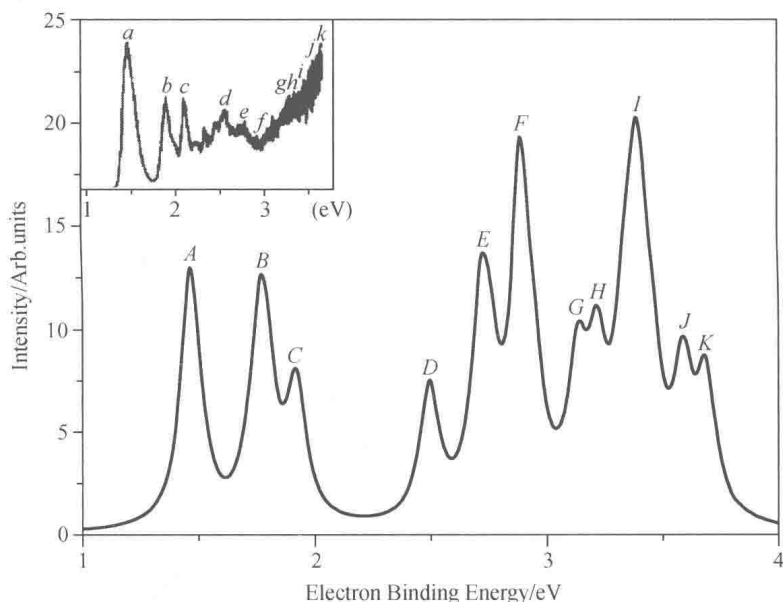
N	State	Configuration	Detachment energy/eV	
			This work	Expt. (Ref. 1)
2	3A_1	$(2a_2)^2(9a_1)^2(4b_1)^2(6b_2\uparrow)^1(7b_2\uparrow)^1$	2.02	2.04
2	3B_2	$(2a_2)^2(9a_1\uparrow)^1(4b_1)^2(6b_2\uparrow)^1(10a_1)^2$	2.20	2.24
1	3B_1	$(2a_2)^2(9a_1)^2(4b_1\uparrow)^1(6b_2)^2(10a_1\uparrow)^1$	2.35	2.33
1	3A_1	$(2a_2)^2(9a_1\uparrow)^1(4b_1)^2(6b_2)^2(10a_1\uparrow)^1$	2.41	2.44
2	3B_2	$(2a_2)^2(9a_1)^2(4b_1)^2(6b_2\uparrow)^1(11a_1\uparrow)^1$	2.50	
2	3A_1	$(2a_2)^2(9a_1)^2(4b_1)^2(10a_1\uparrow)^1(11a_1\uparrow)^1$	2.60	2.56
2	3A_2	$(2a_2)^2(9a_1)^2(4b_1\uparrow)^1(6b_2\uparrow)^1(10a_1)^2$	2.62	
2	3B_2	$(2a_2)^2(9a_1\uparrow)^1(4b_1)^2(6b_2\uparrow)^1(10a_1)^2$	2.65	
1	3A_2	$(2a_2\uparrow)^1(9a_1)^2(4b_1)^2(6b_2)^2(10a_1\uparrow)^1$	2.67	
2	3B_1	$(2a_2)^2(9a_1)^2(4b_1)^2(6b_2\uparrow)^1(3a_2\uparrow)^1$	2.68	2.68
2	3B_1	$(2a_2\uparrow)^1(9a_1)^2(4b_1)^2(6b_2\uparrow)^1(10a_1)^2$	2.72	2.74
1	1B_1	$(2a_2)^2(9a_1)^2(4b_1\downarrow)^1(6b_2)^2(10a_1\uparrow)^1$	2.76	

从表 1-5 可以发现,所有计算出的激发态的亲能和与实验数据吻合得很好,所以即使考虑到激发态的计算,也不能确定 W_4^- 团簇的基态是双重度的 C_{2v} 对称还是四重度的 D_{2h} 对称。在某些情况下,还可以把多个激发态中接近的电离能或宽峰指认给一个实验峰值,例如,在 W_2 团簇的光电子能谱中的实验亲和能为 3.44 eV 的峰值处被指认给三个激发态中计算的亲和能 3.38 eV, 3.39 eV 和 3.44 eV。另外从表中还发现,个别的计算激发态不能在光电子实验能谱中找到,例如 W_4 中亲和能为 2.56 eV 的 3A_1 态。笔者认为理论和实验之间存在偏差主要来自于两方面的原因:一个是从阴离子基态到中性分子激发态的跃迁概率太小、强度太弱,以至于在实验中检测不到;本书还没有研究跃迁概率,是因为它涉及两个不同系统(一个系统是阴离子团簇,另一个系统是中性团簇)的两种状态,难以计算;另外,对于开壳层结构,不是所有的解离都是等同的。虽然还有很多方法可用来计算光电子能谱的强度,但它们并不常用。存在偏差的另一个原因,可能来源于 TDDFT 方法的精度问题,一般来讲,TDDFT 的精度大约是 0.3 eV。虽然我们计算的激发态大部分同实验测量值吻合得很好,但我们并不能排除某些激发态计算得到的激发能与实际应当对应的实验值相差比较远的情况。

光电子能谱峰的强度是由两个因素决定的:一种是阴离子团簇的基态和中性团簇的激发态之间的跃迁;另一种是中性团簇激发态的电子态密度(DOS)。既然无法计算跃迁概率,我们只使用了态密度计算出的频谱与实验相比较,这是在光电子能谱理论指认中常用的方法^[24]。通过对结合能进行洛伦兹展宽拟合的方法得到的光电子谱小于实验中的最大结合能,然后对它们通过洛伦兹变换求和得到激发态的 DOS。以 W_2 团簇为例进行了洛伦兹展宽,如图 1-3 所示,为了便于比较,将文献[1]中的实验光谱也放入其中(图中左上角)。在实验和计算光谱图中都发现了 11 个明显的光谱峰,分别位于 A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K 处。很显然,计算的光谱与实验光谱的主要特征一致,它们之间的强度差主要是因为

表 1-5 W_4^- 团簇的电子态、电子组态和亲和能, C_{2v} 和 D_{2h} 分别对应于多重度 2 和 4

N	State	Configuration	Detachment energy/eV	
			This work	Expt. (Ref. 1)
$(W_4^- C_{2v})$	2B_1	$(10a_1)^2(7b_1)^2(6b_2)^2(7b_2)^2(8b_1 \uparrow)^1$	0.00	0.00
1	3A_2	$(10a_1)^2(7b_1)^2(6b_2)^2(7b_2 \uparrow)^1(8b_1 \uparrow)^1$	1.64	1.64
1	1A_1	$(10a_1)^2(7b_1)^2(6b_2)^2(7b_2)^2$	1.84	1.76
2	3B_1	$(10a_1)^2(7b_1)^2(6b_2)^2(8b_1 \uparrow)^1(11a_1 \uparrow)^1$	1.99	1.93
1	1A_2	$(10a_1)^2(7b_1)^2(6b_2)^2(7b_2 \downarrow)^1(8b_1 \uparrow)^1$	2.12	
1	3A_2	$(10a_1)^2(7b_1)^2(6b \uparrow)^1(7b_2)^2(8b_1 \uparrow)^1$	2.26	2.20
2	3B_2	$(10a_1)^2(7b_1)^2(6b_2)^2(7b \uparrow)^1(11a_1 \uparrow)^1$	2.50	
2	3A_2	$(10a_1)^2(7b_1)^2(6b_2)^2(8b_1 \uparrow)^1(8b_2 \uparrow)^1$	2.51	
1	3A_1	$(10a_1)^2(7b_1 \uparrow)^1(6b_2)^2(7b_2)^2(8b_1 \uparrow)^1$	2.56	
2	3A_2	$(10a_1)^2(7b_1)^2(6b_2)^2(8b_1 \uparrow)^1(9b_2 \uparrow)^1$	2.65	
2	1A_1	$(10a_1)^2(7b_1)^2(6b_2)^2(7b_2 \downarrow)^1(8b_2 \uparrow)^1$	2.69	
2	1B_2	$(10a_1)^2(7b_1)^2(6b_2)^2(7b_2 \downarrow)^1(11a_1 \uparrow)^1$	2.70	
1	3B_1	$(10a_1 \uparrow)^1(7b_1)^2(6b_2)^2(7b_2)^2(8b_1 \uparrow)^1$	2.74	2.75
1	1A_2	$(10a_1)^2(7b_1)^2(6b_2 \downarrow)^1(7b_2)^2(8b_1 \uparrow)^1$	2.78	
$(W_4^- D_{2h})$	4A_u	$(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u})^2(2b_{1g} \uparrow)^1(6b_{1u} \uparrow)^1(8a_g \uparrow)^1$	0.00	0.00
1	3A_u	$(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u})^2(2b_{1g} \uparrow)^1(6b_{1u} \uparrow)^1$	1.64	1.64
				1.76
1	$^3B_{2g}$	$(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u} \downarrow)^1(2b_{1g} \uparrow)^1(6b_{1u} \uparrow)^1(8a_g \uparrow)^1$	1.97	1.93
2	$^3B_{3g}$	$(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u} \downarrow)^1(2b_{1g} \uparrow)^1(6b_{1u} \uparrow)^1(3b_{1g} \uparrow)^1$	2.13	
1	$^5B_{2g}$	$(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u} \uparrow)^1(2b_{1g} \uparrow)^1(6b_{1u} \uparrow)^1(8a_g \uparrow)^1$	2.19	2.20
2	5A_u	$(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u} \uparrow)^1(2b_{1g} \uparrow)^1(6b_{1u} \uparrow)^1(6b_{2u} \uparrow)^1$	2.40	
2	$^3B_{1u}$	$(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u} \downarrow)^1(2b_{1g} \uparrow)^1(6b_{1u} \uparrow)^1(4b_{3u} \uparrow)^1$	2.54	
2	$^5B_{3g}$	$(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u} \uparrow)^1(2b_{1g} \uparrow)^1(6b_{1u} \uparrow)^1(3b_{1g} \uparrow)^1$	2.56	
2	3A_u	$(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u} \downarrow)^1(2b_{1g} \uparrow)^1(6b_{1u} \uparrow)^1(6b_{2u} \uparrow)^1$	2.61	
2	$^3B_{3g}$	$(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u} \uparrow)^1(2b_{1g})^2(6b_{1u} \uparrow)^1$	2.67	
1	$^3B_{1g}$	$(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u})^2(2b_{1g} \uparrow)^1(8a_g \uparrow)^1$	2.68	
2	$^3B_{2g}$	$(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u} \downarrow)^1(2b_{1g} \uparrow)^1(6b_{1u} \uparrow)^1(9a_g \uparrow)^1$	2.71	
2	3A_g	$(7a_g)^2(5b_{1u} \uparrow)^1(5b_{2u})^2(2b_{1g})^2(6b_{1u} \uparrow)^1$	2.73	2.75
2	$^5B_{2g}$	$(7a_g)^2(5b_{1u})^2(5b_{2u} \uparrow)^1(2b_{1g} \uparrow)^1(6b_{1u} \uparrow)^1(9a_g \uparrow)^1$	2.85	

图 1-3 W_2^- 团簇的实验光谱和计算光谱

(4) 结论

采用密度泛函理论中的 B3LYP 方法在 LANL2DZ 基组水平上对 W_n ($n=2\sim4$) 团簇在中性和阴离子状态下的几何结构和光电子能谱进行了系统研究。确定了它们的基态结构、总原子化能、离解能和亲和能,并用含时密度泛函理论计算了团簇 W_n ($n=2\sim4$) 的低能激发态,从理论上指认了 W_n ($n=2\sim4$) 的光电子能谱,计算获得的所有结果与实验数据较吻合。

2. W_5 及其离子团簇的结构与光电子能谱

(1) W_5 , W_5^+ , W_5^- 的几何和电子结构

研究团簇的首要问题是确定其基态结构。为了找到全局最小值而避免局部极小,首先设计了团簇的多种可能几何结构,并在不受对称性约束的情况下对其进行了几何参数全优化。对于 W_5 和 W_5^- 团簇,找到了能量相对较低的三个异构体,即两个三维结构和一个平面结构,如图 1-4、图 1-5 所示。对于 W_5^+ 团簇,仅找到了两个稳定的异构体,它们都为三维结构,对平面结构也进行了优化,是不稳定的,有虚频,如图 1-6 所示。

对于 W_5 团簇,基态结构为对称性为 D_{3h} 的单重态(图 1-4),其他两个能量高点的异构体都为对称性为 C_{2v} 的单重态,能量分别比基态高 1.05 eV 和 4.03 eV。对于 W_5^- 团簇,三个稳定结构对称性都为 C_{2v} ,两个三维结构多重度为 2,平面结构多重度为 6,对于多重度为 2 和 4 的平面结构也进行了几何参数全优化,但它们都是有虚频的鞍点。两个异构体的能量分别比基态的高 0.91 eV 和 3.15 eV。对于 W_5^+ 团簇,两个稳定结构都为多重度为 2 的三维结构,对称性都为 C_{2v} ,亚稳态结构比基态结构能量高 1.06 eV。

由此看出, $W_5^{0,+}$ 团簇的基态结构很相似,都为三维结构的三角双锥,只是阴阳离子的对称性和中性团簇相比有所降低,这是由于当增加或移除一个电子后产生了 Jahn-Teller 效应,导致 W_5^+ 和 W_5^- 的对称性从 W_5 的 D_{3h} 变为 C_{2v} 。另外,从图 1-4 到图 1-6 还可以看出,

$W_5^{0,\pm}$ 团簇的亚稳态也有着相似的结构,而且对称性均为 C_{2v} , 键长也比较接近。

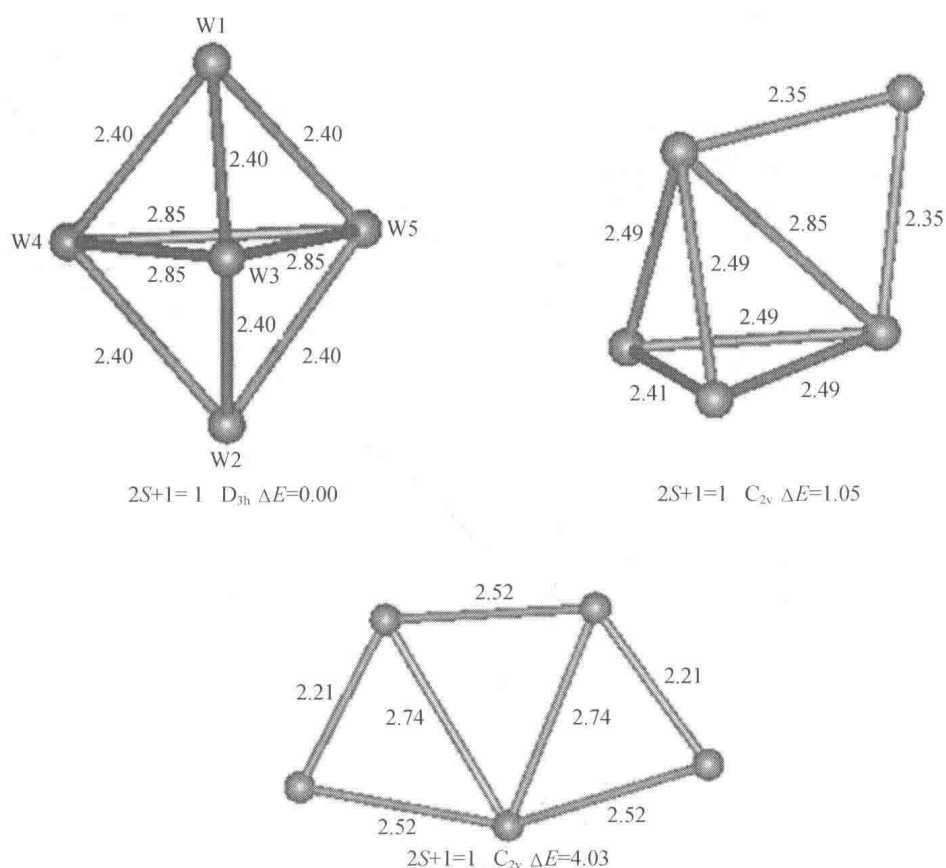


图 1-4 中性团簇 W_5 的结构、键长(Å)、对称性和相对能量(eV)

对于以上团簇,也计算了它们的振动频率,表 1-6 列出了其基态结构的振动频率,都没有虚频,说明得到的优化构型都是势能面上最稳定的点。由于这三种团簇在几何结构上只有着微小的差异,因此它们的振动频率也只存在微小的差别。振动模式的对称性可以决定该模式是红外还是拉曼活性^[17-18],表 1-6 也给出了它们的对称性和振动模式。对于具有 C_{2v} 对称性的团簇,具有 a_1 , b_1 和 b_2 振动模式的都表现为既有红外活性又有拉曼活性,具有 a_2 振动模式的只有拉曼活性。对于具有 D_{3h} 对称性的团簇, a_1' 模式为拉曼活性, e' 和 e'' 模式具有红外和拉曼活性, a_2'' 模式表现红外活性。

电子排布有利于分析电子转移情况:

对于中性团簇 W_5 , 电子组态是 $^1A_1'$, 即 $(8e'')^2(7a_1')^2(5a_2'')^2(13e')^2(14e')^2$;

对于阴离子团簇 W_5^- , 电子组态是 2A_1 , 即 $(4a_2)^2(9b_2)^2(14a_1)^2(15a_1 \uparrow)^1(8b_1)^2$;

对于阳离子团簇 W_5^+ , 电子组态是 2A_1 , 即 $(8b_2)^2(4a_2)^2(9b_2)^2(14a_1)^2(15a_1 \uparrow)^1$ 。

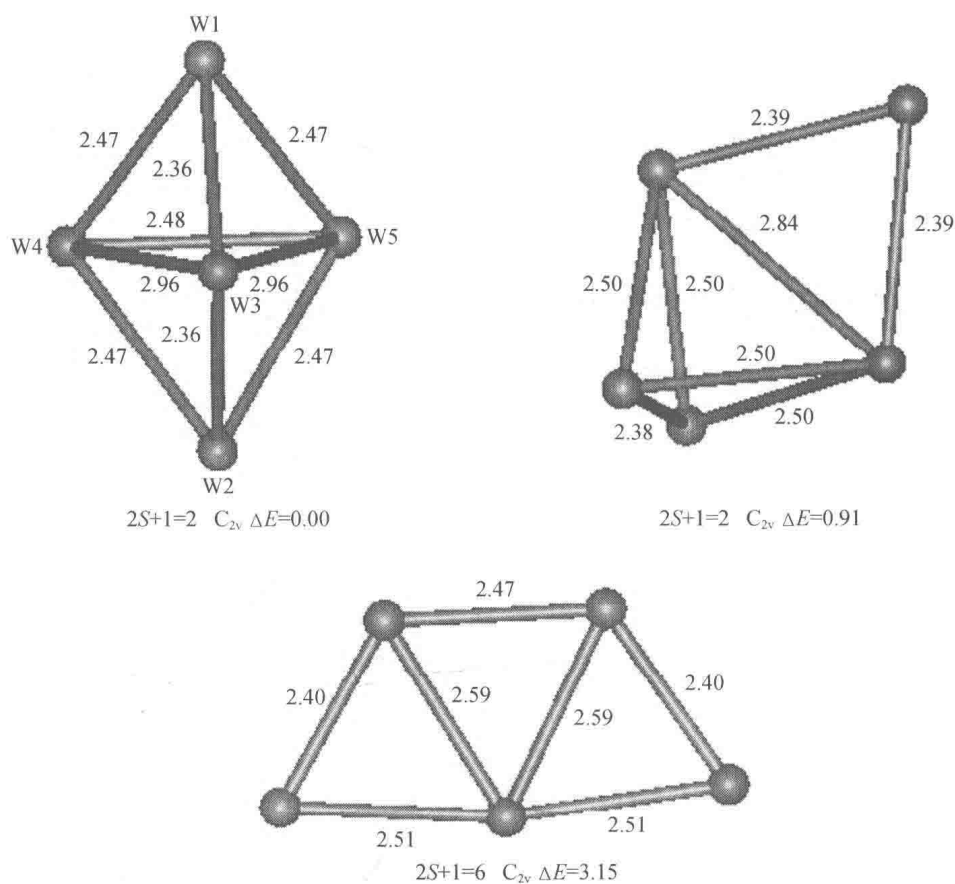


图 1-5 阴离子团簇 W_5^- 的结构、键长(Å)、对称性和相对能量(eV)

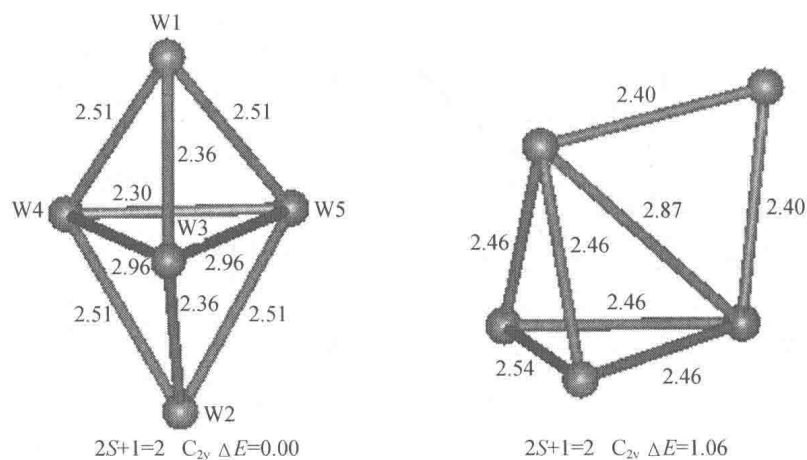


图 1-6 阳离子团簇 W_5^+ 的结构、键长(Å)、对称性和相对能量(eV)

表 1-6 $W_5^{0,+}$ 团簇基态结构的点群 (PG) 和振动频率 (cm^{-1}), 括号内为振动模式

System	PG	Frequencies/ cm^{-1}									
W_5	D_{3h}	78(e')	78(e')	165(a'_1)	184(e'')	184(e'')	212(e')	212(e')	275(a''_2)	296(a'_1)	
W_5^-	C_{2v}	73(a_1)	107(b_1)	137(b_2)	140(b_1)	151(a_2)	153(a_1)	224(a_1)	258(b_2)	288(a_1)	
W_5^+	C_{2v}	59(a_2)	98(b_1)	101(a_1)	116(b_1)	147(b_2)	177(a_1)	259(a_1)	262(b_2)	318(a_1)	

表 1-7 列出了 W_5 团簇的绝热和垂直的电子亲和能以及 W_5 和 W_5^- 团簇的绝热和垂直的解离能。由表 1-7 可看出,垂直的电子亲和能和解离能与实验符合得较好,而绝热的电子亲和能和解离能与实验数据差别较大,这是因为垂直的电子亲和能和解离能是在阴离子基态构型下计算的,正好对应于实验光电子能谱(PES)中测量的电子亲和能和解离能。

表 1-7 W_5 团簇的绝热和垂直的电子亲和能 (EA) (eV) 以及 W_5 和 W_5^- 团簇的绝热和垂直的解离能 DE (eV)

	Adiabatic/eV	Vertical/eV	Expt.
W_5 EA	1.37	1.65	1.58 ^a
DE	4.97	6.42	6.2 ^b
W_5^- DE	4.94	6.06	6.1 ^c

a—Ref. [1].
b—Ref. [1], estimated from Fig. 3 and Born-Haber cycle: $D_n = D_n^- - \text{EA}(n) + \text{EA}(n-1)$.
c—Ref. [1], estimated from Fig. 3.

表 1-8 列出了 W_5 , W_5^- 和 W_5^+ 团簇的密立根电荷和原子的总自旋密度,由表可看出, W_5^- 团簇得到的电子主要位于 W1, W2, W4 和 W5 这四个原子上,而 W_5^+ 团簇失去的电子则主要来自 W3 原子。这可以用来确定 W_5 团簇在不同吸附位置的化学性质。表 1-8 还给出了 W5 的离子自旋密度分布情况。对于中性团簇,没有列出自旋密度,因为中性团簇基态的自旋多重度是 1,没有孤电子。对于阴离子团簇,孤电子主要位于 W3 原子上;而对于阳离子团簇,孤电子主要位于 W1 和 W2 原子上。

表 1-8 $W_5^{0,+}$ 团簇的密立根电荷和原子的总自旋密度

		W1	W2	W3	W4	W5	Sum
W_5	charge	0.036	0.036	-0.024	-0.024	-0.024	0
W_5^-	charge	-0.223	-0.223	-0.093	-0.230	-0.230	-1
	net spin	-0.365	-0.365	0.927	0.402	0.402	1
W_5^+	charge	0.137	0.137	0.310	0.208	0.208	1
	net spin	0.471	0.471	-0.088	0.073	0.073	1

(2) 光电子能谱分析

钨的阴离子小团簇的光电子能谱实验测量已由 Weidele 等人^[1]完成,然而他们并没有对光电子能谱的峰值以及对应的阴离子失去电子转换为中性分子过程中的特征进行理论

指认,前面已经对 W_n ($n=2\sim4$) 团簇光谱实验进行了理论指认,这里准备对 W_5 团簇进行理论指认。

首先,假设失去一个电子,由 W_5^- 到 W_5 团簇的跃迁是垂直的,这意味着中性的 W_5 团簇保持和 W_5^- 团簇相同的几何结构。其次,假定几乎所有的电子都是从阴离子的基态到中性团簇的基态或激发态的,这就意味着如果没有明确的实验证据,将不考虑从阴离子激发态到中性团簇的基态或激发态这些可能出现的跃迁过程。在计算过程中,中性团簇和电离出来的电子应该被当作同一个系统,它们的总自旋必须与原来的阴离子团簇的自旋相等。假设阴离子的自旋多重度是 n ,那么从阴离子移走一个电子得到的中性团簇只能有两种可能的多重度,那就是 $n+1$ 和 $n-1$ 。

在阴离子团簇基态构型中, W_5 团簇的电子排布和中性团簇的基态构型的电子排布是不同的。在中性团簇基态构型中, W_5 团簇的基态排布是 1A_1 , 即 $(4a_2)^2 (9b_2)^2 (14a_1)^2 (8b_1)^2$; 而利用阴离子团簇的基态构型得到的 W_5 团簇的电子排布为 3B_1 , 即 $(9b_2)^2 (14a_1)^2 (8b_1 \uparrow)^1 (15a_1 \uparrow)^1$, 单重态 1A_1 比三重态 3B_1 的能量高 0.20 eV。

表 1-9 在阴离子基态构型下计算的 W_5 团簇的组态、电子排布、激发能 (E_i) 和结合能 (BE)

State Triplet	Dominant Component	E_i /eV	BE in PES/eV		f
			$E_i + EA_{exp}$	Exp [1]	
3B_1	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (8b_1 \uparrow)^1 (15a_1 \uparrow)^1$	0.000	1.58	1.58	
3A_1	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (8b_1 \uparrow)^1 (9b_1 \uparrow)^1$	0.143	1.723	1.70	0.001 2
3B_1	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (8b_1 \uparrow)^1 (16a_1 \uparrow)^1$	0.241	1.821	1.79	0.001 4
3B_1	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (15a_1 \uparrow)^1 (9b_1 \uparrow)^1$	0.350	1.930	1.87	0.000 6
3B_2	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (8b_1 \uparrow)^1 (5a_2 \uparrow)^1$	0.356	1.936		0.000 0
3A_1	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (15a_1 \uparrow)^1 (16a_1 \uparrow)^1$	0.387	1.967		0.002 3
3A_2	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (15a_1 \uparrow)^1 (5a_2 \uparrow)^1$	0.490	2.070	2.15	0.002 9
3A_1	$(9b_2)^2 (14a_1 \uparrow)^1 (8b_1)^2 (15a_1 \uparrow)^1$	0.732	2.312	2.26	0.000 1
3B_1	$(9b_2)^2 (14a_1 \downarrow)^1 (8b_1 \uparrow)^1 (15a_1 \uparrow)^1 (16a_1 \uparrow)^1$	0.765	2.345	2.37	0.000 7
3B_1	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (8b_1 \uparrow)^1 (17a_1 \uparrow)^1$	0.824	2.404		0.008 3
3A_1	$(9b_2)^2 (14a_1 \downarrow)^1 (8b_1 \uparrow)^1 (15a_1 \uparrow)^1 (9b_1 \uparrow)^1$	0.853	2.433		0.000 8
3A_1	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (15a_1 \uparrow)^1 (17a_1 \uparrow)^1$	0.906	2.486	2.47	0.000 2
3A_2	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (8b_1 \uparrow)^1 (10b_2 \uparrow)^1$	0.907	2.487		0.001 1
3B_2	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (15a_1 \uparrow)^1 (10b_2 \uparrow)^1$	0.998	2.578		0.000 0
3B_1	$(9b_2)^2 (14a_1 \uparrow)^1 (8b_1 \uparrow)^1 (15a_1)^2$	1.008	2.588		0.004 8
3A_1	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (8b_1 \uparrow)^1 (11b_1 \uparrow)^1$	1.016	2.596		0.000 8
3B_1	$(9b_2)^2 (14a_1 \uparrow)^1 (8b_1 \uparrow)^1 (15a_1 \uparrow)^1 (16a_1 \downarrow)^1$	1.107	2.687		0.000 0
3A_1	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (8b_1 \uparrow)^1 (10b_1 \uparrow)^1$	1.114	2.694		0.000 4
3A_2	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (8b_1 \uparrow)^1 (11b_2 \uparrow)^1$	1.117	2.697		0.000 7
3B_2	$(9b_2)^2 (14a_1 \downarrow)^1 (8b_1 \uparrow)^1 (15a_1 \uparrow)^1 (5a_2 \uparrow)^1$	1.146	2.726		0.000 0
3B_1	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (15a_1 \uparrow)^1 (11b_1 \uparrow)^1$	1.152	2.732		0.000 1
3B_2	$(9b_2)^2 (14a_1)^2 (15a_1 \uparrow)^1 (11b_2 \uparrow)^1$	1.224	2.804		0.000 0