In_nNa 和 In_nNa⁺(n=2–8)的团簇结构和电子性质

罗小艳 贾文红 张聪杰*

(陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062)

摘要: 在密度泛函理论 B3LYP 水平上, 对 In_nNa 和 In_nNa⁺(n=2–8)团簇进行了结构优化和振动频率计算. 计算结果表明, In_nNa(n=2、3、4、6)最稳定结构中的对称性分别为 C_{2v}、C_{3v}、C_{4v} 和 C_{2v}, 而 In_nNa(n=5、7、8)的最稳定结构的对称性为 C₁ 点群. 从 In_nNa(n=4–8)的最稳定结构可以看出, Na 原子均位于四个 In 原子形成的四边形面上. 对于 In_nNa⁺(n=2–8), 除了 In₂Na⁺、In₄Na⁺和 In₇Na⁺, 其它结构都与其中性结构相似. 进一步计算 In_nNa(n=2–8)团簇的平均结合能、能量的二阶差分以及绝热电离能表明, In_nNa(n=2–8)团簇能量的二阶差分呈现奇偶交替特征, In₄Na 和 In₆Na 较其它团簇更为稳定, 而且理论计算得到的绝热电离能和实验结果吻合得很好.

关键词: In_nNa 团簇; 密度泛函理论; 结构; 稳定性

中图分类号: O641

Structure and Electronic Properties of In_nNa and In_nNa⁺(n=2–8) Clusters

LUO Xiao-Yan JIA Wen-Hong ZHANG Cong-Jie*

(School of Chemistry & Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R. China)

Abstract: Structures and vibrational frequencies of In_nNa and In_nNa⁺(n=2–8) clusters were investigated with density functional theory at B3LYP level. The results show that the most stable structures of In_nNa (n=2,3,4, 6) have C_{2v}, C_{3v}, C_{4v} and C_{2v} symmetry, respectively. The In_nNa (n=5, 7, 8) clusters have a C₁ point group symmetry. In_nNa (n=4–8) clusters have the same character as Na is located within the plane formed by the four In atoms. The most stable structures for In_nNa⁺(n=2–8) clusters are similar to their neutral structures, except for In₂Na⁺, In₄Na⁺ and In₇Na⁺. The average binding energy, second-order difference of energy and adiabatic ionization potentials of In_nNa (n=2–8) clusters were calculated at the same theoretical level. We found an odd-even alternative character between the second-order difference of energy and the cluster size. In₄Na and In₆Na are more stable than the other studied compounds. The calculated adiabatic ionization potentials are in good agreement with experiment values.

Key Words: In_nNa clusters; Density functional theory; Structure; Stability

金属团簇结构和稳定性是实验和理论研究的非常热门的课题, 主要研究金属簇合物的成键性质和结构特征, 进而得到从原子或离子到固体的演化规律^[1–9]. 在这些研究中, 由于碱金属原子只有一个价电子, 它可以对第 III 主族金属原子形成的缺电子团簇提供电子, 进而对相应团簇的稳定性产生影响. 在铝簇和镓簇中掺入碱金属的实验和理论方面进行了大量的研究^[10–18]. 目前实验和理论对铜团簇掺

杂碱金属的研究很少, Nakajima 等人^[9]在实验上观测到 In_nNa_m(n=3–27, m=0–4)团簇, 同时获得了 In_nNa (n=4–27)和 In_nNa₂(n=4–9)的电离能. Kuznetsov 等人^[18]通过理论和实验结合证实了 NaIn₄的基态结构为四棱锥结构, 其中 In₄形成一平面正方形, Na 原子在该平面的正上方. 最近 Zhao^[12]采用完全活性空间自洽场(CASSCF)和高阶多参考单双态组态相互作用(MRSDCI), 以及密度泛函理论(DFT)对 In₄Na

Received: September 16, 2008; Revised: October 22, 2008; Published on Web: December 22, 2008.

*Corresponding author. Email: zcjwh@snnu.edu.cn; Tel: +8629-85308442.

陕西师范大学启动基金资助项目

表 1 最稳定 In_nNa 和 $\text{In}_n\text{Na}^+(n=2-8)$ 团簇对称性、电子态、总能量和最小振动频率

Table 1 Symmetry, electronic state, total energy, and the smallest vibration frequency of the most stable In_nNa and $\text{In}_n\text{Na}^+(n=2-8)$ clusters

Cluster	Structure	Symmetry	State	$E(\text{a.u.})$	$\nu_{\text{min}}/\text{cm}^{-1}$
In_2Na	2a	C_{2v}	2A_1	-11646.24570	72
In_3Na	3a	C_{3v}	1A_1	-17388.24570	60
In_4Na	4a	C_{4v}	2A_1	-23130.25595	36
In_5Na	5a	C_1	1A	-28872.24991	13
In_6Na	6a	C_{2v}	2B_1	-34614.26771	22
In_7Na	7a	C_1	1A	-40356.27549	12
In_8Na	8a	C_1	2A	-46098.27466	6
In_2Na^+	2a'	$C_{\infty v}$	$^1\Sigma$	-11646.06120	39
In_3Na^+	3a'	C_{3v}	2A_1	-17388.05025	49
In_4Na^+	4a'	C_{2v}	3B_1	-23130.05384	26
In_5Na^+	5a'	C_s	$^2A'$	-28872.05262	9
In_6Na^+	6a'	C_s	$^1A'$	-34614.06225	18
In_7Na^+	7a'	C_1	2A	-40356.07858	20
In_8Na^+	8a'	C_s	$^1A'$	-46098.09045	29

($n=2-8$) 团簇与基态能量接近的稳定结构及其与基态的相对能。

由表 1 可知, In_2Na 团簇的基态电子态是 2A_1 , 具有 C_{2v} 对称性, 如图 1 中 2a 所示, In_2Na 团簇的基态结构是一个等腰三角形结构, $\text{In}-\text{Na}$ 和 $\text{In}-\text{In}$ 键长分别为 0.3329 和 0.3051 nm. 而直线结构 2b 和 2c (图 3) 的能量分别比 2a 高 0.467 和 1.059 eV. 最稳定 In_2Na^+ 团簇 (2a') 是一直线结构, 其中 Na 位于 $\text{In}-\text{In}$

分子的一端, 具有 $C_{\infty v}$ 对称性, $\text{In}-\text{Na}$ 和 $\text{In}-\text{In}$ 键长分别为 0.3174 和 0.3369 nm, 其电子态为闭壳层 $^1\Sigma$ 态, 另外, 本文还得到 C_{2v} 对称性和 $D_{\infty h}$ 对称性的异构体, 如图 4 (2b' 和 2c'), 它们的能量分别比 2a' 高 0.427 和 0.837 eV.

In_3Na 的最稳定结构是一个四面体结构 (图 1 中 3a), 该结构的对称性为 C_{3v} 点群, 电子态是闭壳层结构 1A_1 , $\text{In}-\text{Na}$ 键长为 0.3334 nm, $\text{In}-\text{In}$ 键长为 0.3017 nm. 具有平面构型的 3b 结构能量比 3a 高 0.376 eV. 阳离子的最稳定结构与 3a 结构很接近, $\text{In}-\text{In}$ 键长比其中性结构仅长 0.0045 nm, $\text{In}-\text{Na}$ 键长比其中性结构长大约 0.0220 nm, 而且平面结构的 3b' 能量比 3a' 高 0.091 eV.

In_4Na 的最低能量结构是正四棱锥结构 (图 1 中 4a 所示), Na 原子位于 In_4 形成的正方形的正上方, 具有 C_{4v} 对称性, 电子态为 2A_1 , $\text{In}-\text{Na}$ 键长为 0.3426 nm, $\text{In}-\text{In}$ 键长为 0.2974 nm, 与文献 [12] 在 DFT 水平下得到的结果很一致, $\text{In}-\text{In}$ 和 $\text{In}-\text{Na}$ 键长仅相差大约 0.0087 和 0.0038 nm. In_4Na 团簇的平面结构 4b 的能量比 4a 高 0.198 eV, 而结构 4a 的变形结构 4c 的能量比 4a 高 0.325 eV. In_4Na^+ 团簇的最稳定结构是一个平面 C_{2v} 结构, Na 位于 In_4 形成的平面四边形的一条边的外侧, 如图 2 中 4a' 所示, $\text{In}-\text{In}$ 键长基本相同, 大约为 0.3035 nm, $\text{In}-\text{Na}$ 键长为 0.3293 nm, 该结构的异构体 4b' 的能量比 4a' 高

图 3 $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ 团簇稳定异构体的几何结构

Fig.3 The low-lying structures of $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ clusters

图 4 $In_nNa^+(n=2-8)$ 团簇稳定异构体的几何结构Fig.4 The low-lying structures of $In_nNa^+(n=2-8)$ clusters

0.149 eV. $In_nNa(n=2-4)$ 团簇的最稳定结构与其同族的 $Al_nNa(n=2-4)$ 团簇的最稳定结构相似^[12,17], 而且电子态也一样, 所以同一族元素的成键特征有一定的相似性.

In_5Na 团簇的最稳定结构是一个对称性为 C_1 的结构(图 1 中 5a), 该结构可看作是在 4a 结构中 $In-In$ 边上增加一个 $In(5)$ 原子所形成, 但是 $In(5)$ 原子与 $In(1)$ 和 $In(2)$ 的成键是不对称的, 其中 $In(1)-In(5)$ 的键长为 0.3039 nm, $In(2)-In(5)$ 的键长为 0.3663 nm, 另外, 存在三个 C_s 结构, 如图 3(5b、5c 和 5d) 所示, 它们的能量分别比 5a 的能量高大约 0.153、0.211 和 0.317 eV. In_5Na^+ 的最稳定结构是一个 C_s 对称点群(图 2 中 5a'), 电子态为 $^2A'$. 而异构体 5b' 的能量比 5a' 高 0.042 eV.

In_6Na 的最稳定结构是在 In_6 所形成的三棱柱的四边形面上增加一个 Na 原子, 该结构的对称性为 C_{2v} , 电子态是 2B_1 . 图 3 给出了另外两个能量较低的异构体 6b(C_s) 和 6c(C_{2v}), 它们的能量分别比 6a 高 0.608 和 0.921 eV. In_6Na^+ 的最稳定结构和其中性结构相似, 但其对称点群为 C_s , 而且计算得到的另外两个 C_s 结构(图 4 中 6b' 和 6c'), 其中 6b' 的能量仅比 6a' 高 0.007 eV, 而 6c' 的能量比 6a' 高 0.118 eV.

In_7Na 的最稳定结构也是一个对称性为 C_1 的结构, 如图 1(7a) 所示, 这个结构可以看作是在 6a 结构中的另外一个由四个 In 原子形成的四边形面上增加一个 In 原子. 在 In_7 结构中由三个 In 原子形成的三角形和另外四个 In 原子形成的四边形面上增加一个 Na 原子分别得到结构 7b 和 7c, 其能量分别比 7a 高 0.159 和 0.236 eV. In_7Na^+ 的最稳定结构是在 $In(1)$ 、 $In(3)$ 和 $In(4)$ 上加一个 Na 原子, 而图 4(7b') 所示的结构与 In_7Na 的最稳定结构很相似, 但是其能量比 7a' 高 0.037 eV.

In_8Na 的最稳定结构是在八个 In 原子形成的单斜结构的一个长方形面上加一个 Na 帽(图 1 中 8a 所示), $In(3)$ 、 $In(6)$ 、 $In(7)$ 和 $In(8)$ 与 Na 原子的键长分别为 0.3370、0.3281、0.3342 和 0.3227 nm, 电子态为 2A , 该结构的 C_{2v} (8b) 对称性的能量比 8a 高 0.127 eV. In_8Na^+ 的最稳定结构 8a' 与 8a 接近, 但对称性为 C_s 点群, 异构体 8b' (C_{2v}) 和 8c' (C_s) 的能量分别比 8a' 高 0.227 和 0.553 eV.

由于 $In_nNa(n=2, 3, 4, 6)$ 团簇中所有的 In 原子所处的位置是等价的, 所以 Na 原子掺入后的最稳定结构的对称性较高. 在 $In_nNa(n=5, 7, 8)$ 团簇中, 对称性较高的结构都存在虚频, 5a 的 C_s 结构, 7a 的 C_s

图5 最稳定 $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ 团簇的结合能Fig.5 The binding energies of the most stable ($n=2-8$) clusters

结构以及 8a 的 C_s 结构的最小振动频率分别为 29i、76i 和 36i cm^{-1} . 但是 $\text{In}_n\text{Na}^+(n=5-8)$ 团簇中 $n=5$ 和 8 的最稳定结构的对称性都比中性团簇高, 表明提供电子的 Na 原子掺入到具有不等价位置的结构导致其变形.

2.2 最稳定 $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ 团簇的平均结合能和能量的二阶差分

为了研究团簇的相对稳定性, 我们采用下面近似公式计算了 $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ 团簇平均结合能 E_b ,

$$E_b = -[E(\text{In}_n\text{Na}) - nE(\text{In}) - E(\text{Na})]/(n+1)$$

其中 $E(\text{In}_n\text{Na})$, $E(\text{In})$ 和 $E(\text{Na})$ 分别表示 In_nNa 最低能量结构及 In 和 Na 的能量.

图 5 中显示了 E_b 与 n 的关系曲线. 从图 5 中可以看出, 最稳定 $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ 团簇的平均结合能随着团簇尺寸的增加而增大, 表明团簇的尺寸在从小到大演化生长过程, 相互作用是在增强的.

总能量的二阶差分是表征团簇稳定性的一个有效物理量, 定义为

图6 最稳定 $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ 团簇能量的二阶差分 (Δ_n^2)Fig.6 The second-order differences (Δ_n^2) of energy of the most stable $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ clusters 图7 最稳定 $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ 团簇的绝热电离能Fig.7 The adiabatic ionization potentials of the most stable $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ clusters

$$\Delta_n^2 = -2E[\text{In}_n\text{Na}] + E[\text{In}_{n-1}\text{Na}] + E[\text{In}_{n+1}\text{Na}]$$

其中 $E[\text{In}_n\text{Na}]$, $E[\text{In}_{n-1}\text{Na}]$ 和 $E[\text{In}_{n+1}\text{Na}]$ 分别表示 In_nNa 、 In_{n-1}Na 和 In_{n+1}Na 最稳定结构的总能量. 图 6 给出了 Δ_n^2 与 n 的关系, 由图 6 可以看出, $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ 团簇能量的二阶差分呈现奇偶交替特征, $n=4, 6$ 所对应的值大于 $n=3, 5, 7$ 的, 表明 In_4Na 和 In_6Na 较其它团簇更为稳定. 但由于 $n=7$ 的值与 $n=6$ 相差很小, 所以 In_7Na 也是比较稳定的.

2.3 最稳定 $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ 团簇的绝热电离能

电离能是反映团簇动态稳定性的一个物理量. David 等人^[27]报道了实验上的电离能值更可能是绝热电离能. 绝热电离能定义如下:

$$P_{ia} = E_{\text{opt}}(\text{In}_n\text{Na}^+) - E_{\text{opt}}(\text{In}_n\text{Na})$$

其中 $E_{\text{opt}}(\text{In}_n\text{Na}^+)$ 和 $E_{\text{opt}}(\text{In}_n\text{Na})$ 分别表示 In_nNa^+ 和 In_nNa 团簇最稳定结构的能量. 我们计算得到的最稳定 $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ 团簇的绝热电离能分别为 5.02、5.32、5.65、5.37、5.59、5.36 和 5.01 eV. 图 7 给出了理论和实验的结果. 从图 7 知, 计算得到的最稳定 In_nNa ($n=4-8$) 团簇绝热电离势的整体比实验值高约 0.2 eV, 但是变化趋势与实验结果很好地吻合, 进一步证实了我们所得到的 $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ 最稳定结构是正确的. 而且从图 7 可以看出, In_4Na 和 In_6Na 的电离能最大, 这与前面所计算的能量的二阶差分是一致的, 所以 In_4Na 和 In_6Na 团簇是相对较稳定的.

3 结 论

利用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法获得了 In_nNa 和 $\text{In}_n\text{Na}^+(n=2-8)$ 团簇的稳定结构, 在此基础上计算了对应尺寸的平均结合能、能量的二阶差分 and 绝热电离能, 分析了电子性质和成键特性. 结

果发现 $\text{In}_n\text{Na}(n=2, 3, 4, 6)$ 的最稳定结构对称性较高, 分别是 C_{2v} 、 C_{3v} 、 C_{4v} 和 C_{2v} 点群, $\text{In}_n\text{Na}(n=5, 7, 8)$ 团簇的最稳定结构的对称性都很低. 分析 $\text{In}_n\text{Na}(n=4-8)$ 的最稳定结构, 发现 Na 原子倾向位于四个 In 原子形成的四边形面上. 此外, $\text{In}_n\text{Na}(n=2-8)$ 团簇能量的二阶差分具有奇偶交替特征, 而且 In_4Na 和 In_6Na 更为稳定, 我们所计算得到的绝热电离能和实验结果很好地吻合.

References

- 1 Wang, G. H. Cluster physics. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2003 [王广厚. 团簇物理学. 上海: 上海科学技术出版社, 2003]
- 2 Ekardt, W. Metal clusters. New York: Wiley, 1999
- 3 Heer, W. A. *Rev. Mod. Phys.*, **1993**, **65**: 611
- 4 Brack, M. *Rev. Mod. Phys.*, **1993**, **65**: 677
- 5 Deshpande, M.; Dhavale, A.; Zope, R. R. *Phys. Rev. A*, **2000**, **62**: 063202
- 6 Wang, J. L.; Wang, G. H.; Zhao, J. J. *Phys. Rev. B*, **2001**, **64**: 20541
- 7 Fournier, R.; Cheng, J. B. Y.; Wong, A. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **119** (18): 9444
- 8 Lee, J. S. *Phys. Rev. A*, **2003**, **68**: 043201
- 9 Joshi, K.; Kanhere, D. G. *Phys. Rev. A*, **2002**, **65**: 043203
- 10 Nakajima, A.; Hoshino, K.; Naganuma, T.; Sone, Y.; Kaya, K. *J. Chem. Phys.*, **1991**, **95**: 7061
- 11 Kumar, V. *Phys. Rev. B*, **1998**, **57**: 15
- 12 Zhao, C. Y. *J. Chem. Phys.*, **2004**, **120**: 10501
- 13 Mang, C. Y.; Liu, C. P.; Zhou, J. Z.; Li, G.; Wu, K. C. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, **438**: 20
- 14 Pal, R.; Cui, L. F.; Bulusu, S.; Zhai, H. J.; Wang, L. S.; Zeng, X. C. *J. Chem. Phys.*, **2008**, **128**: 024305
- 15 Khanna, S. N.; Rao, B. K.; Jena, P. *Phys. Rev. B*, **2002**, **65**: 125105
- 16 Majumder, C.; Das, G. P.; Kulshrestha, S. K.; Vaishali, S. D.; Kanhere, G. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, **261**: 515
- 17 Matsuzawa, H.; Sato, K.; Hirata, T.; Ui, K.; Koura, N. *J. Chem. Theory Comput.*, **2007**, **3**: 1818
- 18 Kuznetsov, A. E.; Boldyrev, A. I.; Li, X.; Wang, L. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**: 8825
- 19 Nakajima, A.; Hoshino, K.; Naganuma, T.; Taguwa, T.; Yamada, Y.; Watanabe, K.; Kaya, K. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 86
- 20 Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **1964**, **136**: B864
- 21 Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.*, **1965**, **140**: A1133
- 22 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- 23 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785
- 24 Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.*, **1992**, **70**: 560
- 25 Sosa, C.; Andzelm, J.; Elkin, B. C.; Wimmer, E.; Dobbs, K. D.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 6630
- 26 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03, Revision C.02. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2004
- 27 David, M. C.; Carlos, E. C.; Leonid, G.; Jerzy, L. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, **112**(19): 4405