

铝原子正离子团簇 Al_5^+ 稳定结构的理论研究^y

池贤兴¹, 田善喜², 庄友谊¹, 徐克尊²

(1 温州师范学院物理系, 浙江 温州 325003;

2 中国科学技术大学选键化学开放实验室, 原子分子物理实验室, 安徽 合肥 230027)

摘要: 采用密度泛函理论的 4 种方法: 杂化密度泛函 B3LYP 与 B3PW91, Perdew-Wang91 交换与关联泛函 WP91PW91、局域自旋密度近似 SVWN, 研究了铝原子正离子团簇 Al_5^+ 的多种可能结构, 找到了一种新的最稳定的结构与自旋态, 即单重态三维 C_{2v} 结构, 并对上述 4 种 DFT 方法在结构优化与频率计算方面作了比较与讨论.

关键词: 铝原子团簇; 密度泛函理论; 自旋态重数

中图分类号 O: 561.1 文献标识码: A

1 引言

金属元素铝原子团簇, 由于具有理论和技术应用的重大意义, 十多年来一直受到广泛关注和研究^[1-11], 其中对 Al_5 团簇与它的带电离子 Al_5^- 和 Al_5^+ 也已有一些理论和实验研究^[1-9]. 理论研究的重点之一是要找出稳定的结构以及自旋态. 但就我们所知的, 对于 Al_5^+ 团簇稳定结构与自旋态研究的文献很少, 目前有两种不同的理论研究结果. Rao 等^[1]运用 BPW91 密度泛函方法, 加上推广的梯度近似 (generalized gradient approximation), 发现 Al_5^+ 的最稳定结构是三重态平面五边形 C_{2v} 结构 (a. C_{2v} -p (3), 表 1). 而 Calaminic 等^[4]使用 LCGTO-LSD 与 LCGTO-NLSD 密度泛函方法, 发现 Al_5^+ 的最稳定结构是单重态梯形 C_{2v} 结构 (b. C_{2v} -t(1), 表 1). 不同理论得出 Al_5^+ 团簇基态的不同结构和自旋态的事实, 反映出 Al_5^+ 团簇的势能面的复杂性.

为了进一步确定铝原子正离子团簇 Al_5^+ 的稳定结构与自旋态, 获得可靠结果, 使用 4 种密度泛函方法: B3LYP, B3PW91, PW91PW91 和 SVWN, 研究了 Al_5^+ 6 种可能的结构 (见表 1), 分别进行了结构优化和振动频率计算. 我们发现, B. K. Rao 等人发现的三重态平面五边形 C_{2v} 是一种稳定结构, 但不是最稳定结构. 我们找到的最稳定结构是单重态三

维 C_{2v} 结构 (c. C_{2v} -3d(1), 表 1). 本文对 4 种密度泛函方法的计算结果也作了一些比较与讨论.

2 计算方法

我们使用 4 种目前普遍采用的密度泛函方法: 杂化 Becke3-LYP 密度泛函 (B3LYP)^[12, 13]、杂化 Becke3-PW91 密度泛函 (B3PW91)^[12, 14]、Perdew-Wang91 交换与关联密度泛函 (PW91PW91)^[14] 和局域自旋密度近似 Slater-VWN 密度泛函 (SVWN)^[15, 16], 使用较大的极化分裂阶基基组 6-311+ G(3df), 对正离子 Al_5^+ 团簇的 6 种可能结构 (表 1) 分别进行结构优化和频率计算. 将 4 种方法都结构优化成功, 并且频率计算都没有虚频的结果选出来, 就可以获得可靠的 Al_5^+ 的稳定结构与自旋态. 我们使用的计算软件是量子化学 Gaussian 软件包——Gaussian98w(A. 7)^[17], 所有计算都在 PC 机上完成.

3 结果与讨论

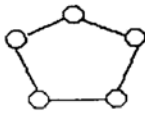


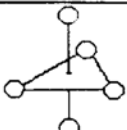
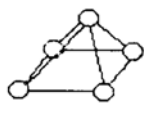
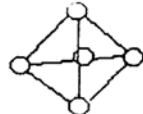
用上述 4 种密度泛函方法和同一基组 6-311+ G(3df), 对 Al_5^+ 团簇的 6 种可能结构分别进行了结构优化和频率计算. 4 种密度泛函方法一致获得的 Al_5^+ 稳定结构、自旋态和几何参数见表 2. 4 种密度

^y 收稿日期: 2002 - 03 - 05; 修改日期: 2002 - 03 - 31

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10134010); 浙江省自然科学基金资助项目(100036)

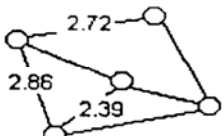
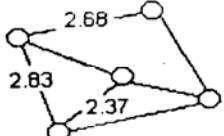
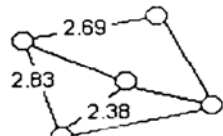
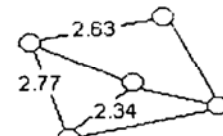
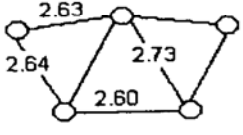
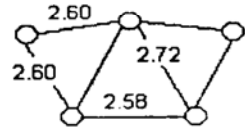
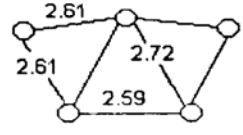
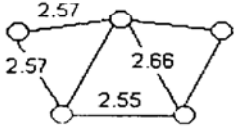
作者简介: 池贤兴(1947-), 男(汉族), 浙江温州人, 副教授, 从事分子光谱与原子团簇研究.

表 1 4 种密度泛函方法: B3LYP, B3PW91, PW91PW91 和 SVWN 分别研究 Al_5^+ 6 种可能结构的计算结果.

可能结构						
	(1) ^a	(3)	(1)	(1)	(1)	(1)
B3LYP	优化成功, 有 1i ^b	优化成功, 无虚频	优化到 C_{2v} -p 结构, 有 1i	优化成功, 无虚频	优化成功, 有 3i	优化成功, 有 2i
B2PW91	优化成功, 有 1i	优化成功, 无虚频	优化到 C_{2v} -p 结构, 有 1i	优化成功, 无虚频	优化成功, 有 3i	优化成功, 有 2i
PW91PW91	优化成功, 有 1i	优化成功, 无虚频	优化到 C_{2v} -p 结构, 有 1i	优化成功, 无虚频	优化失败	优化成功, 有 2i
SVWN	优化成功, 有 1i	优化成功, 无虚频	优化到 C_{2v} -p 结构, 有 1i	优化成功, 无虚频	优化失败	优化成功, 有 2i

a 表示自旋态重数; b 1i 表示在频率计算中存在一个虚频, 2i 表示有两个虚频出现, 等等.

表 2 4 种密度泛函方法一致获得的 Al_5^+ 稳定结构和几何参数

方法	B3LYP	B3PW91	PW91PW91	SVWN
几何参数				
结构	C_{2v} -3d (1)	C_{2v} -3d (1)	C_{2v} -3d (1)	C_{2v} -3d (1)
总能量/(Hartree)	-1 211.974 174 9	-1 211.725 189 9	-1 211.819 692 3	-1 207.998 336 7
几何参数				
结构	C_{2v} -p (3)	C_{2v} -p (3)	C_{2v} -p (3)	C_{2v} -p (3)
总能量/(Hartree)	-1 211.968 438 3	-1 211.722 005 2	-1 211.817 209 5	-1 207.991 780 7

泛函方法都获得稳定的有两种结构: 单重态三维 C_{2v} 结构 (C_{2v} -3d(1)) 与三重态五边形平面 C_{2v} 结构 (C_{2v} -p(3)), 前者能量比后者分别低 15.1, 8.37, 6.23 和 17.21 kJ/mol. 因此铝原子正离子团簇 Al_5^+ 基态是单重态 C_{2v} -3d 结构而不是三重态 C_{2v} -p 结构.

4 种密度泛函方法中, B3LYP, B3PW91 和 PW91PW91 3 种方法的计算结果相互比较接近, 而 SVWN 方法的计算值偏离前 3 种方法的结果稍大些.

对于势能表面上的一般能量极小点与马鞍点, 4 种方法都能显示出一致的结果. 但有时候 4 种方法计算结果常有不一致. 例如, 对单重态五边形 C_{2v} -p 结构(a. C_{2v} -p(1), 表 1), 3 种方法: B3LYP, B3PW91, PW91PW91 计算结果都有一个虚频, C_{2v} -p(1) 应是一个过渡态. 但第 4 种方法 SVWN 计算结果却没有虚频, C_{2v} -p(1) 应是一个能量极小态. 究竟哪一种方法更为可信, 有待今后进一步研究.

参 考 文 献:

- [1] Rao B K, Jena P. Evolution of the Electronic Structure and Properties of Neutral and Charged Aluminium Clusters: A Comprehensive Analysis [J]. *J Chem Phys*, 1999, **111**: 1 890.
- [2] Geske G D, Boldyrev A I, Li X, *et al.* On the Origin of Planarity in Al_5^- and Al_5^+ Clusters: The Importance of a Four-center Peripheral Bond [J]. *J Chem Phys*, 2000, **113**: 5 130.
- [3] Duque F, Marques, A Euro. Stability and Electronic Properties of Pure Aluminium Clusters [J]. *Phys J D*, 1999, **9**: 223.
- [4] Calaminici P, Russo N, Toscano M. Gaussian Density-functional Study for Small Neutral (Al_n), Positive (Al_n^+) Aluminium Clusters ($n = 2 - 5$) [J]. *Z Phys*, 1995, **D33**: 281.
- [5] Jones R O. Simulated Annealing Study of Neutral and Charged Clusters: Al_n and Ga_n [J]. *J Chem Phys*, 1993, **99**: 1 194.
- [6] Yang S H, Drabold D A, Adams J B, *et al.* First-principle local-orbital Density-functional Study of Al Clusters [J]. *Phys Rev*, 1993, **B47**: 1 567.
- [7] Ahlrichs R, Elliott S D. Clusters of Aluminium. a Density Functional Study [J]. *Phys Chem Phys*, 1999, **1**: 13.
- [8] Akola J, Hakkinen H, Manninen M. Ionization Potential of Aluminium Clusters [J]. *Phys Rev*, 1998, **B58**: 3 601.
- [9] Jones R O. Structure and Bonding in Small Aluminium Clusters [J]. *Phys Rev Lett*, 1991, **67**: 224.
- [10] Ingólfsson, O, Takeo H, Nonose S. Energy-resolved Collision induced Dissociation of Al_n^+ Clusters ($n = 2 - 11$) in the Center of Mass Energy Range From few Hundred MeV to 10 eV [J]. *J Chem Phys*, 1999, **110**: 4 382.
- [11] Martinez A, Vela A, Salahub D R, *et al.* Aluminium Clusters. A Comparison between All Electron and Model Core Potential Calculations [J]. *J Chem Phys*, 1994, **101**: 10 677.
- [12] Becke A D. Density-functional Thermochemistry. III The role of Exact Exchange [J]. *J Chem Phys*, 1993, **98**: 5 648.
- [13] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys Rev*, 1988, **B37**: 785.
- [14] Perdew J P, Burke K, Wang Y. *Phys Rev*, 1996, **B54**: 16 533.
- [15] Slater J C. *Quantum Theory of Molecular and Solids* [M]. New York: McGraw-Hill, 1974, 1.
- [16] Vosko S H, Wilk L, Nusair M. Accurate Pair dependent Electron liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis [J]. *Can J Phys*, 1980, **58**: 1 200.
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian98 [P]. Revision A. 7, Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, 1998.

Theoretical Study on Stable Structures of Aluminium Cluster: Al_5^+

CHI Xianning¹, TIAN Shaixi², ZHUANG Youyi¹, XU Kerun²

(1 *Department of Physics, Wenzhou Normal College, Wenzhou 325003, China;*

2 *Open Laboratory of Bond-selective Chemistry, Laboratory of Atomic and Molecular Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China*)

Abstract: Four methods (B3LYP, B3PW91, PW91PW91, SVWN) of density functional theory with the polarized split-valence basis sets 6-311+ G(3df) have been adopted to further investigate the stable structures and the spin multiplicities for Al_5^+ clusters. Six possible structures with different spin multiplicities for aluminium cluster Al_5^+ have been investigated respectively. A new most stable structure and spin multiplicity for aluminium cluster Al_5^+ has been found, that is the three-dimensional C_{2v} structure with singlet state. The comparison among calculated results obtained by the four DFT methods has been made.

Key words: aluminium cluster; density functional theory; spin multiplicity