

# Mg<sub>n</sub> (2 ≤ n ≤ 15) 的几何结构和振动频率及光谱研究

翟中远 张建婷 盛 勇

四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065

**摘要** 采用基于密度泛函理论的B3LYP方法计算了Mg<sub>n</sub> (2 ≤ n ≤ 15)团簇的键长、能量、二阶能量差分、配位数、能隙、光谱等性质,找到了Mg<sub>n</sub> (2 ≤ n ≤ 15)团簇的较稳定结构并确定幻数团簇,然后对这些稳定结构进行光谱分析。采用3-21g和lanl2dz一大一小两种基组分别进行计算,结果表明,两种基组计算结果在基态结构上相差不大,只有二阶能量差分有较小的区别,lanl2dz基组计算的键长偏长;Mg<sub>4</sub>、Mg<sub>10</sub>、Mg<sub>15</sub>为较稳定结构,其中Mg<sub>4</sub>、Mg<sub>10</sub>为幻数团簇;除Mg<sub>2</sub>之外,其他团簇都有红外、拉曼活性;对稳定结构的光谱分析发现,Mg<sub>10</sub>的红外谱峰最多,Mg<sub>15</sub>的光谱强度最大。

**关键词** 材料;密度泛函;镁团簇;光谱;基态结构

中图分类号 O641

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0116004

## Geometrical Structure, Vibrant Frequency and Optical Spectrum of Mg<sub>n</sub> (2 ≤ n ≤ 15) Clusters

Zhai Zhongyuan Zhang Jianting Sheng Yong

School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China

**Abstract** The geometrical structure, stability, vibrant frequency and optical spectrum of Mg<sub>n</sub> (2 ≤ n ≤ 15) clusters are studied by the B3LYP method of the density functional theory (DFT) at 3-21g and lanl2dz levels to search for the stable structures and the magic clusters. The spectroscopic properties of the structures are investigated in detail. The results indicate that the consequences computed by the two sets at ground state are identical to a great degree and the slight difference is discovered only in second-order energy difference ( $\Delta^2 E$ ). In addition, the bond length of Mg<sub>n</sub> clusters calculated at lanl2dz level is longer than that at 3-21g level. The clusters including Mg<sub>4</sub>, Mg<sub>10</sub>, and Mg<sub>15</sub> are more stable than others, and Mg<sub>4</sub> and Mg<sub>10</sub> are the magic clusters. All of the clusters do not only have infrared activity but also have Raman activity except Mg<sub>2</sub> cluster. Through the optical spectrum analysis of Mg<sub>4</sub>, Mg<sub>5</sub>, Mg<sub>7</sub>, Mg<sub>8</sub>, Mg<sub>10</sub>, Mg<sub>15</sub> clusters, it is found that the Mg<sub>10</sub> cluster has the most infrared spectral peaks and the Mg<sub>15</sub> cluster has the most intensive spectral peaks.

**Key words** materials; density functional theory; Mg<sub>n</sub> clusters; optical spectrum; ground state structure

**OCIS codes** 160.4760; 260.3060; 020.1335; 300.6450; 300.6340

## 1 引言

金属团簇<sup>[1]</sup>是实验和理论研究的热门课题,小团簇是模拟固体表面及化学吸附的合适模型,近年来引起了学者的广泛重视<sup>[2-6]</sup>。镁团簇的研究对储氢材料的开发具有重要意义,Lyalin等<sup>[7]</sup>对镁团簇向块体镁的转变进行了研究,发现Mg<sub>20</sub>的键长已经接近块体镁;Kumar等<sup>[8]</sup>对镁团簇的物理、化学性质都做了研究,确定了4、10为其幻数。Janecek等<sup>[9]</sup>对Mg<sub>n</sub>及Mg<sub>n</sub><sup>+</sup>的研究表明,几何结构的对称性对团簇稳定性的影响比符合Jellium电子壳层模型更重要,Mg<sub>n</sub>及Mg<sub>n</sub><sup>+</sup>在n ≤ 30时没有表现出金属性;Jelinek等<sup>[10]</sup>对Mg<sub>n</sub><sup>0</sup>和Mg<sub>n</sub><sup>-</sup>进行了研究,发现由于带电荷量改变,与Mg<sub>n</sub><sup>0</sup>相比Mg<sub>n</sub><sup>-</sup>的电子能量谱、结构及键都发生了改变。多数研究表明在镁团簇中添加

收稿日期: 2014-07-01; 收到修改稿日期: 2014-08-19

基金项目: 四川省教育厅科研计划 (2014JY0072)

作者简介: 翟中远(1989—),男,硕士研究生,主要从事材料结构方面的研究。E-mail: zzy700@126.com

导师简介: 盛 勇(1960—),男,博士,副教授,主要从事材料结构和性能等方面的研究。E-mail: shengyong69@163.com

(通信联系人)

过渡金属元素能改善其吸放氢动力学性能<sup>[11-13]</sup>。Vermeulen等<sup>[14]</sup>在纯镁中加入金属Ti后,Mg-Ti合金薄膜的储氢量可达到5.3%(质量分数)。根据对称性原理,几何结构的对称性越好则团簇应该越稳定,Janecek<sup>[9]</sup>也研究了这个问题,因此本文旨在已有研究的基础上,提高镁团簇的对称性来进行结构优化计算。鉴于已有研究对于Mg<sub>n</sub>(n>1)以后的团簇研究都采用小基组进行计算,本文在同一算法(B3LYP)条件下考察了一大一小两种不同基组计算出的Mg<sub>n</sub>(2≤n≤15)团簇的结构差异,并分析了导致这些差异的可能原因,以使今后的研究在选取基组时能更符合所选元素的物理特征。目前,虽然对于镁团簇的研究已经有所深入,但对其光学性质的研究还为数不多。由于密度泛函理论(DFT)已经成功应用于分子光学性质的研究<sup>[15-16]</sup>,因此本文对Mg<sub>n</sub>(2≤n≤15)基态中的较稳定结构进行了振动及光谱探究,为以后的实验制备及检验Mg<sub>n</sub>团簇提供一定的理论依据。

## 2 计算方法

采用密度泛函理论<sup>[17-19]</sup>的方法,密度泛函有传统泛函和混合泛函之分。传统泛函有局域交换相关泛函(仅涉及电子自旋密度)和梯度相关泛函(涉及电子自旋密度及其梯度)。B3LYP方法属于梯度相关泛函。分别采用了全电子基组3-21g和价电子基组lanl2dz对Mg<sub>n</sub>(2≤n≤15)团簇进行了模拟计算,得出了能量、键长、结合能、二阶能量差分等结果(表1和表2)。采用Gaussian03程序包进行计算。为了验证计算结果的准确性,分别计算了两种基组下的二聚体Mg<sub>2</sub>的能量、键长,3-21g为4.202×10<sup>-10</sup> m和0.031 eV,lanl2dz为3.961×10<sup>-10</sup> m和0.027 eV。与实验值3.891×10<sup>-10</sup> m和0.025 eV相比较<sup>[20]</sup>,计算结果与实验值基本吻合。

## 3 计算结果与分析

### 3.1 几何构型及主要输出结果

文中列出的结构,都是经优化后能量最低且无虚频的基态结构。能量收敛精度控制在10<sup>-6</sup>(a.u.)。

#### 3.1.1 几何结构分析

从所有Mg<sub>2</sub>~Mg<sub>15</sub>的基态结构来看,两种基组所得出的结果基本相同,并且结构的不同也只是对称性的不同,基本构型保持一致。Mg<sub>2</sub>为线形结构,Mg<sub>3</sub>为等边三角形,Mg<sub>4</sub>是正四面体结构。Mg<sub>5</sub>是一个对称性较好的三角双锥,Mg<sub>6</sub>可以看成是两个Mg<sub>4</sub>共用一条边较合而成,与附青山等<sup>[21]</sup>算出的Mg<sub>6</sub>(在Mg<sub>5</sub>的一个面上戴帽形成)有所不同,这种构型比本文得出的能量高0.0032 eV。Mg<sub>7</sub>是五角双锥结构,而Mg<sub>8</sub>的基态结构不像段颖妮<sup>[22]</sup>等计算的那样是在Mg<sub>7</sub>的一个平面上戴帽得到。本文得到的Mg<sub>8</sub>可以看作是在Mg<sub>6</sub>的两个面上分别戴帽形成的具有更高对称性的结构,由Mg<sub>7</sub>戴帽得到的结构会发生虚频不稳定。计算的Mg<sub>6</sub>、Mg<sub>8</sub>结构对称性的提高与文献[9]中的理论相符,同时也满足对称性原理。

从Mg<sub>9</sub>到Mg<sub>15</sub>的结构中都包含一个基本构成单元,即正三棱镜结构。Mg<sub>9</sub>是在此单元各个矩形面上戴帽一个Mg而形成的,Mg<sub>10</sub>是在Mg<sub>9</sub>的三角面上戴帽一个Mg。Mg<sub>11</sub>则是在Mg<sub>10</sub>的另一个三角面上戴帽一个Mg。Mg<sub>12</sub>对称性较低,是在Mg<sub>10</sub>的基础上形成的,Mg<sub>13</sub>是在Mg<sub>12</sub>上添加一个Mg得到的。从Mg<sub>14</sub>来看,两种基组计算的结构不同,主要表现在对称性上,3-21g基组得到的对称性要优于lanl2dz,这可能是由于小基组计算的结果精度低于大基组从而不会大幅度降低结构的对称性。而在文献[7,21]中,Mg<sub>14</sub>的基态对称性是C<sub>1</sub>对称,这与lanl2dz计算的结果相符,由此可以确定Mg<sub>14</sub>基态结构应是C<sub>1</sub>对称。Mg<sub>15</sub>的不同之处在于它有两个正三棱镜结构,相当于两个Mg<sub>9</sub>拼接而成。

#### 3.1.2 平均键长及配位数分析

平均键长是反映团簇到块体变化的一个重要指标,同时也可反映团簇的稳定性情况,键长越小,结构越稳定。一般来说,定义平均键长为

$$R = \frac{1}{N_b} \sum_i R_{ij}, \quad (1)$$

式中N<sub>b</sub>为键长总个数,R<sub>ij</sub>为两相邻原子的距离,由于R<sub>ij</sub>总是变化的,因此超过最小键长15%的R<sub>ij</sub>不予考虑。由表1、2作图得到图1。

表 1 基组 3-21g 的输出结果

Table 1 Calculation results of the 3-21g set


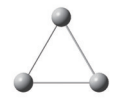
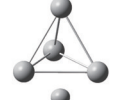

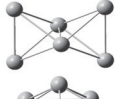


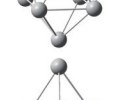
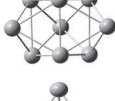
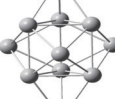



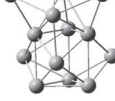

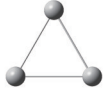












$n$	Geometry	$S_{ym}$	$C_n$	ABL/( $10^{-10}$ m)	$E_b$ /eV	$\Delta^2 E$ /eV	HOMO (a.u.)	LUMO (a.u.)	$E_g$ (a.u.)
2		$D_{\infty h}$	1	4.202	0.019	-0.087	-0.182	-0.049	0.133
3		$D_{3h}$	2	3.509	0.055	-0.423	-0.178	-0.064	0.114
4		$T_d$	3	3.113	0.179	0.388	-0.181	-0.073	0.108
5		$D_{3h}$	3.034	3.309	0.175	-0.089	-0.160	-0.072	0.088
6		$C_{2v}$	3.241	3.284	0.188	-0.195	-0.162	-0.079	0.083
7		$D_{5h}$	4.035	3.274	0.224	-0.059	-0.161	-0.080	0.081
8		$C_{2v}$	3.820	3.214	0.260	-0.568	-0.164	-0.083	0.081
9		$D_{3h}$	4.571	3.096	0.350	0.160	-0.157	-0.099	0.058
10		$C_{3v}$	4.799	3.034	0.406	0.593	-0.154	-0.081	0.073
11		$D_{3h}$	4.845	3.074	0.398	-0.162	-0.157	-0.080	0.077
12		$C_1$	4.616	3.029	0.405	-0.170	-0.150	-0.090	0.060
13		$C_s$	4.982	3.061	0.424	0.089	-0.148	-0.092	0.056
14		$C_s$	5.010	3.124	0.434	-0.569	-0.150	-0.093	0.057
15		$D_{3h}$	5.471	3.078	0.481	0.460	-0.142	-0.094	0.045

表 2 基组 lanl2dz 的输出结果

Table 2 Calculation results of the lanl2dz set

$n$	Geometry	$S_{\text{ym}}$	$C_n$	ABL/( $10^{-10}$ m)	$E_b$ /eV	$\Delta^2 E$ /eV	HOMO (a.u.)	LUMO (a.u.)	$E_g$ (a.u.)
2		$D_{\infty h}$	1	3.961	0.006	-0.102	-0.177	-0.054	0.123
3		$D_{3h}$	2	3.450	0.043	-0.395	-0.174	-0.068	0.106
4		$T_d$	3	3.139	0.159	0.434	-0.178	-0.075	0.103
5		$D_{3h}$	3.027	3.313	0.143	-0.077	-0.155	-0.074	0.081
6		$C_{2v}$	3.197	3.300	0.144	-0.136	-0.160	-0.082	0.078
7		$D_{5h}$	4.022	3.279	0.165	-0.199	-0.157	-0.082	0.075
8		$C_{2v}$	3.757	3.240	0.205	-0.480	-0.162	-0.084	0.078
9		$D_{3h}$	4.503	3.131	0.290	0.257	-0.154	-0.099	0.055
10		$C_{3v}$	4.721	3.084	0.332	0.537	-0.150	-0.083	0.067
11		$D_{3h}$	4.740	3.130	0.318	-0.267	-0.154	-0.083	0.071
12		$C_1$	4.498	3.084	0.328	0.007	-0.150	-0.090	0.060
13		$C_s$	4.877	3.112	0.337	0.122	-0.147	-0.093	0.054
14		$C_1$	4.806	3.171	0.335	-0.782	-0.149	-0.093	0.056
15		$D_{3h}$	5.298	3.135	0.386	0.907	-0.141	-0.091	0.050

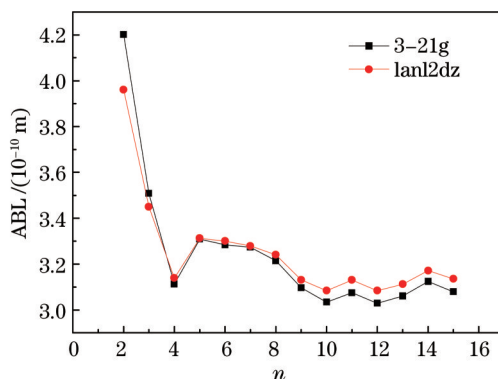


图1 平均键长随团簇尺寸的变化

Fig.1 Average bond length with the size of clusters

从图1来看,两种结果显示出的键长的变化趋势是一致的,都是随着原子序数的增大,键长逐渐变小。平均键长的这种变化正好反映了  $Mg_n (2 \leq n \leq 15)$  团簇的化学键从范德华键到金属键的转变行为。由于块体的键长小于团簇,因此可以断言在团簇表现块体性质前,随着  $n$  的增大,键长会进一步减小。3-21g 计算的  $Mg_2, Mg_3$  要比 lanl2dz 计算的键长稍长一些,而  $Mg_4 \sim Mg_8$  键长基本相同。在  $Mg_9$  以后 lanl2dz 计算的键长更长,这与 lanl2dz 计算键长偏长的论断是相吻合的。

$n$  为 4、10、12、15 时,键长处于极小值,则这些团簇的稳定性优于临近的团簇,结构更紧凑一些。尤其是  $Mg_4$  表现出的差异性,与  $Mg_3$  和  $Mg_5$  相比,  $Mg_4$  的键长下降幅度很大,基本与  $Mg_9$  持平。

配位数是衡量一种构型对称性好坏的一个指标,一般来讲,对称性越好,配位数越大。定义平均配位数为

$$C_n = \frac{1}{n} \sum_i i n_i, \quad (2)$$

式中  $i$  为具有  $n_i$  个最近邻的原子数,  $n$  为总原子个数。由表 1、2 数据绘出图 2。

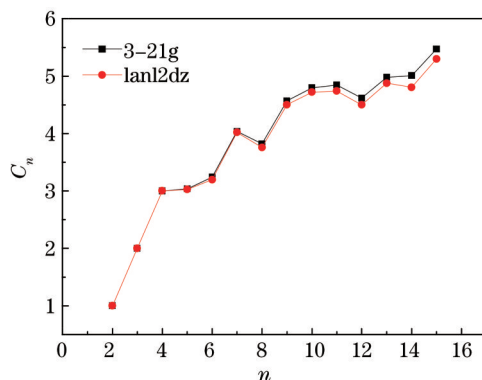


图2 平均配位数随团簇尺寸的变化

Fig.2 Average coordination number with the size of clusters

由图2可以看出,随着原子数目的增大,平均配位数也逐渐增加,因为原子数目增多,一个原子附近的原子数会相应增多,所以总体上平均配位数会越来越大。两种基组计算出的结果十分吻合,在  $2 \leq n \leq 8$  时基本相同,只有在  $n=9$  以后才出现很微小的变化,这与它们计算的基态结构基本相同密切相关。但曲线并不是单调光滑的,  $n$  为 4、7、10、11、13、15 时,可以明显看到曲线是上凸的,也就是说这些团簇比下一个团簇的平均配位数大,对称性是极高的。与平均键长结合来看,键长短且配位数高的自然是较稳定的,键长较长时,为了增大原子间束缚能,只能增加键的个数,也就是提高配位数来作为补偿。

### 3.1.3 能量分析

平均结合能  $E_b$  是描述团簇在能量稳定性方面的最常用的指标,其定义为

$$E_b = E_1 - \frac{E_n}{n}, \quad (3)$$

式中  $E_1$  为单个原子的能量,  $E_n$  为团簇的能量,  $n$  为原子个数。由表 1、2 的数据作出图 3。

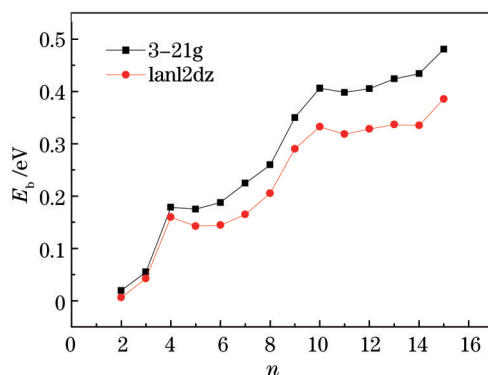


图3 平均结合能随团簇尺寸的变化

Fig.3 Change of binding energy  $E_b$  with the size of clusters

由图3可以看出,随着原子数目的增大,两种结果的 $E_b$ 都是逐渐增加的,但变化率逐渐减小,这是由于团簇内部结合键趋于饱和所导致的。 $n$ 为4、10、15时, $E_b$ 取得极大值,则这些团簇的束缚能高于相邻的团簇,稳定性更好,Kumar<sup>[8]</sup>指出4个和10个的原子团簇是 $Mg_n(n<13)$ 的幻数团簇,与本文结果相吻合,而从Jellinek<sup>[10,23]</sup>的分析中看到 $Mg_{15}$ 并不是幻数团簇,主要是不满足Jellium模型中的全填充壳层结构。

二阶能量差分 $\Delta^2 E$ 是描述稳定性的另一个重要指标,其定义为

$$\Delta^2 E = E_{n+1} - 2E_n + E_{n-1}, \quad (4)$$

式中 $E_{n+1}$ 为后一团簇的能量, $E_n$ 为当前计算的团簇能量, $E_{n-1}$ 为前一个团簇的能量。根据表1、2绘出图4。图4中两种曲线的大体走势是一致的,结果很相近。 $n$ 为4、7、10、13、15时,3-21g计算的结果显现出极大值点,而对于lanl2dz来说, $n=7$ 处并不是极值点。 $n$ 为4、10、15时突变显得尤为突出, $\Delta^2 E$ 的值越大结构就越稳定,这与 $E_b$ 分析的结果是一一对应的,已经确定的 $Mg_4$ 、 $Mg_{10}$ 是幻数团簇,它们既有饱和的电子结构8和20,又有很高的结构对称性。而 $n$ 为7、15时,虽然不满足电子结构的饱和要求,但它们依然表现出较高的稳定性,这与其高度对称的结构是密不可分的。由此可以看出,不仅满足Jellium模型中的全填充壳层结构较为稳定,结构的对称性也是影响稳定性的重要因素。

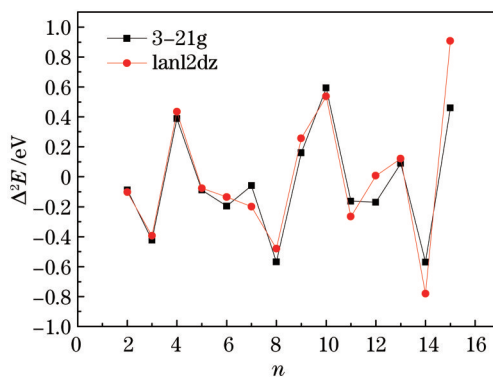


图4  $\Delta^2 E$ 随团簇尺寸的变化

Fig.4 Change of the second difference in energy  $\Delta^2 E$  with the size of clusters

### 3.1.4 能级分析

最高占据轨道能(HOMO)和最低未占据轨道能(LUMO)这两个参数分别反映了团簇的失电子及得电子的能力,HOMO值越大,团簇越容易失去电子,LUMO值越小,团簇越容易得到电子,则其化学性质越活泼。通常用二者差值能隙 $E_g$ 代表分子参与化学反应的能力,能隙 $E_g$ 反映了电子从占据轨道向未占据轨道发生跃迁的能力。根据表1、2作图5、6。

在图5中看到,两种基组计算的结果基本相同,HOMO曲线总体趋势是逐渐升高的,而LUMO的总体趋势是逐渐下降的,表明团簇的化学活性逐渐变强,结合图6中 $E_g$ 的变化趋势也可以说明这一点。3-21g和lanl2dz的计算结果曲线中都存在不寻常之处,HOMO曲线中 $n=5$ 与LUMO曲线中 $n=9$ 都表现出了独特性。

HOMO 中  $2 \leq n \leq 4$  区间属于一个阶层,从  $n=5$  以后又上了一个台阶,从图 6 中也可看出  $Mg_4$  到  $Mg_5$  的落差较大,主要是因为  $Mg_4$  是幻数团簇,相当稳定,且外层电子是 8 个,处于饱和状态,不易失电子,而  $Mg_5$  不满足这些条件,很容易失电子。

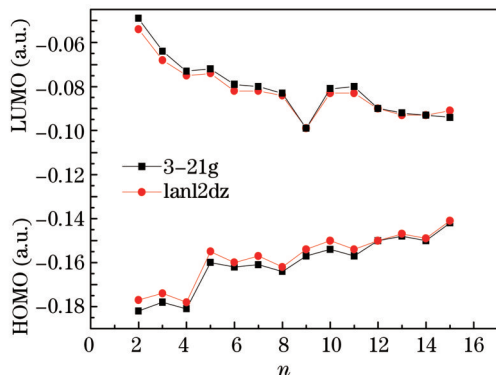


图 5 HOMO-LUMO 随团簇尺寸的变化

Fig.5 Change in HOMO-LUMO energy with the size of clusters

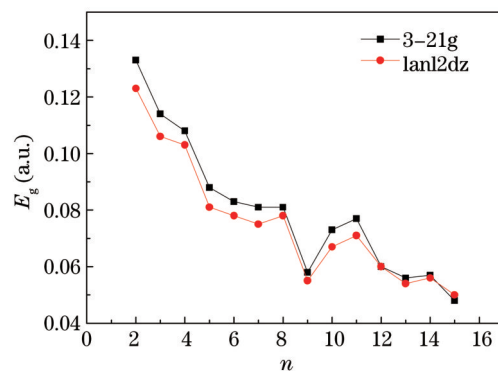


图 6 能隙  $E_g$  随团簇尺寸的变化

Fig.6 Change of energy gap  $E_g$  with the size of clusters

在 LUMO 曲线中,  $Mg_9$  的值最低,得电子能力很强,从图 6 也可看出,  $Mg_9$  的化学性很活泼。  $Mg_{10}$  是幻数团簇,结构稳定,外层为 20 电子的全填充壳层,而  $Mg_9$  外层有 18 个电子,有强烈的形成全填充壳层的趋势,得电子能力显得很突出,所以其 LUMO 值极低。

### 3.2 频率及光谱分析

团簇的光谱计算研究对团簇的制备检验具有重要意义,例如,为了确定实验制备的氧化镁纳米管团簇的结构<sup>[24]</sup>,可以将样品的红外、拉曼光谱同建模计算的结果相比较。由红外光谱比较结果可以大致确定几种构型,然后再通过拉曼光谱的对比分析,就可精确地判断出样品的构型。

因此,对  $Mg_n(n \leq 15)$  团簇计算了全部振动频率,鉴于振动数量众多,大致列出了各团簇的振动模式,用于判断其活性。之前的结果表明 3-21g 与 lanl2dz 计算的结果基本一致,所以只给出 lanl2dz 的结果进行分析。表 3 列出了这些团簇的详细振动模式。

表 3 各团簇的振动模式

Table 3 Vibration modes of clusters

$n$	Point group	Vibration modes
2	$D_{\infty h}$	$\Sigma_g^+$
3	$D_{3h}$	$A_1' E'$
4	$T_d$	$E T_2 A_1$
5	$D_{3h}$	$A_2'' E' E'' A_1'$
6	$C_{2v}$	$A_1 A_2 B_1 B_2$
7	$D_{5h}$	$E_1' E_2' E_1'' E_2'' A_2' A_1'$
8	$C_{2v}$	$A_1 A_2 B_1 B_2$
9	$D_{3h}$	$E' E'' A' A''$
10	$C_{3v}$	$A$
11	$D_{3h}$	$E' E'' A' A''$
12	$C_1$	$A$
13	$C_s$	$A' A''$
14	$C_1$	$A$
15	$D_{3h}$	$E' E'' A_1' A_2' A_2'' A_1''$

由图 7 中的各个横坐标可以看出振动频率的数值都为正值,这表明各结构都是势能面上的稳定点<sup>[25]</sup>。对称性  $D_{\infty h}$  具有  $\Sigma_g^+$ , 无红外活性而具有拉曼活性。对称性  $D_{3h}$  具有  $E', E'', A_1', A_2', A_2'', A_1'', A', A''$ , 其中  $E'$  既有红外活性又有拉曼活性,  $A', A_1', E''$  无红外活性而有拉曼活性,  $A_2'' A''$  具有红外活性无拉曼活性,

$A_1^-$ 、 $A_2^-$  既无红外活性又无拉曼活性。对称性  $T_d$  具有  $E$ 、 $T_2$ 、 $A_1$ 、 $T_2$  既有红外活性又有拉曼活性,  $E$ 、 $A_1$  无红外活性而有拉曼活性。对称性为  $C_{2v}$  的  $A_1$ 、 $B_1$ 、 $B_2$  都具有红外、拉曼活性,  $A_2$  无红外活性有拉曼活性。对称性为  $C_{3v}$  的  $A$  具有红外、拉曼活性。对称性为  $C_i$  的  $A$  具有红外、拉曼活性。对称性为  $C_s$  的  $A''A'$  具有红外、拉曼活性。对称性  $D_{3h}$  具有  $E_1'$ 、 $E_2'$ 、 $E_1''$ 、 $E_2''$ 、 $A_2'$ 、 $A_1'$ , 其中  $E_1'$ 、 $A_2'$  有红外活性无拉曼活性,  $E_1''$ 、 $E_2''$ 、 $A_1'$  无红外活性有拉曼活性,  $E_2'$  既无红外活性又无拉曼活性。同时给出了团簇基态结构的红外和拉曼光谱图(图7)。

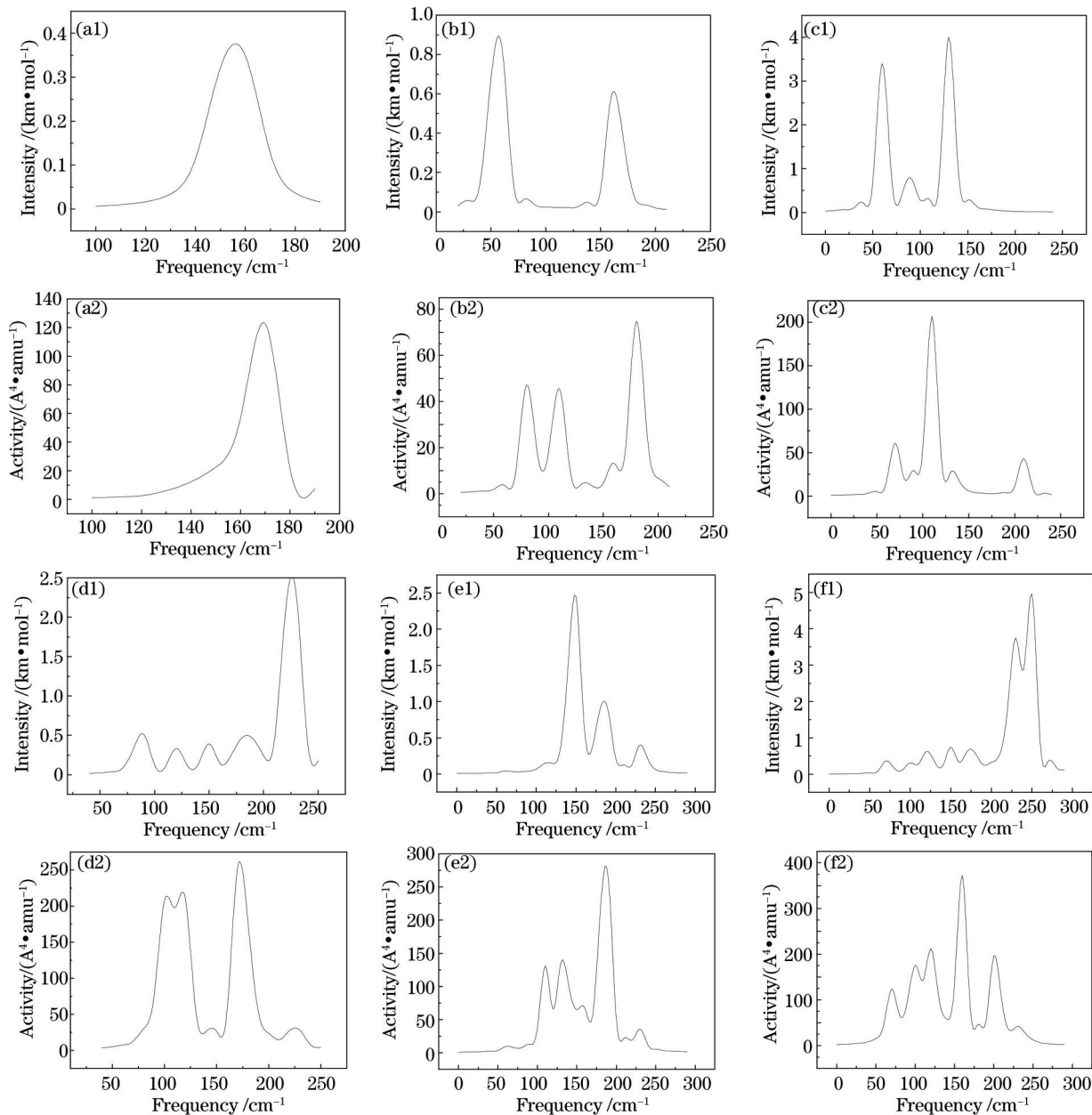


图7 团簇的红外及拉曼光谱。Mg<sub>4</sub>、Mg<sub>5</sub>、Mg<sub>7</sub>、Mg<sub>9</sub>、Mg<sub>10</sub>、Mg<sub>15</sub>的(a1)~(f1)红外光谱和(a2)~(f2)拉曼光谱

Fig.7 Infrared and Raman spectra of clusters. (a1)~(f1) Infrared spectra and (a2)~(f2) Raman spectra of Mg<sub>4</sub>, Mg<sub>5</sub>, Mg<sub>7</sub>, Mg<sub>9</sub>, Mg<sub>10</sub> and Mg<sub>15</sub>

从图7中可以看出,除了  $Mg_2$  以外,其余都有红外和拉曼吸收峰,进一步验证了有无红外、拉曼活性。随着原子数目的增多,团簇的红外、拉曼吸收峰也逐渐增多,且其平均强度、活性都有所升高。红外的谱图上最强峰、次强峰强度基本不会相差特别大,而拉曼谱图中,最强峰会远远超过临近的一些峰值。可以理解为,对于  $Mg_n$  来说,拉曼光谱上产生吸收峰值对频率的要求更加苛刻,只有在很小的频率范围内才能显现出来,甚至是只在一个频率点上。

由前述分析可知,  $Mg_4$ 、 $Mg_{10}$ 、 $Mg_{15}$  都是很稳定的结构,而  $Mg_5$ 、 $Mg_7$ 、 $Mg_9$  具有很好的对称性。对于  $Mg_4$ , 其红



外,拉曼都只有一个峰,红外谱峰对应的频率为  $155.3\text{ cm}^{-1}$ ,为伸缩振动;拉曼谱峰对应的频率为  $167.6\text{ cm}^{-1}$ ,为呼吸振动,振动模式有较强的对称性。 $\text{Mg}_5$ 红外谱有两个峰,强峰出现在  $55.5\text{ cm}^{-1}$ 处,为拉伸振动,次峰出现在  $163.9\text{ cm}^{-1}$ ,为伸缩振动;拉曼谱峰较多,在各频段内都有分布,最强峰出现在  $182.1\text{ cm}^{-1}$ 处,为呼吸振动。 $\text{Mg}_7$ 是一种全闭合结构,红外谱中有两个主要谱峰,最强峰出现在  $131\text{ cm}^{-1}$ ,为反对称伸缩振动;拉曼谱峰不多,最强峰出现在  $110.1\text{ cm}^{-1}$ 处,峰很高,活性很强,为呼吸振动,对称性好。从  $\text{Mg}_9$ 开始,红外谱峰趋于高频段,最强峰出现在  $225.2\text{ cm}^{-1}$ 处,为伸缩振动;拉曼谱峰在  $100\text{ cm}^{-1}$ 左右都具有相当高的活性,最强峰出现在  $174.1\text{ cm}^{-1}$ 处,为呼吸振动。观察  $\text{Mg}_{10}$ 的光谱发现,拉曼谱峰在整个频率段都有分布,而红外谱峰分布在高频段。红外光谱的最强峰出现在频率  $150.9\text{ cm}^{-1}$ 处,振动模式为拉伸振动,次强峰出现在  $150.8\text{ cm}^{-1}$ 处;拉曼光谱在频率为  $186.1\text{ cm}^{-1}$ 处取得极值,为呼吸振动,对称性很高。

$\text{Mg}_{15}$ 是一个具有很高对称性的团簇,与  $\text{Mg}_{10}$ 情况相同,红外谱峰基本分布在高频段,拉曼谱峰在整个频率段都有分布,红外谱图最强峰出现在  $246.8\text{ cm}^{-1}$ 处,为反对称伸缩振动,次强峰出现在  $227.2\text{ cm}^{-1}$ 处;拉曼光谱的最强峰在  $157.9\text{ cm}^{-1}$ 处取得,振动模式为呼吸振动。由上述分析可得,当振动为呼吸振动这种高对称性的模式时,拉曼活性很强,谱图中会出现峰值。

## 4 结 论

利用密度泛函理论的杂化泛函方法 B3LYP 对  $\text{Mg}_n$  ( $2 \leq n \leq 15$ ) 团簇分别采用 3-21g 和 lanl2dz 基组进行了基态结构、频率及光谱的模拟计算。研究结果表明:

1) 两种基组的计算结果基本吻合。主要体现在键长、配位数、结合能、能隙上,这是由于两种基组优化出的基本构型是一样的,即对于  $\text{Mg}_n$  团簇而言,采用全电子基组和价电子基组进行小尺寸团簇的计算时,有效电子的数量多少并没有对计算产生较大影响,但能量二阶差分出现了差异,主要原因是 lanl2dz 为赝势基组,能量计算更加准确,在二阶差分时相当于将 3-21g 计算的能量差异放大化;

2)  $\text{Mg}_n$  在小尺寸的对称性很好,从  $\text{Mg}_4$  开始基态结构即由二维转为三维,  $\text{Mg}_9 \sim \text{Mg}_{15}$  几何结构中有公共部分,即三棱镜结构;

3)  $\text{Mg}_4$ 、 $\text{Mg}_{10}$ 、 $\text{Mg}_{15}$  为稳定结构,其中 4、10 是镁团簇的幻数,  $\text{Mg}_{15}$  有较高对称性;

4) 红外谱峰在  $\text{Mg}_8$  及以后主要分布在高频段,拉曼谱峰则分布在整个频段,随着团簇尺寸增大,两种谱峰也逐渐增多。 $\text{Mg}_4$ 、 $\text{Mg}_{10}$ 、 $\text{Mg}_{15}$  相比较,  $\text{Mg}_{15}$  的两种谱峰最强,且拉曼谱峰最多,  $\text{Mg}_{10}$  的红外谱峰最多,  $\text{Mg}_4$  的峰值小且只有单峰。

## 参 考 文 献

- 1 Zhao Gaofeng. The Structures and Optical Properties Investigation of Small Size Clusters on First-Principles [D]. Beijing: Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, 2006. 2-3.  
赵高峰. 小团簇结构及其光学性质的第一性原理研究[D]. 北京: 中国科学院固体物理研究所, 2006. 2-3.
- 2 L X Zhao, T T Cao, X J Feng, *et al.*. A theoretical study of neutral and anionic  $\text{Au}_5\text{Al}$  clusters [J]. J Mol Struct Theochem, 2009, 895: 92-95.
- 3 P Karamanis, C Pouchan, G Maroulis. Structure, stability, dipole polarizability and differential polarizability in small gallium arsenide clusters from all-electron *ab initio* and density-functional-theory calculations [J]. Phys Rev A, 2008, 77(1): 013201.
- 4 T Sajamoto, H Tachikawa, K Azumi. DFT study of 2-butyne-1,4-diol adsorption on Ni (111) or Ni (100) clusters [J]. Appl Surf Sci, 2012, 258(18): 6785-6792.
- 5 Yang Jian, Wang Niyang, Zhu Dongjiu, *et al.*. Density functional calculation of the geometric and magnetic properties of  $\text{MPb}_{10}$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Pd}$ ) clusters [J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58(5): 3112-3117.  
杨 剑, 王倪颖, 朱冬玖, 等.  $\text{MPb}_{10}$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Pd}$ ) 几何结构和磁性的密度泛函计算研究[J]. 物理学报, 2009, 58(5): 3112-3117.
- 6 A Pramann, K Koyasu, A Nakalima, *et al.*. Anion photoelectron spectroscopy of vanadium-doped cobalt clusters [J]. J Phys Chem A, 2002, 106(11): 2483-2488.
- 7 A Lyalin, I A Solov'yov, A V Solov'yov, *et al.*. Evolution of the electronic and ionic structure of Mg clusters with increase in cluster size [J]. Phys Rev A, 2003, 67: 063203.

- 8 V Kumar, R Car. Structure, growth and bonding nature of magnesium clusters [J]. Phys Rev B, 1991, 44(15): 8243–8255.
- 9 S Janecek, E Krotscheck, M Liebrecht, *et al.*. Structure of  $Mg_n$  and  $Mg_n^+$  clusters up to  $n=30$  [J]. Eur Phys J D, 2011, 63(3): 377–390.
- 10 J Jellinek, P H Acioli. Magnesium clusters: Structural and electronic properties and size-induced nonmetal-to-metal transition [J]. J Phys Chem A, 2002, 106(45): 10919–10925.
- 11 J F Pelletier, J Huot, M Sutton, *et al.*. Hydrogen desorption mechanism in  $MgH_2$ -Nb nanocomposites [J]. Phys Rev B, 2001, 63: 052103.
- 12 F von Zeppelin, H Reule, M Hirscher. Hydrogen desorption kinetics of nanostructured  $MgH_2$  composite materials [J]. J Alloys Compounds, 2002, 330–332: 723–726.
- 13 Zhou Dianwu, Peng Ping, Liu Jinshui. First-principles calculation of dehydrogenating properties of  $MgH_2$ -Ti systems [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(9): 1403–1410.  
周惦武, 彭平, 刘金水.  $MgH_2$ -Ti体系解氢能力的第一原理计算[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(9): 1403–1410.
- 14 P Vermeulen, R A H Niessen, P H L Notten, *et al.*. Effect of the deposition technique on the metallurgy and hydrogen storage characteristics of metastable  $Mg,Ti_{1-x}$  thin films [J]. Electrochem Solid State Lett, 2006, 9(11): A520–A523.
- 15 Yan Wanjun, Zhou Shiyun, Xie Quan, *et al.*. Effect of Al doping concentration on electronic and optical properties of  $CrSi_2$  [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(5): 0516003.  
闫万珺, 周士芸, 谢泉, 等. Al掺杂浓度对 $CrSi_2$ 电子结构及光学性质的影响[J]. 光学学报, 2012, 32(5): 0516003.
- 16 Mao Xiaoli, Ge Yixian, Ma Tao, *et al.*. First-principle of the electronic structure and optical property of  $LaBr_3$  under high pressure [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(2): 0216002.  
冒晓莉, 葛益娴, 马涛, 等. 高压下 $LaBr_3$ 电子结构与光学性质的第一性原理[J]. 光学学报, 2013, 33(2): 0216002.
- 17 R G Parr, W Yang. Density Functional Theory of Atoms and Molecules [M]. New York: Oxford University Press, 1989. 28–102.
- 18 J K Labanowski, J W Andzelm. Density Functional Methods in Chemistry [M]. New York: Springer, 1991. 17–68.
- 19 J Andzelm, E Wimmer. Density functional Gaussian-type-orbital approach to molecular geometries, vibrations, and reaction energies [J]. J Chem Phys, 1992, 96(2): 1280–1303.
- 20 K P Huber, G Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1979. 32–38.
- 21 Fu Qingshan, Sheng Yong, Tu Mingjing. Geometrical and electronic properties of  $Mg_n$  ( $n=2\sim7$ ) clusters [J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 2006, 43(5): 1056–1060.  
附青山, 盛勇, 涂铭旌.  $Mg_n$  ( $n=2\sim7$ )团簇的几何结构研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2006, 43(5): 1056–1060.
- 22 Duan Yingni. Calculating the Ground State Structure and Properties of  $Mg_n$  and  $FeCo_n$  Clusters on First Principles [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2009. 16–19.  
段颖妮.  $Mg_n$ 团簇和 $FeCo_n$ 团簇结构和性质的第一性原理计算 [D]. 西安: 陕西师范大学, 2009. 16–19.
- 23 P H Acioli, J Jellinek. Theoretical determination of electron binding energy spectra of anionic magnesium clusters [J]. Eur Phys J D, 2003, 24(1): 27–32.
- 24 Chen Liang. The Structure and Properties of  $MgO$  Nanotube Clusters [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2008. 21–64.  
陈亮. 氧化镁纳米管团簇的结构与性质[D]. 兰州: 兰州大学, 2008. 21–64.
- 25 Ma Deming, Shi Wei, Li Enling, *et al.*. Structure and photoelectron energy spectrum of  $Ga_2As_n$  ion clusters [J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(4): 1032–1037.  
马德明, 施卫, 李恩玲, 等.  $Ga_2As_n$ 离子团簇结构与其光电子能谱研究[J]. 光学学报, 2009, 29(4): 1032–1037.

栏目编辑: 吴秀娟