

$Y_n(n = 2 \sim 10)$ 团簇的稳定结构及其光谱性能

陈飞龙 翟中远 陈贵芳 盛 勇

四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065

摘要 运用杂化密度泛函方法(DFT)B3LYP,在LANL2DZ赝势基组水平上对 $Y_n(n=2\sim 10)$ 团簇的多种可能初始构型进行了结构优化和频率及光谱分析,根据能量最低原则确认了 $Y_n(n=2\sim 10)$ 团簇没有虚频的基态结构,且计算得到的结构比以往理论计算得到的结构能量更低, Y_2 振动频率 $\omega_1=188.9\text{ cm}^{-1}$ 比以往计算值更接近实验值 184.4 cm^{-1} ,在此基础上研究了团簇的稳定性和极化率,并分析了 $Y_n(n=2\sim 10)$ 团簇的光谱性能。结果表明, Y_7 为所研究团簇结构转折点,团簇的电子稳定性随着原子数增加而逐渐减弱。振动光谱分析表明, $Y_n(n=2\sim 10)$ 团簇中具有较高对称性的 C_{2v} 和 C_s 点群具有更多的振动模式,而稳定性较强的 Y_7 和 Y_9 在所研究频段内分别有较好的红外和拉曼活性,有明显的共振现象。

关键词 材料; 光谱学; $Y_n(n=2\sim 10)$ 团簇; 密度泛函理论; 结构与稳定性; 振动模式

中图分类号 O641

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0816001

Stable Structure and Spectral Properties of $Y_n(n=2\sim 10)$ Clusters

Chen Feilong Zhai Zhongyuan Chen Guifang Sheng Yong

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

Abstract The possible geometric structures of $Y_n(n=2\sim 10)$ clusters are executed with structural optimization and frequency analysis by using the density-functional theory (DFT) B3LYP at the LANL2DZ level. According to the lowest energy principle, the most stable structures without imaginary frequency for $Y_n(n=2\sim 10)$ clusters are confirmed. The vibration frequency $\omega_1=188.9\text{ cm}^{-1}$ of Y_2 , which is closer to 184.4 cm^{-1} of experimental data than the earlier calculated results. Based on this, the stability, polarizabilities of $Y_n(n=2\sim 10)$ clusters are investigated, and the spectral properties of clusters are introduced. The results indicate that the structure of Y_7 is a turning point among the structures of $Y_n(n=2\sim 10)$ clusters. The electronic stability becomes weak with increasing the number of atoms. The vibrational spectra show that the C_s and C_{2v} group have lots of vibration modes, the Y_7 and Y_9 exhibit better infrared and Raman activity in the respective band and an obvious resonance phenomenon is found.

Key words materials; spectroscopy; $Y_n(n=2\sim 10)$ clusters; density-functional theory; structure and stability; vibration mode

OCIS codes 160.2100; 160.4670; 300.6340; 300.6450

1 引言

过渡金属原子未填满的d壳层使其具有许多特殊性质^[1],而过渡金属纯钇团簇及钇掺杂团簇,因钇原子电子自旋多重性导致电子状态较多,以及其s, p, d轨道的电子参与较复杂成键而被人们广泛关注^[2-7]。Stepanov等^[8]采用脉冲激光烧蚀法(PLA)在氩气保护气氛下制备了平均尺寸为25~30 nm的钇团簇。Fang等^[9]利用高能氩离子溅射得到了钇二聚体试样,报道了钇二聚体的拉曼共振光谱。Dai等^[10]使用完全活性空间自洽场(CASSCF)方法研究了 $Y_n(n=2\sim 4)$ 团簇的基态平衡结构及电子结构。毛华平等^[12]采用密度泛函理论(DFT)优化得到了 $Y_n(n=2\sim 8)$ 小团簇的基态平衡结构。Yuan等^[11]利用DFT方法研究了 $Y_n(n=2\sim 17)$ 团簇的束缚能、基态结构、电子结构和磁性,其研究表明在原子数等于7的时候,团簇发生了铁磁到反铁磁的磁序转变。Li等^[12]

收稿日期: 2015-03-02; 收到修改稿日期: 2015-04-17

基金项目: 四川省教育厅科研计划(2014JY0072)

作者简介: 陈飞龙(1988—),男,硕士研究生,主要从事材料结构与性能方面的研究。E-mail: cflsun2012@outlook.com

导师简介: 盛 勇(1960—),男,博士,副教授,主要从事材料结构与性能等方面的研究。

E-mail: shengyong69@163.com(通信联系人)

利用有限元方法分析了 $Y_n (n \leq 15)$ 团簇的基态结构, 并且计算了团簇静态偶极子极化率和电子结构, 能量分析表明钇团簇在原子数为 4、7、11 和 13 的时候更加稳定。最近, Liu 等^[13]利用 DFT 方法系统地研究了 Sc_n 和 Y_n 二维材料, 光学性能分析表明这些材料在红外、可见、紫外光范围内都有较高的吸收系数。综上所述, 目前文献上已经有很多关于钇团簇的研究报道, 可是还没有研究者用 DFT 方法对钇团簇的结构、稳定性以及光谱性能进行系统的研究。团簇光谱性能可以决定其在实验上的可观测性, 且 DFT 方法已广泛应用于研究团簇的几何结构, 电子性质和光谱性能^[14-23]。因此, 本文基于对钇团簇已有的研究基础, 利用 DFT 方法研究得到钇团簇能量更低的结构和它们的光谱性能, 为钇团簇的实验研究提供有益的理论依据。

2 计算方法

本文采用 Gaussian03W 程序包来实现 DFT 计算过程, 在研究的过程中运用了密度泛函理论中的 B3LYP 方法和 LANL2DZ 基组对 $Y_n (n=2 \sim 10)$ 团簇进行了模拟计算, 得出了能量、键长、结合能、能量二阶差分等结果。为了使计算更加可靠, 将 Y_2 的参数与已有的实验值和理论值进行了比较, Fang 等^[9]对 Y_2 的拉曼共振光谱实验研究表明其振动频率 $\omega_e = 184.4 \text{ cm}^{-1}$, 文献[24]报道了 Y_2 的结合能实验数据为 $1.62 \pm 0.22 \text{ eV}$, Walch 等^[25]用组态相互作用方法得到 Y_2 的键长为 0.303 nm , 振动频率 $\omega_e = 171.0 \text{ cm}^{-1}$, 结合能为 2.44 eV , 而使用 B3LYP 方法中的 LANL2DZ 基组计算得到的 Y_2 键长为 0.2932 nm 振动频率 $\omega_e = 188.9 \text{ cm}^{-1}$, 结合能为 1.135 eV , 结合能与实验值相比有较为明显的低估, 其原因是 DFT 中对交换势的近似处理使体系总能偏大, 因此团簇结合能出现明显的低估。除此之外, 得到 Y_2 的其他参数与已有的实验和理论值差别较小, 说明使用 B3LYP 方法和 LANL2DZ 基组研究 $Y_n (n=2 \sim 10)$ 团簇是合适的。计算分两步进行, 在充分考虑团簇的各种初始几何构型和多种自旋多重度的情况下, 首先找到 $Y_n (n=2 \sim 10)$ 团簇的基态几何结构, 在此结构基础上对团簇进行振动频率和光谱计算。

3 结果与分析

3.1 团簇几何结构分析

对于 $Y_n (n=2 \sim 10)$ 团簇, 在充分考虑团簇的各种初始几何构型和多种自旋多重度的情况下得到的异构体较多, 图 1 仅列出了优化得到的没有虚频的基态结构。

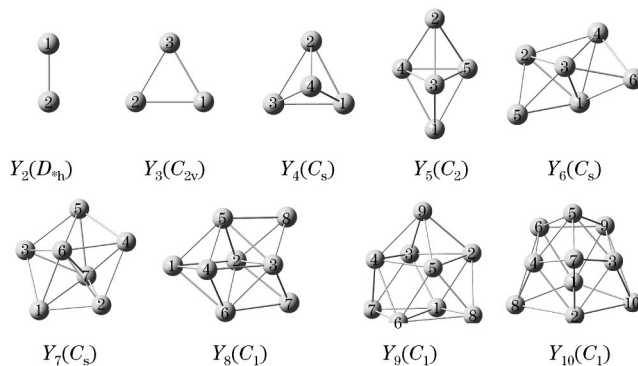


图 1 $Y_n (n=2 \sim 10)$ 团簇的几何结构

Fig.1 Geometries of $Y_n (n=2 \sim 10)$ clusters

如图 1 所示, Y_2 的基态为具有 $D_{\infty h}$ 对称性的线性结构。 Y_3 的基态结构具有 C_{2v} 对称性, 这可能是由于 Jahn-Teller 畸变效应^[26]所导致, 而 Y_3 的 C_{2v} 对称性也与实验上^[27]的电子自旋谐振谱表明其三个原子中有两个原子性质相同, 而另一个原子不同相吻合。计算得到的 Y_3 所有结构中, D_{3h} 的异构体要比基态高 0.04076 eV/atom 的能量。从 Y_4 开始, 体系呈现出立体结构, Y_4 是一个四面体, 属于 C_s 点群, 与李等^[28]采用 BP86 方程结合 CEP2121G 基组计算的 Y_4 属于 T_d 点群不同, 而计算结果中的 T_d 异构体要比基态高 0.08923 eV/atom 的能量。 Y_5 是属于 C_2 点群的三角双锥, C_{2v} 的异构体要比基态高 0.07879 eV/atom 的能量。 Y_6 基态结构属于 C_s 点群, 自旋五重态的 D_{4h} 结构比基态高 0.05500 eV/atom 的能量。 Y_7 为属于 C_s 点群的五角双锥, 平均键长为 0.3313 nm 。可以看出, 在原子数目从 3 增加到 7 的过程中, 团簇的变化均可看作在相应的三角面上戴一个原子所得, 于是猜想 Y_8 也是在 Y_7 的某个三

角面上戴一个原子所得,最后根据能量最低原则确定了 Y_8 基态为四角双锥在上下相邻两个三角面上各戴一个帽所得,属于 C_1 点群,并不是在 Y_7 的基态结构上演变而来,因此可以认为 Y_7 为团簇结构的一个转折点。 Y_9 为三棱柱在三个四角面上各戴一个帽所得,结构点群为 C_1 。 Y_{10} 为 Y_8 的三角面上再戴两个帽所得,结构点群为 C_1, C_2 的异构体要比基态高0.002327 eV/atom的能量。

3.2 团簇的稳定性分析

在计算得到的所有团簇中,对称性较高的异构体均比团簇基态能量高,说明团簇对称性降低后,能量更低了,而按照团簇能量更低,团簇的稳定性就更高的原则来说,团簇基态更有可能是对称性较低而能量最低的状态。除此之外,计算得到的 Y_5, Y_6 和 Y_7 与毛华平等^[29]计算得到的对称性结构有所不同,计算得到的团簇能量更低,也就是说团簇更加稳定。

为了进一步研究 $Y_n(n=2\sim 10)$ 团簇的稳定性,计算了团簇的平均配位数(CN)、电子态(E_s)、平均键长(R)、平均结合能(E_b)、能量二阶差分(Δ_2E)和最高占据轨道(HOMO)能量与最低未占轨道(LUMO)能量之间的能隙 E_{gap} ,表1给出了相关参数计算结果。

表 1 $Y_n(n=2\sim 10)$ 团簇的平均配位数、电子态、平均键长、结合能、能量二阶方差和能隙的计算结果($1\text{\AA}=0.1\text{ nm}$)

Table 1 Calculated results of the CN, E_s , R , E_b , Δ_2E and E_{gap} of the $Y_n(n=2\sim 10)$ Clusters ($1\text{\AA}=0.1\text{ nm}$)

N	CN	E_s	$R/\text{\AA}$	E_b/eV	Δ_2E/eV	E_{gap}/eV
2	1.000	$^5\sum_u^+$	2.932	0.5674	-0.9770	2.134
3	1.995	2A_1	3.171	1.082	-0.3326	1.888
4	2.985	$^3A''$	3.254	1.423	0.1717	1.690
5	3.590	4B	3.291	1.593	-0.01903	1.298
6	4.123	$^3A'$	3.308	1.709	-0.4678	1.298
7	4.590	$^2A''$	3.313	1.859	0.7550	1.045
8	4.855	1A	3.329	1.877	-0.4980	1.125
9	5.027	4A	3.341	1.947	0.3910	1.209
10	5.162	1A	3.380	1.963	-0.3411	0.9793

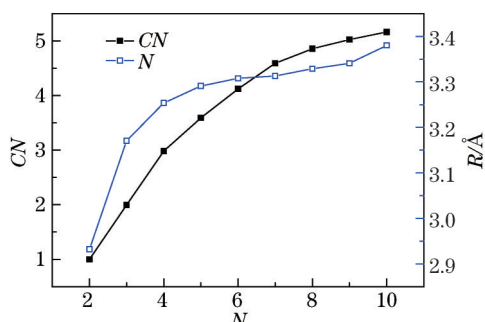


图 2 平均配位数、平均键长两者与原子数目的关系($1\text{\AA}=0.1\text{ nm}$)

Fig.2 CN and R vary with the N ($1\text{\AA}=0.1\text{ nm}$)

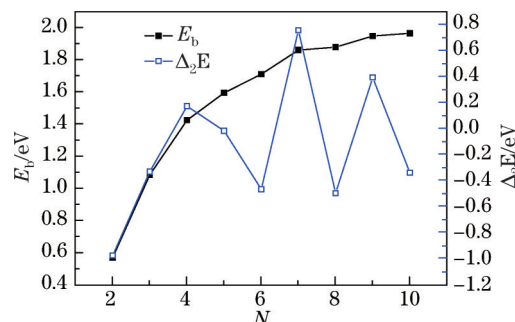


图 3 平均结合能、能量二阶方差两者与原子数目的关系

Fig.3 E_b and Δ_2E vary with the N

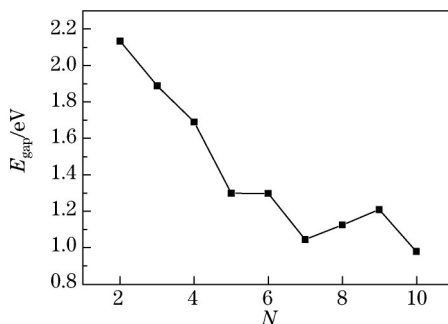


图 4 能隙与原子数目的关系

Fig.4 E_{gap} versus N

为了便于讨论,在图2到图4中给出了 $CN, E_s, R, E_b, \Delta_2 E$ 和 E_{gap} 随团簇原子数目 N 的变化趋势。从图2可以看出,随着原子数目的增加, Y_2 到 Y_{10} 基态结构平均键长呈现逐渐增加的趋势。平均配位数也呈现了增加趋势,这种增长趋势与图1团簇的几何结构由平面变为立体在本质上是一致的。一般来讲,过渡金属小团簇更加倾向于形成最大配位数结构来使结构更加稳定,对于 Y_n 团簇来说,它更有可能形成密排的高配位结构的原因可能是原子中少于一半的 d 电子层被填满,并且配位数的升高有助于降低团簇的能量^[11]。 $\Delta_2 E$ 能够很好的体现团簇基态结构的稳定性,其计算公式定义为^[11]

$$\Delta_2 E(N) = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N), \quad (1)$$

式中 E 为括号内对应原子数目团簇的总能量。其值越大说明对应团簇稳定性大于其他团簇^[30]。从图3中可以看出, $Y_n (n=2\sim 10)$ 团簇的 E_b 随着原子数单调增加,在 $N=7$ 和 $N=9$ 有轻微的突起,而 $\Delta_2 E$ 在 $N=7$ 和 $N=9$ 的时候也明显高于相邻团簇,说明 Y_7 和 Y_9 团簇较之其他团簇更加稳定。 E_{gap} 反映了电子从占据轨道向未占据轨道发生跃迁的难易程度,能够反映团簇的电子稳定性,从图4中可以看出随着团簇尺寸增大 E_{gap} 呈现出整体的减小趋势,可以说明团簇随着原子数增加,电子从占据轨道向未占据轨道发生跃迁变得越来越容易,团簇越容易被激发。

3.3 团簇的极化率

团簇的极化率可用于表征体系对外电场的响应,它是描述光与物质的非线性相互作用的基本参数,是振动光谱的重要决定因素,能够反映出分子间相互作用的强度(如分子间的色散力、取向作用力和长程诱导力等)及碰撞过程中的散射截面。根据定义^[15]

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3, \quad (2)$$

$$\Delta\alpha = \left\{ [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{xz}^2)]/2 \right\}^{1/2}, \quad (3)$$

计算了 $Y_n (n=2\sim 10)$ 团簇极化率张量的平均值 $\langle \alpha \rangle$, 每个原子的平均极化率 $\langle \alpha \rangle/N$ 以及极化率的各向异性不变量 $\Delta\alpha$, 具体数据见表2。

表2 $Y_n (n=2\sim 10)$ 团簇的极化率
Table 2 Polarizabilities of the $Y_n (n=2\sim 10)$ clusters

Cluster	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	α	$\langle \alpha \rangle/N$	$\Delta\alpha$
Y_2	240.4	0.000	240.4	0.000	0.000	369.2	283.3	141.7	128.8
Y_3	276.5	0.000	393.7	0.000	0.000	389.7	353.3	117.8	115.2
Y_4	431.9	-5.969	444.8	-1.441	-6.761	432.3	436.3	109.1	20.29
Y_5	643.7	-0.026	477.0	0.000	0.000	469.7	530.1	106.0	170.5
Y_6	704.3	-98.28	644.6	-0.812	-1.096	489.3	612.7	102.1	256.8
Y_7	540.2	0.009	766.9	0.005	1.467	752.2	686.4	98.06	219.7
Y_8	895.5	-0.003	742.4	-3.809	0.001	655.1	764.3	95.54	210.9
Y_9	927.3	-7.096	909.7	1.471	-4.813	724.2	853.8	94.86	195.5
Y_{10}	936.4	-0.321	924.5	-0.246	4.954	933.6	931.5	93.15	13.76

从表中可以看出,体系极化率张量主要分布在 xx, yy, zz 方向,极化率在 xy, xz, yz 方向分量较小,很多时候其值都等于0。在 xx 方向, Y_{10} 的极化率分量为最大值936.4,而在 xy 方向, Y_7 的极化率为最大值0.009;在 yy 方向, Y_{10} 极化率分量为最大值924.5;而在 xz 方向,极化率分量最大值为 Y_9 的1.471;在 yz 方向,极化率分量最大值为 Y_{10} 的4.954;在 zz 方向, Y_{10} 的极化率分量为最大值933.6。可以看出 $\langle \alpha \rangle$ 随着团簇尺寸的增大而增大,说明 $Y_n (n=2\sim 10)$ 团簇随着原子数目增加,团簇中原子核和电子云分布对外场的变化更加敏感。而极化率的各向异性不变量 $\Delta\alpha$ 则随着团簇尺寸增大而出现了较为明显的震荡。其中 Y_6 的 $\Delta\alpha$ 为最大值256.8,说明该团簇对外场的各向异性响应最强, Y_{10} 的 $\Delta\alpha$ 为最小值13.76,说明该团簇对外场的各向异性响应最弱,极化率在各方向的分量变化不大。

3.4 团簇的红外及拉曼光谱分析

为了深入研究 $Y_n (n=2\sim 10)$ 团簇的基态平衡结构,计算了团簇的振动频率并给出了红外及拉曼光谱数据,

红外光谱是分子内振动能级跃迁的产物,而拉曼光谱则是由分子振动引起的极化率改变导致的。表3列出了团簇基态结构的所属点群和振动频率,在小括号内注明了各频率点对应的振动模式,无法判断的以问号标注,大括号内左起分别为对应频点的红外强度和拉曼活性,单位分别是 $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $\text{A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$ 。频率是判断基态结构点的本质,可以看出,所有的振动频率的波值都为正,表明各结构均没有虚频,均为势能面上的稳定点,而不会是过渡态或高阶鞍点。红外活性或者拉曼活性可以决定体系在实验上的观测性。因此计算得到的振动频率可以为今后对团簇的光谱实验提供有益的理论依据。

表3 $Y_n(n=2\sim 10)$ 团簇基态结构点群,振动频率,振动模式,红外强度和拉曼活性

Table 3 Point group, frequencies, vibration modes, infrared intensity and Raman activity of $Y_n(n=2\sim 10)$ clusters

<i>N</i>	Point group	Frequencies, vibration modes, infrared intensity and Raman activity
2	D_{nh}	$188.9(\sum_g^+)[0, 71.30]$
3	C_{2v}	128.8(A ₁)[0.1459, 72.08], 129.3(B ₂)[0.1442, 71.69], 187.0(A ₁)[0, 100.5]
4	C_s	76.26(A') [0.4182, 31.47], 76.41(A'') [0.4144, 31.54], 117.5(A') [0.2690, 1.000], 117.7(A'') [0.2705, 9.928], 121.6(A') [4.299, 52.90], 183.1(A') [0.1328, 225.1] 52.45(A) [0.0003, 57.42], 53.91(A) [0.0624, 53.18], 54.36(A) [0.6239, 1.642], 54.56(A) [0.6516, 0.0809],
5	C_2	127.3(A) [0.4429, 8.774], 127.8(A) [0.4478, 8.808], 130.5(A) [0.002, 101.9], 143.9(A) [3.001, 0.0077], 194.3(A) [0.0003, 305.7] 51.44(A') [0.4792, 7.872], 63.33(A'') [0, 1.254], 74.50(A'') [0.6685, 2.182], 88.54(A'') [2.089, 44.97],
6	C_s	92.53(A'') [0.0019, 19.01], 96.01(A') [0.1516, 62.14], 103.6(A'') [0, 15.45], 123.0(A') [0.0697, 16.61], 140.8(A') [0.1033, 23.49], 142.4(A') [0.0925, 98.48], 166.0(A') [0.0814, 1.042], 184.0(A') [0.0437, 143.2] 35.97(A'') [0.1443, 20.84], 60.46(A'') [0, 0.1494], 64.57(A'') [0.0717, 0.0163], 68.53(A'') [2.12, 2.671],
7	C_s	73.35(A'') [3.393, 0.0991], 85.85(A') [1.528, 8.270], 92.86(A') [0.534, 34.28], 109.5(A'') [0.3674, 6.847], 112.0(?) [0, 7.969], 119.1(?) [0, 7.969], 124.9(?) [0.0186, 6.165], 134.0(A') [0.1518, 128.5], 151.8(A'') [2.741, 1.680], 163.6(A') [0, 172.1(A') [0.0115, 284.9] 45.36(A) [0.0011, 0.177], 53.18(A) [0.1051, 6.825], 55.75(A) [0.0034, 14.28], 57.47(A) [0.004, 0.012], 70.38(A) [0.2065, 32.13], 77.25(A) [0.0367, 29.08], 84.09(A) [0.008, 4.071], 94.61(A) [1.063, 3.785], 97.12(A)
8	C_i	[0.201, 8.329], 107.3(A) [0.0016, 0.1882], 110.3(A) [0.3391, 98.69], 115.1(A) [0.0024, 40.32], 118.8(A) [0.0011, 0.0126], 140.6(A) [0.0898, 2.408], 154.1(A) [0.532, 69.07], 166.4(A) [0.2667, 0.0293], 172.9(A) [0.097, 35.70], 176.2(A) [0.1841, 156.1] 32.79(A) [0.232, 25.18], 50.54(A) [0.0305, 10.67], 58.24(A) [0.0855, 4.828], 64.47(A) [0.0557, 10.61], 70.97(A) [0.2804, 12.94], 74.83(A) [0.0118, 4.654], 81.18(A) [0.3215, 14.51], 87.77(A) [0.113, 10.49], 90.31(A)
9	C_i	[0.5912, 35.28], 97.29(A) [0.0626, 61.35], 102.6(A) [0.1971, 69.35], 103.6(A) [0.8479, 23.79], 113.0(A) [0.014, 88.15], 120.7(A) [0.0991, 13.88], 136.0(A) [0.4986, 15.66], 139.5(A) [0.0676, 83.34], 147.6(A) [0.41, 28.88], 152.8(A) [1.465, 45.93], 153.5(A) [0.8211, 134.3], 164.1(A) [0.322, 13.79], 174.5(A) [0.1383, 12.15] 37.45(A) [0.0412, 9.808], 43.66(A) [0.0777, 17.14], 48.67(A) [0.3239, 6.612], 61.96(A) [0.089, 22.99], 64.54(A) [0.0668, 3.674], 73.44(A) [0.1952, 6.052], 75.61(A) [0.0128, 7.128], 80.50(A) [0.2583, 6.475], 81.27(A) [0.2731, 5.491], 85.77(A) [0.4483, 16.82], 97.39 (A) [0.8694, 26.01], 103.2(A) [0.7983, 4.538], 104.2(A) [0.058, 29.82], 108.1(A) [0.3769, 43.03], 114.3(A) [0.2374, 5.306], 121.7(A) [0.0492, 203.7], 127.3(A) [0.661, 76.61], 140.2(A) [0.0168, 2.852], 147.0(A) [0.9493, 28.86], 159.8(A) [0.2565, 63.24], 160.6(A) [0.1158, 4.139], 173.4(A) [0.4357, 12.12], 178.4(A) [2.027, 2.298], 178.8(A) [0.2231, 9.160]
10	C_i	

如表3所示,对称性为 D_{nh} 的基态结构具有 \sum_g^+ 振动模式,其具有拉曼活性而不具有红外活性。对称性为 C_{2v} 的结构具有 A₁ 和 B₂ 两种振动模式,两种对称模式同时具有拉曼和红外活性。对称性为 C_s 的结构具有 A' 和 A'' 两种振动模式,两者都同时具有拉曼活性和红外活性。对称性为 C_2 的基态结构具有振动模式 A, 它表现为既具有红外活性也具有拉曼活性。对称性 C_i 的基态结构具有振动模式 A, 其表现为既具有红外活性也具有拉曼活性。按照团簇振动模式所属的不可约表示来看, $Y_n(n=2\sim 10)$ 团簇中具有较高对称性 $C_{2v}(A_1, B_2)$ 和 $C_s(A'', A')$ 的团簇较之其他团簇(A)具有更多的振动模式。对于振动频率来说, $Y_n(n=2\sim 10)$ 团簇振动频率主要分布在 $0\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 。

从振动光谱值来看, $Y_n (n=2\sim 10)$ 团簇红外光谱强度分布在 $0\sim 5 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 最大值 $4.299 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$ 出现在 Y_4 团簇红外光谱的 121.6 cm^{-1} 处, 振动模式为 1 号和 4 号原子(原子序数见图 1)的摇摆振动。拉曼光谱峰值分布在 $0\sim 310 \text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 最大值出现在 Y_5 团簇的 194.3 cm^{-1} 处, 振动模式为 3、4 和 5 号原子向体心的拉伸振动, 去极化比为 0.0419, 振动模式具有一定的对称性。为了便于分析 $Y_n (n=2\sim 10)$ 团簇的光谱性能, 给出了团簇的红外及拉曼光谱图如图 5 所示[鉴于文章篇幅, 仅给出了团簇中较为稳定的 $Y_7(C_2)$ 和 $Y_9(C_1)$ 的谱图]。

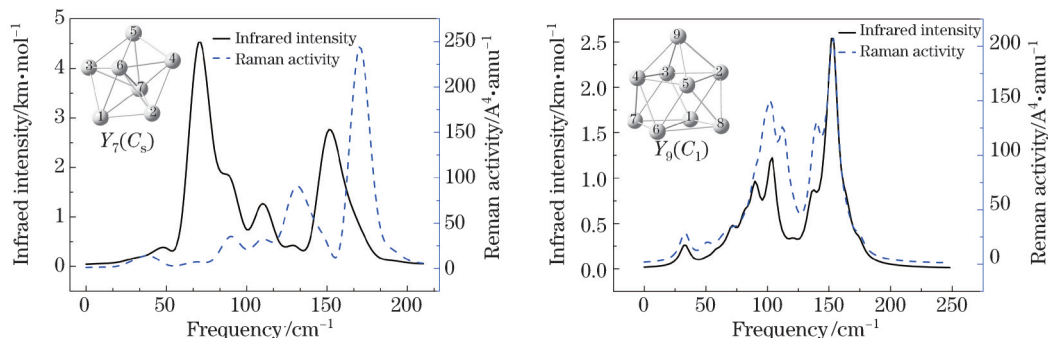


图 5 Y_7 与 Y_9 的红外和拉曼光谱

Fig.5 Infrared and Raman spectra of Y_7 and Y_9 clusters

在 Y_7 的红外光谱图中, 有 4 个较明显的谱峰, 而 Y_7 的红外光谱数据实际有 5 个较为明显的峰高值, 红外光谱图中最高谱峰是由于两个频率相近的峰高共振所得。5 个峰高值按大小排列依次为 $3.393, 2.741, 2.12, 1.596$ 和 $1.528 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 分别出现在 $73.35, 151.8, 68.53, 163.64$ 和 85.85 cm^{-1} 处, 最高峰处振动模式为 6、7 号原子的摇摆振动, 次强峰处振动模式为 1 号和 2 号原子摇摆, 3 号和 4 号原子之间同向拉伸振动。在 Y_7 的红外光谱数据中还有 10 个频点处红外强度值低于 $0.8 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其中 60.46 和 119.1 cm^{-1} 处红外强度为 $0 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 Y_7 的拉曼光谱中出现了两个较为明显的谱峰, 最强峰出现在波值 172.1 cm^{-1} 处, 峰值为 $284.9 \text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 振动模式为全部原子的呼吸振动, 去极化比为 0.0005, 振动模式具有很强的对称性, 次强峰出现在波值 134.0 cm^{-1} 处, 峰值为 $128.5 \text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 振动模式同样为呼吸振动, 去极化比为 0.1801, 与最强峰处的呼吸振动相比, 次强峰处所有原子的振幅都相差不大, 而最强峰处的呼吸振动中的 6 号和 7 号原子较之其他原子有着更大的振动幅度。

对于 Y_9 的红外光谱, 有三个较为明显的谱峰, 最高峰位于波值 152.8 cm^{-1} 处, 峰值为 $1.465 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 振动模式主要体现为 1、2、5 和 6 号原子的摇摆振动, 次强峰位于 103.6 cm^{-1} 处, 峰值为 $0.8479 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 振动模式主要体现在 2、3、6、7 和 9 号原子的摇摆振动, 在所研究频段中, 红外强度最小值为 $0.0118 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 出现在 74.83 cm^{-1} 处。在 Y_9 的拉曼光谱图中, 有 4 个较为明显的谱峰, 而 Y_9 的拉曼光谱数据实际有 5 个较为明显的峰高值, 拉曼光谱图中最高峰和次高峰都是两个相近频率共振所得。5 个峰高值按大小排列依次为 $134.3, 88.15, 83.34, 69.35$ 和 $45.93 \text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$, 对应频率依次为 $153.5, 113.0, 139.5, 102.6$ 和 97.29 cm^{-1} , 去极化比依次为 $0.0198, 0.2183, 0.0257, 0.5878$ 和 0.7147 , 振动模式都具有较高的对称性, 其中最强峰处的振动模式为呼吸振动, 次强峰处的振动模式为 3、4 和 8 号原子的伸缩振动, Y_9 在研究频段内所有拉曼活性值介于 $4\sim 135 \text{ A}^4\cdot\text{amu}^{-1}$ 之间, 变化较为均匀, 表现在 Y_9 拉曼光谱图中为图谱中出现很多小峰, 共振现象较为明显。

4 结 论

运用杂化密度泛函 B3LYP 方法中的 LANL2DZ 赝势基组计算了 $Y_n (n=2\sim 10)$ 团簇的能量、键长、结合能、二阶能量差分 and 红外拉曼光谱。计算得到团簇能量更低, 更稳定的结构。并对团簇基态结构的稳定性、振动频率以及光谱性能进行了系统的研究, 结果表明: Y_7 为所研究团簇结构转折点, 随着原子数目增加, 团簇结合能逐渐增减, 团簇稳定性逐渐增强, 团簇的电子稳定性则随着原子数增加而逐渐减弱, $Y_n (n=2\sim 10)$ 团簇中较稳定的是为 Y_7 和 Y_9 。 $Y_n (n=2\sim 10)$ 团簇极化率张量的平均值 $\langle \alpha \rangle$ 随着团簇尺寸的增大而增大, 极化率的各向异性不变量 $\Delta \alpha$ 随团簇尺寸增大出现较为明显的震荡。振动光谱分析表明, 团簇中具有较高对称性的 C_{2v} 和 C_1 点群具有更多的振动模式。在所研究的频段内, Y_7 有着较好的红外活性, Y_9 有较好的拉曼活性, 共振现象较明显。

- 1 Alonso J A. Electronic and atomic structure, and magnetism of transition-metal clusters[J]. *Chem Rev*, 2000, 100(2): 637-678.
- 2 Mao Huaping, Yang Lanrong, Wang Hongyan, *et al.*. Calculation of ionization potential and geometry of small yttrium metal clusters[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(11): 5126-5129.
毛华平, 杨兰蓉, 王红艳, 等. 钇小团簇的结构和电离势的计算[J]. *物理学报*, 2005, 54(11): 5126-5129.
- 3 Ding C G, Yang J L, Li Q X, *et al.*. Electronic structure and magnetism of Y_{13} clusters[J]. *Phys Lett A*, 1999, 256(5-6): 417-421.
- 4 Yang Z, Xiong S J. Structural, electronic and magnetic properties of small yttrium trioxide clusters from density functional calculations[J]. *J Phys B: At, Mol Opt Phys*, 2009, 42(24): 245101.
- 5 Lin L, Peter L, Minh T M. Theoretical study of CO adsorption on yttrium-doped gold clusters $Au_nY(n=1-9)$ [J]. *Chem Phys Lett*, 2010, 498(4-6): 296-301.
- 6 Su W, Qian P, Liu Y, *et al.*. First principle calculations of yttrium-doped palladium clusters[J]. *Comput Phys Commun*, 2010, 181(4): 726-731.
- 7 He Z Y, He K, Alex W R, *et al.*. Atomic structure and dynamics of metal dopant pairs in graphene[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(7): 3766-3772.
- 8 Stepanov A L, Bour G, Gartz M, *et al.*. Synthesis of yttrium clusters[J]. *Vac*, 2001, 64(1): 9-14.
- 9 Fang L, Chen X, Shen X, *et al.*. Spectroscopy of yttrium dimers in argon matrices[J]. *Low Temp Phys*, 2000, 26(9-10): 752-755.
- 10 Dai D G, Balasubramanian K. Electronic states of $Y_n(n=2-4)$ [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(9): 7098-7106.
- 11 Yuan H K, Chen H, Kuang A L, *et al.*. Density-functional calculations of the structure and electronic and magnetic properties of small yttrium clusters $Y_n(n=2-17)$ [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75(17): 174412.
- 12 Li X B, Wang H Y, Lv R, *et al.*. Correlations of the stability, static dipole polarizabilities, and electronic properties of yttrium clusters[J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113(38): 10335-10342.
- 13 Liu J, Li X B, Zhang H, *et al.*. Electronic structures and optical properties of two-dimensional ScN and YN nanosheets[J]. *J Appl Phys*, 2014, 115(9): 093504.
- 14 Qian Shuai, Guo Xinli, Wang Jiajia, *et al.*. First principles study of structures, static polarizabilities and optical absorption spectra of $Cu_{n-1}Au(n=2-10)$ clusters[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(5): 057803.
钱 帅, 郭新立, 王家佳, 等. $Cu_{n-1}Au(n=2-10)$ 团簇结构、静态极化率及吸收光谱的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(5): 057803.
- 15 Zhang Shuai, Zhong Zhiguo, Bao Daixiao, *et al.*. Density functional theory study of geometry, stability and electronic properties of $BeSi_n(n=1-12)$ clusters[J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2013, 30(5): 766-774.
张 帅, 仲志国, 包代小, 等. 密度泛函理论研究 $BeSi_n(n=1-12)$ 团簇的结构、稳定性与电子性质[J]. *计算物理*, 2013, 30(5): 766-774.
- 16 Zhang Xiurong, Li Yang, Yin Lin, *et al.*. Theoretical study on polarities and spectrum properties of $W_nNi_m(n+m=8)$ clusters[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(2): 023601.
张秀荣, 李 扬, 尹 琳, 等. $W_nNi_m(n+m=8)$ 团簇的极性和光谱性质的理论研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(2): 023601.
- 17 Zhang Shuai, Zhang Yingying, Zhang Ping, *et al.*. Theoretical study of structural, stability and spectral properties of $Ca_2Si_n(n=1-9)$ clusters[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(11): 1116003.
张 帅, 张颖颖, 张 萍, 等. $Ca_2Si_n(n=1-9)$ 团簇结构、稳定性与光谱性质的理论研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(11): 1116003.
- 18 Zhang Shuai, Liu Xuyan, Wang Zhuo, *et al.*. Density functional theory study of the structural, stability and spectrum properties for $Mg_2Si_n(n=1-9)$ clusters[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(3): 0316002.
张 帅, 刘旭焱, 王 卓, 等. $Mg_2Si_n(n=1-9)$ 团簇结构、稳定性与光谱性质的密度泛函理论研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(3): 0316002.
- 19 Zhang Xiurong, Gao Conghua, Wu Liqing, *et al.*. The theory study of electronic structures and spectra properties of $W_nNi_m(n+m \leq 7; m=1, 2)$ clusters[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 59(8): 5429-5438.
张秀荣, 高从花, 吴礼清, 等. $W_nNi_m(n+m \leq 7; m=1,2)$ 团簇电子结构与光谱性质的理论研究[J]. *物理学报*, 2010, 59(8): 5429-5438.
- 20 Panaghiotis K, George M, Claude P. Molecular geometry and polarizability of small cadmium selenide clusters from all-electron ab initio and density functional theory calculations[J]. *J Chem Phys*, 2006, 124(7): 071101.
- 21 Milleiori S, Alparone A. Tautomerism and polarizability in uracil: Coupled cluster and density-functional theory study[J]. *Chem Phys*, 2004, 303(1-2): 27-36.

- 22 Yang Zhihui, Zhang Yunpeng, Zhang Meiguang, *et al.*. Effect of Na^+ on electronic structure and optical properties of spinel structure $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(11): 1102001.
杨志怀, 张云鹏, 张美光, 等. Na^+ 对尖晶石结构 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 电子结构及光学性质的影响[J]. *光学学报*, 2014, 34(11): 1102001.
- 23 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.
- 24 Michael D M. Clusters of transition-metal atoms[J]. *Chem Rev*, 1986, 86(6): 1049-1109.
- 25 Bartlett R T. Comparison of Ab Initio Quantum Chemistry with Experiment for Small Molecules[M]. Holland: D Reidel Publishing Company Press, 1985: 17-51.
- 26 Isaac B B. Modern aspects of the Jahn-Teller effect theory and applications to molecular problems[J]. *Chem Rev*, 2001, 101(4): 1067-1114.
- 27 Knight L B, Woodward J R W, Zee R J V, *et al.*. Properties of Sc_3 , Y_3 , and Sc_{13} molecules at low temperatures, as determined by ESR[J]. *J Chem Phys*, 1983, 79(12): 5820-5827.
- 28 Li Xibo, Luo Jiangshan, Guo Yundong, *et al.*. Density functional theory study of the stability, electronic and magnetic properties of Sc_n , Y_n and $\text{La}_n(n=2-10)$ clusters[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(8): 4857-4865.
李喜波, 罗江山, 郭云东, 等. 密度泛函理论研究 Sc_n , Y_n 和 $\text{La}_n(n=2-10)$ 团簇的稳定性、电子性质和磁性[J]. *物理学报*, 2008, 57(8): 4857-4865.
- 29 Mao Huaping, Yang Lanrong, Zhu Zhenghe. Density functional study of structure and stability of small yttrium metal clusters[J]. *Journal of Sichuan Normal University (Natural Science Edition)*, 2006, 29(2): 229-231.
毛华平, 杨兰蓉, 朱正和. $\text{Y}_n(n=2-8)$ 小团簇的结构与稳定性研究[J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 2006, 29(2): 228-231.
- 30 Lü Jin, Xu Xiaohong, Wu Haishun. Structure and magnetism of $\text{Co}_n(n=2-10)$ clusters[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2004, 20(9): 1118-1122.
吕瑾, 许小红, 武海顺. $\text{Co}_n(n=2-10)$ 团簇的结构和磁性[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(9): 1118-1122.

栏目编辑: 张浩佳