

1003-7713/2002/04-269-6

铝原子团簇 Al_5 、 Al_5^- 和 Al_5^+ 稳定结构的密度泛函理论研究*

池贤兴^{a**}, 田善喜^b, 庄友谊^a, 徐克尊^b

(a. 温州师范学院物理与电子信息科学系, 温州 325003;

b. 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, 合肥 230027)

摘要: 采用密度泛函理论的四种方法: 杂化密度泛函 B3LYP 与 B3PW91、Perdew-Wang91 交换与相关泛函 WP91PW91、局域自旋密度近似 SVWN, 研究了 Al_5 、 Al_5^- 和 Al_5^+ 团簇的多种可能结构, 找到了它们稳定的结构与自旋态, 与已有的理论结果作了比较, 并计算了 Al_5^- 的绝热与垂直电子离解能、 Al_5 的绝热与垂直电离势, 同有关的实验数据比较, 符合较好. 同时对四种密度泛函方法的计算结果作了一些比较与讨论.

关键词: 铝原子团簇; 密度泛函理论; 电子离解能; 电离势

中图分类号: O561.1 **文献标识码:** A

1 引言

由于金属元素铝原子团簇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^[1-13], 其中对 Al_5 团簇与它的带电离子 Al_5^- 、 Al_5^+ 也已有一些理论和实验研究^[1-8,10]. 理论研究的重点之一是要找出稳定的结构以及自旋态. 但至今不同的理论研究有不同的结果, 见表 1. Rao 等运用含有推广梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 的 BPW91 密度泛函方法, 发现 Al_5 、 Al_5^- 、 Al_5^+ 的最稳定结构都是平面五边形 C_{2v} 结构^[1], 其自旋态分别为二重态、单重态和三重态. Geske 等使用 B3LYP、MP2 等方法, 得到的关于 Al_5 、 Al_5^- 最稳定结构与自旋态的结果^[2], 也与 Rao 等的相同. Calaminic 等使用 LCGTO-LSD 与 LCGTO-NLSD 密度泛函方法, 发现 Al_5 、 Al_5^- 、 Al_5^+ 的最稳定结构都是梯形 C_{2v} 结构^[3], Al_5 、 Al_5^- 自旋态与 Rao 等的结果相同, 但 Al_5^+ 自旋态是单重态而不是三重态. Dueque 等发现^[3], 对于 Al_5 , 用 SPAP (Spherically Averaged Pseudopotential) 方法, 基态是双金字塔形 D_{3h}

结构; 用 ADF (Amsterdam Density Functional code) 中的方法, 基态是金字塔形 C_{4v} 结构. 对于 Al_5^- , 用 ADF 中的方法, 基态是不同于五边形与梯形的另一种平面 C_{2v} 结构. Jones 使用密度泛函加 Simulated Annealing (SA) 方法, 发现 Al_5 基态是二重态的三维 C_5 结构^[5], 同时他也认为, 平面五边形 C_{2v} 结构几乎与 C_5 结构是简并的. 以上不同理论得出基态的不同结构和自旋态的事实, 反映出 Al_5 团簇和它的带电离子 Al_5^- 、 Al_5^+ 的势能面的复杂性.


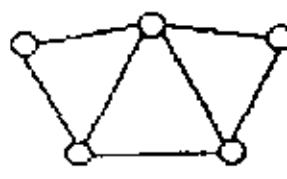
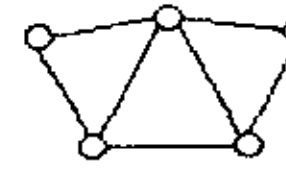
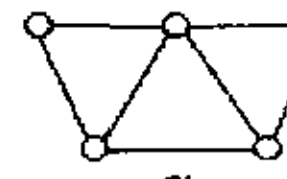
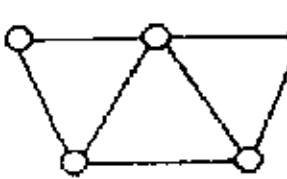
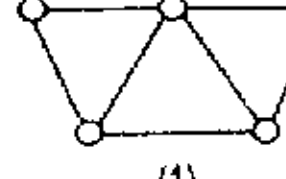
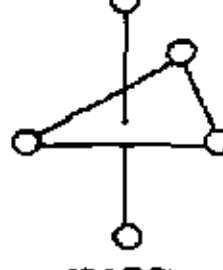
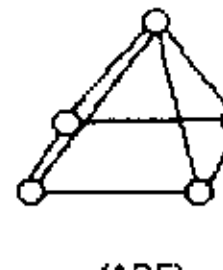
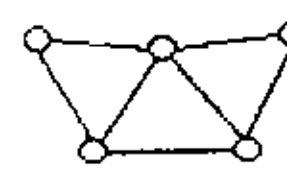

为了进一步确定 Al_5 团簇和它的带电离子 Al_5^- 、 Al_5^+ 的稳定结构与自旋态, 获得可靠结果, 我们使用四种密度泛函方法: B3LYP、B3PW91、PW91PW91、SVWN, 对每一种团簇研究了五种可能的结构 (图 1) 与各种自旋态, 分别进行结构优化和振动频率计算. 我们也计算了 Al_5^- 的绝热与垂直电子离解能、 Al_5 绝热与垂直电离势, 计算结果与其他理论结果和实验数据作比较, 可以进一步确定我们获得的稳定结构. 同时, 对四种密度泛函方法的计算结果作一些比较讨论.

* 国家自然科学基金 (10134010), 浙江省自然科学基金 (100036) 资助项目.

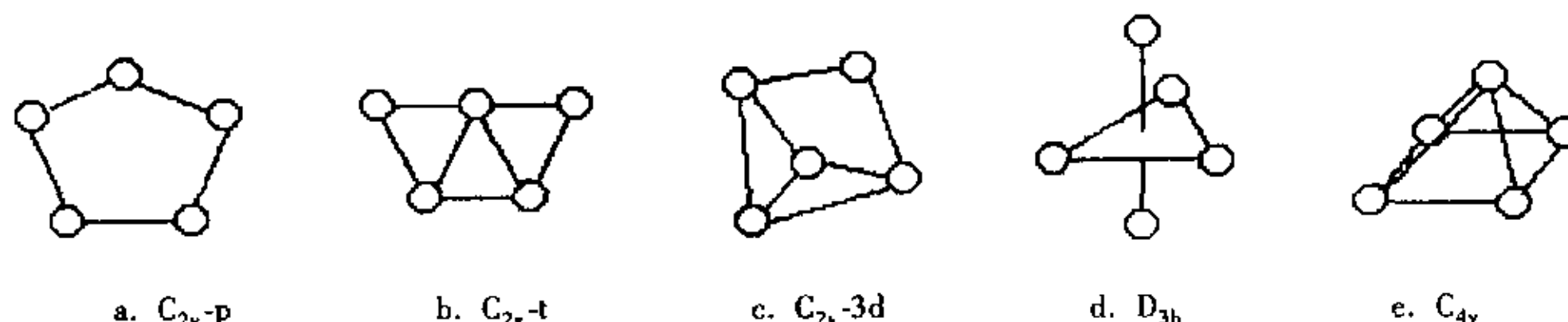
** 通讯联系人, E-mail: chixx@mail.wzptt.zj.cn

收稿日期: 2002-02-11; 修回日期: 2002-05-13.

表1 目前几个研究小组关于中性 Al_5 和它的带电离子 Al_5^- 、 Al_5^+ 最稳定结构与自旋态的研究结果Table 1 Structures and spin multiplicities of neutral, cationic and anionic clusters of Al_5 in their ground states obtained by several research groups

Research groups	Theory	Neutral	Anion	Cation
Rao (Ref [1])	BPW91 with GGA	 (2) ^a	 (1)	 (3)
Calaminic (Ref [4])	LCGTO-LSD LCGTO-NLSD	 (2)	 (1)	 (1)
Duque (Ref. [3])	SAPS ADF	 (SAPS)  (ADF)	 (ADF)	
Jones (Ref [5])	DFT with SA	 (2)		

a. Denotes the spin multiplicity.

图1 研究的 Al_5 、 Al_5^- 、 Al_5^+ 五种可能结构Fig. 1 Five possible structures investigated for each of Al_5 、 Al_5^- 、 Al_5^+

2 计算方法

本工作采用四种目前普遍使用的密度泛函方法: 杂化 Becke3-LYP 密度泛函(B3LYP)^[14,15]、杂化 Becke3-PW91 密度泛函(B3PW91)^[14,16]、Perdew-Wang91 交换与相关密度泛函(PW91PW91)^[16] 和局域自旋密度近似 Slater-VWN 密度泛函(SVWN)^[17,18], 其中 B3PW91、PW91PW91 都含有 GGA 方法. 使用较大的极化分裂阶基基组 6-311 + G(3df), 对 Al_5 、 Al_5^- 、 Al_5^+ 的每一团簇的五种可能结构分别进行结构优化和频率计算. 将四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 、 Al_5^- 、 Al_5^+ 的稳定结构与自旋态.

电子离解能(Electron Detachment Energy, EDE)有二类: 绝热(adiabatic)电子离解能(ADE)和垂直(vertical)电子离解能(VDE). 绝热电子离解能是指负离子团簇失去一个电子, 并且团簇结构发生了弛豫而吸收的能量, 按负离子团簇基态总能与中性团簇基态总能之差来计算. 垂直电子离解能是指基态负离子团簇失去一个电子, 并且团簇结构不发生弛豫而吸收的能量, 按负离子团簇基态总能与取负离子基态结构的中性团簇总能之差来计算. 同样, 电子电离势(Ionization potential, IP)也有二类: 绝热电子电离势(AIP)和垂直电子电离势(VIP). 绝热电子电离势是指中性团簇失去一个电子, 并且团簇结构发生了弛豫而吸收的能量, 按中性团簇基态总能与正离子团簇基态总能之差来计算. 垂直电子电离势是

指基态中性团簇失去一个电子, 并且团簇结构不发生弛豫而吸收的能量, 按中性团簇基态总能与取中性基态结构的正离子团簇总能量之差来计算. 电子离解能与电离势可以由实验测量出来. 通过这二种能量的实验值与理论值的比较, 可以验证理论计算的团簇结构的正确性. 我们使用的计算软件是量子化学 Gaussian 软件包—Gaussian98W (A. 7)^[19], 所有计算都在 PC 机上完成.

3 结果与讨论

3.1 Al_5 、 Al_5^- 、 Al_5^+ 的稳定结构

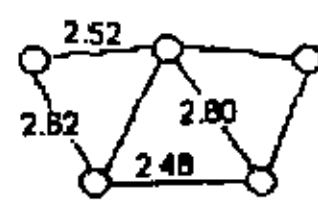
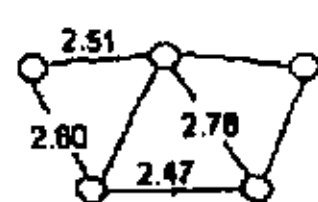
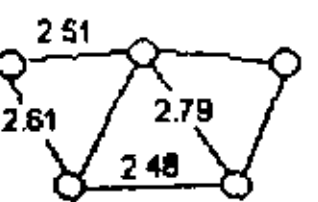
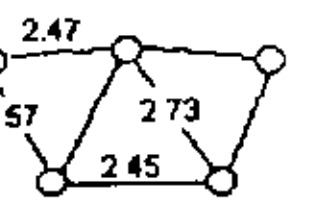
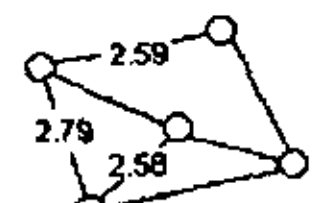
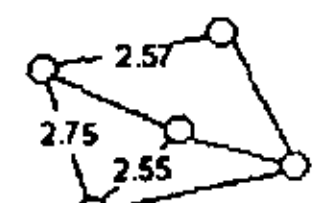
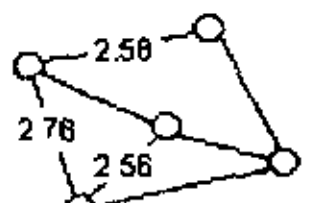
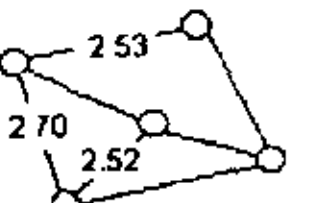
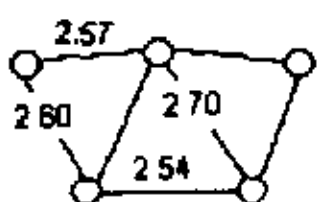
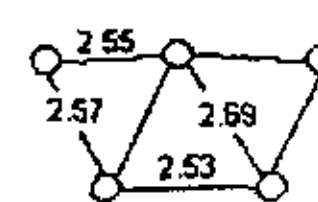
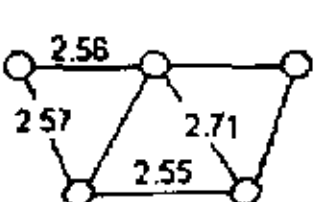
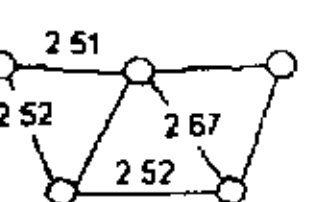
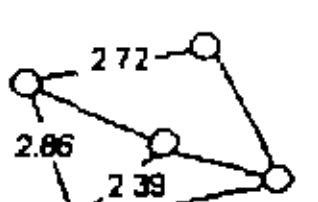
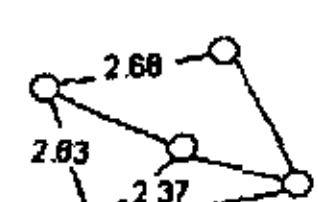
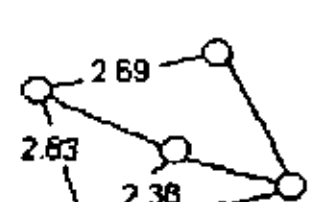
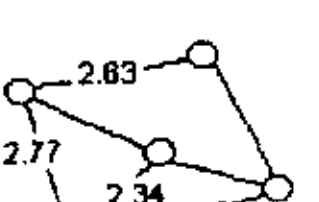
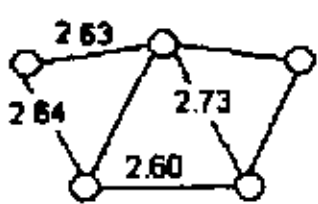
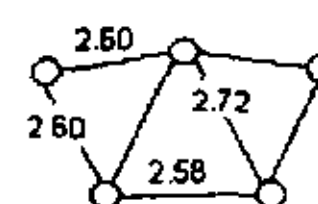
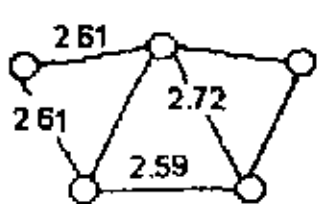
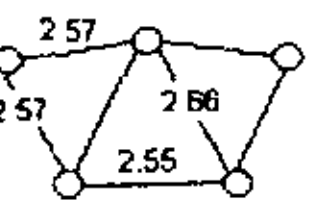
用上述四种密度泛函方法和同一基组 6-311 + G

(3df), 对 Al_5 、 Al_5^- 、 Al_5^+ 每一团簇的五种可能结构(图 1)以及它们的各种自旋态分别进行结构优化和频率计算. 获得的 Al_5 、 Al_5^- 、 Al_5^+ 稳定结构、自旋态、几何参数、总能量和相对能量, 见表 2.

对于中性 Al_5 , 计算结果有二种稳定结构: 基态的二重态平面五边形 C_{2v} 结构(简称 C_{2v} -p(2))与四重态三维 C_{2v} 结构(简称 C_{2v} -3d(4)). 基态的稳定结构与 Rao、Geske 等的结果一致. 对于二重态梯形结构(简称 C_{2v} -t(2)), 四种方法都优化到五边形 C_{2v} -p 结构. 其余三种二重态结构四种方法都没有获得一致稳定的结果. 如双金字塔形的 D_{3h} 结构, B3LYP、PW91PW91 二种方法结构优化都失败. 用 SVWN 方

表 2 四种密度泛函方法一致获得的 Al_5 、 Al_5^- 、 Al_5^+ 的稳定结构、几何参数(Å)、重态数、总能量(Hartree)与相对能量(kJ/mol)

Table 2 The stable structures, geometry parameters(Å), spin multiplicities, total energies(Hartree), and relative energies(kJ/mol) of Al_5 、 Al_5^- 、 Al_5^+ clusters obtained consistently using four DF T methods

	B3LYP	B3PW91	PW91PW91	SVWN
Neutral	 C_{2v} -p(2) ^a -1212.2037599 ^b (0.00) ^c	 C_{2v} -p(2) -1211.9613796 (0.00)	 C_{2v} -p(2) -1212.0564714 (0.00)	 C_{2v} -p(2) -1208.2526697 (0.00)
	 C_{2v} -3d(4) -1212.1848163 (49.73)	 C_{2v} -3d(4) -1211.9475178 (36.39)	 C_{2v} -3d(4) -1212.0393262 (45.01)	 C_{2v} -3d(4) -1208.2303348 (58.64)
Anion	 C_{2v} -p(1) -1212.2787745 (0.00)	 Cs -3d(1) -1212.0381802 (0.00)	 Cs -3d(1) -1212.1342311 (0.00)	 Cs -3d(1) -1208.350876 (0.00)
	 C_{2v} -3d(1) -1211.9741749 (0.00)	 C_{2v} -3d(1) -1211.7251889 (0.00)	 C_{2v} -3d(1) -1211.8186923 (0.00)	 C_{2v} -3d(1) -1207.9983367 (0.00)
Cation	 C_{2v} -p(3) -1211.9684363 (15.06)	 C_{2v} -p(3) -1211.7220052 (8.36)	 C_{2v} -p(3) -1211.8172095 (6.52)	 C_{2v} -p(3) -1207.9917807 (17.21)

a. Denotes the spin multiplicity. b. Denotes the total energy. c. Denotes the relative energy.

法,优化成功,但频率计算有一个虚频.只有 B3PW91 方法,优化成功,也没有虚频.又如金字塔形的 C_{4v} 结构,用 B3LYP、B3PW91 二种方法优化成功,但都有一个虚频.用 PW91PW91 与 SVWN 二种方法都优化失败.对二重态三维 C_{2v} 结构的情况也类似,四种方法都没有得到一致稳定的结果.

对于 Al_5^- ,三种结构: $C_{2v}-3d(1)$ 、 $D_{3h}(1)$ 、 $C_{4v}(1)$ (表1)的四种方法计算要么有虚频,要么优化失败,因此都是不稳定结构.对于单重态梯形 $C_{2v-t}(1)$ 结构,四种方法都优化到平面五边形 $C_{2v-p}(1)$ 结构,计算结果与平面五边形 $C_{2v-p}(1)$ 结构的计算情况完全一样: B3LYP 方法优化成功,没有虚频,而其它三种方法: B3PW91、PW91PW91、SVWN 优化成功,但都有一个虚频.我们对后三种方法优化的平面五边形结构分别沿虚频振动模式作修正后再优化,结果都得到稳定的单重态三维 C_s-3d 结构(当中铝原子偏离了其余四个铝原子所构成的平面,见表2).对每一种方法的这两种结构 $C_{2v-p}(1)$ 与 $C_s-3d(1)$ 能量作比较,前者比后者三种方法分别只高出 0.13、0.50、2.01 kJ/mol.每一种方法计算的这两种结构 $C_{2v-p}(1)$ 与 $C_s-3d(1)$ 的几何参数与振动频率也都十分接近.考虑到振动零点能修正,这两种结构差不多是一样的.根据 Geske 等的观点^[2],在振动平均下,后三种方法优化的结构可以说基本上也是平面结构.因此,对于 Al_5^- ,在振动平均的意义上,只有一种稳定的单重态平面 C_{2v-p} 结构.

对于 Al_5^+ ,四种方法获得一致稳定的有二种结构: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($C_{2v-p}(3)$),四种方法的前者能量比后者分别低 15.06、8.37、6.53、17.20 kJ/mol.因此 Al_5^+ 基态是单重态 $C_{2v}-3d$ 结构而不是三重态 C_{2v-p} 结构.

3.2 电子离解能、电离势

为了进一步确定我们上述计算结果的正确性,我们计算了 Al_5^- 的绝热与垂直电子离解能,中性 Al_5 的绝热与垂直电离势.计算结果见表3.几个其他理论研究结果和实验值也列在表中. Al_5^- 的绝热电子离解能(ADE)是从 Al_5 基态($C_{2v-p}(2)$)总能量与 Al_5^- 基态($C_{2v-p}(1)$ 或 $C_s-3d(1)$)总能量之差获得, Al_5^- 的垂直电子离解能(VDE)是基于 Al_5^- 基态结构($C_{2v-p}(1)$ 或 $C_s-3d(1)$)计算得到的.中性 Al_5 的绝热电离势(AIP)是从 Al_5^+ 基态($C_{2v}-3d(1)$)总能量与 Al_5 基态($C_{2v-p}(2)$)总能量之差获得,中性 Al_5 的垂直电离势(VIP)是基于 Al_5 基态结构($C_{2v-p}(2)$)计算得到的.从表3可以看出,四种方法计算的这四种能量与实验值比较符合较好,其中 B3PW91、PW91PW91 二种方法计算结果比其他理论更接近于实验值,看来运用推广梯度近似(GGA)方法来计算 Al_5 团簇的电子离解能、电离势比较有效.但是,SVWN 方法计算的四种能量值与实验值比较,稍偏高一些.

表3 使用四种密度泛函方法获得的 Al_5^- 绝热和垂直电子离解能、 Al_5 绝热和垂直电离势(能量单位为 eV)
Table 3 The adiabatic and vertical electron detachment energies (ADE, VDE) for Al_5^- , the adiabatic and vertical ionization potentials (AIP, VIP) for Al_5 obtained by four DFT methods, some previous theoretical results and the experimental data are also given (the energies shown are in eV)

	B3LYP	B3PW91	PW91PW91	SVWN	Previous theories	Expt.
ADE	2.04	2.09	2.12	2.67	2.06(BPW91) ^[1]	2.23 ± 0.05 ^[2] 2.25 ± 0.05 ^[1] 1.82 ^[1]
VDE	2.10	2.15	2.18	2.74	2.13(BPW91) ^[1] 2.20(OVGF) ^[2]	2.30 ^[1] 2.285 ± 0.010 ^[2]
AIP	6.24	6.42	6.44	6.92	6.77(LSD) ^[4] 6.90(NLSD) ^[4] 6.68(LSD) ^[8]	6.42 - 6.5 ^[4] 6.5 ^[4] 6.0 ^[4]
VIP	6.55	6.72	6.63	7.09	6.77(LSD) ^[8]	6.45 ± 0.05 ^[1]

4 结 论

1. 经过四种密度泛函方法的计算, 团簇 Al_5 与它的带电离子 Al_5^- 、 Al_5^+ 稳定结构有: 中性 Al_5 稳定结构有二个: 基态的二重态平面五边形 C_{2v} 结构与四重态三维 C_{2v} 结构; Al_5^- 稳定结构有一个: 单态平面五边形 C_{2v} 结构; Al_5^+ 稳定结构有二个: 基态的单重态三维 C_{2v} 结构与三重态平面五边形 C_{2v} 结构.

2. 四种密度泛函方法中, B3LYP、B3PW91、PW91PW91 三种方法计算结果相互比较接近, 与实验值符合较好, 而 SVWN 方法计算的值偏离前三种方法的结果与实验值都稍微大些.

在结构优化 (geometry optimization) 成功率方面, B3PW91 方法结构优化成功率最高, 团簇 Al_5 的三种电荷状态、五种可能结构与不同自旋态共有 17 个种类, 都优化成功. 而 PW91PW91 与 SVWN 二种方法的结构优化成功率要低一些, 各有四次、五次结构优化失败.

对于势能表面上的一般能量极小点与马鞍点, 四种方法都能显示出一致的结果. 对于复杂的能量极小点与马鞍点, 四种方法计算结果有时不一致. 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. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**: 1890
 [2] Geske C D, Boldyrev A I, Li X, Wang L S. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**: 5130
 [3] Duque F, Marranes A. *Euro. Phys. J. D*, 1999, **9**: 223

[4] Calaminici P, Russo N, Toscano M. *Z. Phys. D*, 1995, **33**: 281
 [5] Jones R O. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**: 1194
 [6] Yang S H, Drabold D A, Adams J B, Sachdev A. *Phys. Rev.*, 1993, **B47**: 1567
 [7] Ahlrichs R, Elliott S D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**: 13
 [8] Akola J, Häkkinen H, Manninen M. *Phys. Rev.*, 1998, **B58**: 3601
 [9] Ortiz J V, Zakrewski V G, Dolgunitcheva O. in *Conceptual Trends in Quantum Chemistry*, edited by Kryachko E S. Kluwer, Dordrecht. 1997. Vol. 3, 463.
 [10] Jones R O. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**: 224
 [11] Ingólfsson, O, Takeo H, Nonose S. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**: 4382
 [12] Leskiw B D, Castleman A W Jr. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **316**: 31
 [13] Martinez A, Vela A, Salahub D R, Calaminici P, Russo N. *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**: 10677
 [14] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 5648
 [15] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev.*, 1988, **B37**: 785
 [16] Perdew J P, Burke K, Wang Y. *Phys. Rev.*, 1996, **B54**: 16533
 [17] Slater J C. *Quantum Theory of Molecular and Solids*, Vol. 4, McGraw-Hill, New York, 1974.
 [18] Vosko S H, Wilk L, Nusair M. *Can. J. Phys.*, 1980, **58**: 1200
 [19] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian98*, Revision A. 7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

Density Functional Theory Study on the Stable Structures of Aluminum Cluster: Al_5 , Al_5^- and Al_5^{+*}

Chi Xianxing^{***}, Tian Shanxi^b, Zhuang Youyi^a, Xu Kezun^b

(a. Department of Physics and Electronic Information Science, Wenzhou Normal College, Wenzhou 325003;

b. Open Laboratory of Bond-Selective Chemistry, Laboratory of Atomic and Molecular Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027)

Abstract Four methods (B3LYP, B3PW91, PW91PW91, SVWN) of density functional theory with the polarized split-valence basis sets 6-311 + G(3df) have been performed to further investigate the stable structures and the spin multiplicities for Al_5 , Al_5^- , and Al_5^+ clusters. For each of Al_5 , Al_5^- , and Al_5^+ clusters five possible structures with different spin multiplicities have been investigated respectively. Some new characteristics concerning their stable structures and spin multiplicities have been found. The stable structures obtained by four DFT methods consistently are: planar C_{2v} -p structure with doublet state (ground state) and three-dimensional C_{2v} -3d structure with quartet state for neutral Al_5 ; planar C_{2v} -p structure with singlet state for anionic Al_5^- (in the sense of vibrational averaging); three-dimensional C_{2v} -3d structure with singlet state (ground state) and planar C_{2v} -p structure with triplet state for cationic Al_5^+ . The adiabatic and vertical electron detachment energies (ADE, VDE) of anionic Al_5^- , the adiabatic and vertical ionization potentials (AIP, VIP) of neutral Al_5 have been computed using the four DFT methods respectively. The comparison between presently calculated results and available experimental data as well as the previous theoretical computations has been made. The present results are in good agreement with experimental data. The comparison among calculated results obtained by the four DFT methods are also made. For general local minima or saddle points on a potential energy surface conclusions obtained by the four DFT methods are consistent basically, but for complicated local minima or saddle points conclusions obtained by the four DFT methods are sometimes different. It needs to further study to determine which method is relatively reliable.

Key words Aluminum cluster, Density functional theory, Electron detachment energy, Ionization potential

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (10134010) and Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (100036).

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: chixx@mail.wzptt.zj.cn