

• 研究论文 •

过渡金属混合簇 Nb_2Rh_2 的密度泛函研究

陈 健 谭 凯 林梦海* 张乾二

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 采用密度泛函方法(DFT)研究了过渡金属混合簇 Nb_mRh_n ($m, n \leq 2$) 的结构、稳定性规律及它们的成键情况. 结果表明, Nb—Nb 键较强, Rh—Rh 键较弱, 而 Nb—Rh 键的强度则介于两者之间. 在 Nb_2Rh_2 直线和折线构型中, 金属键有强弱交替的现象. Nb_2Rh_2 的各种构型在自旋多重度较小时稳定.

关键词 密度泛函理论; 过渡金属团簇; 金属键

Density Functional Theory Study of Mixed Transition-Metal Clusters Nb_2Rh_2

CHEN, Jian TAN, Kai LIN, Meng-Hai* ZHANG, Qian-Er

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The mixed transition-metal clusters Nb_mRh_n ($m, n \leq 2$) have been calculated using density functional theory and the structures, stabilities and bond formation discussed. The results show that the bond Nb—Nb is stronger than that of Nb—Rh, and the weakest bond is Rh—Rh. The straight line and fold line structures of Nb_2Rh_2 have the weak-strong alternately bonds and all the structures are stable under low spin multiplicity.

Keywords density functional theory; transition-metal cluster; metal bond

过渡金属团簇是实验和理论研究的热门话题, 近年来, 纯的过渡金属团簇的研究发展比较快^[1~4]. 小团簇是模拟表面及化学吸附的合适模型, 开展对小团簇的研究有助于理解团簇不同于原子和固体的许多物理和化学性质, 有助于阐明金属团簇的结构特征, 总结相应的规律. 对于研究过渡金属混合簇也是如此. 本课题组对前-后过渡金属 Ni_nZr_n ($n=3\sim 5$), V_2Co_2 , Nb_2Co_2 等混合簇进行了初步研究^[5,6], 探讨了一些基本金属间成键规律. 本文将探讨前-后过渡金属混合簇 Nb_2Rh_2 的一些基本性质.

1 计算方法

对过渡金属 Nb, Rh 分别采用相对论有效核势

(RECP)^[7]屏蔽其 28 个内层电子, 用有效核势 Lanl2dz 基组进行 DFT 计算, 对于混合团簇 Nb_mRh_n ($m, n \leq 2$) 采用杂化的相关交换泛函 B3PW91^[8,9]进行结构优化. 为了确定得到的结果为稳定构型, 在构型优化的基础上做了频率分析, 只讨论无虚频的结构. 所有计算均采用 Gaussian 98 程序^[10].

2 结果与讨论

2.1 Nb_2 , Rh_2 和 NbRh

对于同核金属双原子分子 Nb_2 及 Rh_2 , 实验和理论上已经进行了较为广泛的研究^[4,11~27](如表 1 所示). 对于双原子分子 Nb_2 , 实验及理论研究一致认为其基态为 $^3\Sigma_g^-$ [19,21~24,26], 其电子组态为 $1\pi_u^4 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\delta_g^2$. 最新的实

* E-mail: linmh@xmu.edu.cn; Fax: 0592-2184708.

Received December 30, 2004; revised May 26, 2005; accepted July 22, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 90206038, 20373053)和福建省重大项目基金(No. 2002F010)资助项目.

验^[26]得到 Nb₂ 基态的键长为 0.207 nm, 振动频率为 424.9 cm⁻¹, 与以前理论计算的结果基本一致^[4,20,25,27]. 本文采用 B3PW91 方法计算得到的 Nb₂ 基态也是 ³Σ_g⁻, 平衡核间距与振动频率与实验较接近. 对于 Rh₂, 前人计算的基态各不相同, 多数近期计算都认为其基态为 ⁵Σ_u⁺^[11,12,17], 而 Balasubramanian 等^[14]得出 Rh₂ 的基态为 ⁵Δ_g, 他们计算的平衡核间距与振动频率与实验基本一致. 也有人认为基态是 ⁵Σ_g⁺^[15]和 ⁵Δ_u^[16]. 本文得到 Rh₂ 的基态为 ⁵Σ_u⁺, 键长是 0.230 nm, 频率是 301.2 cm⁻¹, 与实验值较吻合.

对于异核双金属 NbRh, 各个多重度的计算结果如表 1 所示. 计算结果表明多重度越大, NbRh 的键长越长,

除了单重态以外, 能量随着多重度的增加而升高. 其中三重度的能量最低, 文献[5]中 NbCo 也是三重态最稳定, 这可能预示前后过渡金属混合簇在自旋多重度较小时更稳定.

2.2 Nb₂Rh 和 Rh₂Nb

对于纯金属团簇, 前人用局域自旋密度近似得到 Nb₃ 的稳定构型是底为 0.240 nm 和边为 0.225 nm 的等腰三角形^[4]; Chien 和 Estela^[17]用 LDA 计算出 Rh₃ 的稳定构型是键长为 0.220 nm 的线型. 我们计算了不同多重度的 Nb₂Rh 和 Rh₂Nb 的相关参数(见表 2), 并做了频率分析, 比较得到 Rh₂Nb 二重态的折线形较稳定, Nb₂Rh 四重态的三角形能量最低.

表 1 Nb₂, Rh₂ 和 NbRh 的各种异构体能量及频率比较

Table 1 Comparison of energy and frequency for various dimers Nb₂, Rh₂ and NbRh

	2S+1	State	R _e ^a /nm	E ^b /a.u.	ω _e /cm ⁻¹
Nb ₂	1	¹ Σ _g ⁺	0.212	-112.5024	480.2
	3	³ Σ _g ⁻	0.212	-112.5155	479.5
	5	⁵ Σ _g ⁺	0.226	-112.4816	389.6
Nb ₂	3	Expt.	0.207 ^[26] 0.210 ^[27] (CAS)		424.9 ^[26]
	3	³ Σ _g ⁻ ^[19,21-24,26]	0.215 ^[4] (GGA)		420.5 ^[25]
					421 ^[20]
Rh ₂	1	¹ Σ _g ⁺	0.247	-218.9443	231.4
	3	³ Σ _g ⁻	0.249	-218.9660	218.9
	5	⁵ Σ _u	0.230	-219.0053	301.2
Rh ₂	5	⁵ Δ _u ^[16]	0.267(CI) ^[16]		238 ^[16]
	5	⁵ Δ _g ^[14]	0.228(CI) ^[14]		266 ^[14]
	5	⁵ Σ _g ⁺ ^[15]	0.286(CI) ^[15]		118 ^[15]
	5	⁵ Σ _u ^[11,12]	0.231(LDA) ^[13] , .256(GGA) ^[12] , .233(GGA) ^[17]		333 ^[13] , 191 ^[12] , 282 ^[17]
	5	Expt.	0.228 ^[3]		267 ^[3]
NbRh	1	¹ Γ	0.212	-165.7653	421.7
	3	³ Δ	0.217	-165.7718	337.3
	5	⁵ Σ	0.225	-165.7681	290.5
	7	⁷ Π	0.259	-165.7338	186.2
	9	⁹ Σ	0.276	-165.6638	139.4

^a R_e is equilibrium distance. ^b E is sum of electronic and zero-point energies.

表 2 Nb₂Rh 和 Rh₂Nb 的结构与自旋密度

Table 2 Structure and total atomic spin density of Nb₂Rh and Rh₂Nb

Structure	2S+1	Bond length /nm		Angle/(°)		Total atomic spin density		
		Rh—Nb	Nb—Rh	Rh—Nb—Rh	Nb—Rh—Nb	Nb	Rh	Nb or Rh
Folded line (1)	2	0.221	0.221	80.5		1.13	-0.07	-0.07
	4	0.246	0.221	71.8		2.19	-0.36	1.17
	6	0.242	0.237	67.5		3.12	0.48	1.40
Rh ₂ Nb	2	0.216	0.216	99.4		-0.14	0.57	0.57
	4	0.225	0.225	112.2		1.66	0.67	0.67
	6	0.258	0.220	140.1		2.81	1.94	0.26

续表

Structure	$2S+1$	Bond length /nm		Angle/(°)		Total atomic spin density		
		Rh—Nb	Nb—Rh	Rh—Nb—Rh	Nb—Rh—Nb	Nb	Rh	Nb or Rh
Nb_2Rh	Straight line	2	0.221		180.0	0.76	-0.53	0.76
		4	0.223		180.0	2.16	-1.32	2.16
		6	0.225		180.0	3.02	-1.05	3.02
	Triangle	2	0.233		52.6	1.29	0.44	-0.74
		4	0.229		56.6	2.58	0.79	-0.37
		6	0.231		58.2	3.06	0.78	1.16

对于 Rh_2Nb , 二重态的两种折线形对称性都为 C_{2v} , 但两者之间有较大的差异. 从表 2 中可以看出, 多重度为 2 时, 折线型(1)的夹角为 80.5° , 随着多重度的增大, 键角减小; 而折线型(2)的角度为 99.4° , 随着多重度的增大, 键角却是增大的. 这些差异可以用原子自旋密度的差异解释(见表 2). 多重度为 2 时, 对于折线型(1), 单电子几乎完全定域在 Nb 原子上, 两个 Rh 原子上自旋密度基本为零; 对折线型(2), 一个自旋向上的单电子平均分布两个 Rh 上, Nb 上面反而没有电子, 所以相较于折线型(1)的二重度, 它的角度要大一些, 能量也要高一些. 而当多重度升高时, 折线型(2)的 Nb 原子上自旋密度也随着升高, 导致角度 $\angle\text{Rh-Nb-Rh}$ 不断增大.

对于 Nb_2Rh , 随着多重度的升高, Nb 上的自旋极化也升高, 但是中间 Rh 原子总是取自旋相反的方向. 四重态的直线形比较特殊, 多重度为 4 并不意味着只有 3 个单电子. 在这里, 2 个 Nb 上分别有 2 个自旋向上的电子, Rh 上却有 1 个自旋向下的电子, 这种情况在文献[5]和[28]中都有出现, 此特殊的电子自旋态在 Mn 团簇中常见, 故我们推测在某些 Nb 和 Rh 的混合簇中有类似的反铁磁^[5,28]现象存在.

对于金属团簇 Rh_2Nb 的直线型和 Nb_2Rh 的 V 形结构, B3PW91 方法计算结果表明, 这些构型都不如已经得到的结构稳定.

2.3 Nb_2Rh_2

在以上结果的基础上, 我们计算了混合金属团簇 Nb_2Rh_2 的各种构型, 同时作了频率分析, 以确定这些结果均为稳定构型. 由于过渡金属团簇能级混杂的现象较为严重, 当自旋多重度和原子数均相同时, 往往存在多个能级极为相近的稳定构型. 我们得到的结果中也有此现象, 所以只选择其中能量相对较低的构型进行讨论. 图 1 中列出计算得到的 9 种稳定构型(参数见表 3).

在 Nb_2Rh_2 的 9 种稳定构型中, 立体构型有 3 种, 分别是构型 2 的四面体形和 2 个不同多重度的蝶形. 四面体构型是所有结构中能量最低的, 其 Rh 和 Rh 的重叠集居只有 0.092, Rh—Rh 键很弱, 可将它看成是二面角为

68.1° 的蝶形. 从表 3 中的数据可以看到, 当蝶形的二面角增大时, 其对应构型的能量也升高, 所以 Rh 和 Rh 有相互靠近而形成更稳定的四面体构型的趋势. 我们从此变化趋势可见, Nb—Nb 键和 Nb—Rh 键相对稳定, 只有 Rh 和 Rh 之间成键在变化, 这在一定程度上可以说明 Rh 原子间成键能力较弱.

另有 4 种平面结构是构型 1, 3, 7 分别对应的梯形、不规则四边形、矩形和构型 9 的菱形, 梯形是平面结构中能量最低的. 从图 1 可知, 三个四边形的 Nb—Rh 键和 Rh—Rh 键的键长变化不大, 但 Nb—Nb 键则有差异. 在矩形中 Nb—Nb 键和 Rh—Rh 键的键长相等, 均为 0.260 nm, 比构型 1, 3 的 Nb—Nb 键键长大很多, 这可用重叠集居的变化规律来解释. 三个四边形中, Nb—Nb 的重叠集居最大, Rh—Rh 的重叠集居最小, 而 Nb—Rh 居中. 梯形中 Nb—Nb 间的重叠集居是 Rh—Rh 间的 4 倍, 在不规则四边形中变为 3 倍, 而在矩形中则是 2 倍, 矩形的 Nb—Nb, Nb—Rh, Rh—Rh 的重叠集居在三个四边形中都是最小的, 其大小也很接近, 这导致 Nb—Nb 键在矩形中较长. 图 2 为矩形结构的分子轨道图: 轨道 17 中四个原子的轨道重叠在一起, 形成一个离域分子轨道, 轨道 18 中分子轨道则定域在 Nb—Nb 键和 Rh—Rh 键上, 轨道 23 中只有 Nb—Nb 键上有 π 键. 说明在矩形中, Nb—Nb 键较强, Rh—Rh 键较弱. 构型 9 的菱形结构是所有平面结构中能量最高的, 对称性也是最高的, 处在对角线方向成键的是两个 Nb 原子, Nb—Nb 间的重叠集居达到 0.866, 成键很强. 四个 Nb—Rh 键的集居都是 0.164, 故其对应的四个边长相等.

比较单个原子的电荷净集居, 可以看到平面结构的 Nb 原子的电荷净集居在 12.091~12.387 之间变化, Rh 原子的电荷净集居则在 16.808~16.855 之间, 而立体构型的 Nb 原子的电荷净集居都小于 12, Rh 原子的电荷净集居均大于 17, 这说明在平面结构中金属键有定域的趋势, 而立体构型的金属键则比较平均, 基本是离域键.

本研究还得到直线和折线型 2 种线型结构. 当尝试其它可能的线型结构时, 发现尝试的构型不比已得到的

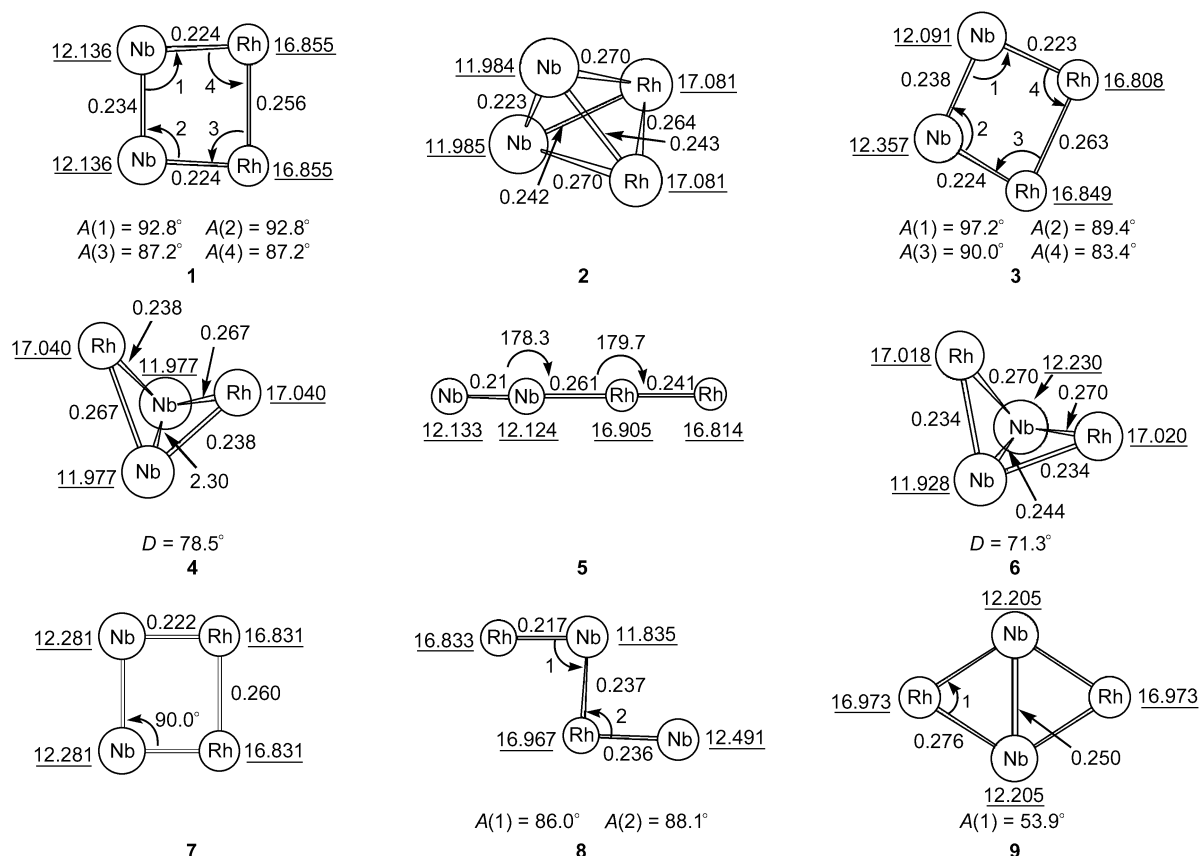


图1 Nb_2Rh_2 异构体几何结构示意图[Mulliken 原子净集居加下划线, 键角 A , 二面角 D , 两原子之间的数字表示键长(nm)]
 Figure 1 Geometry structures of various Nb_2Rh_2 clusters (Mulliken completely populations with underline have been shown, bond angles A , dihedral angles D , other numbers denote bond lengths/nm)

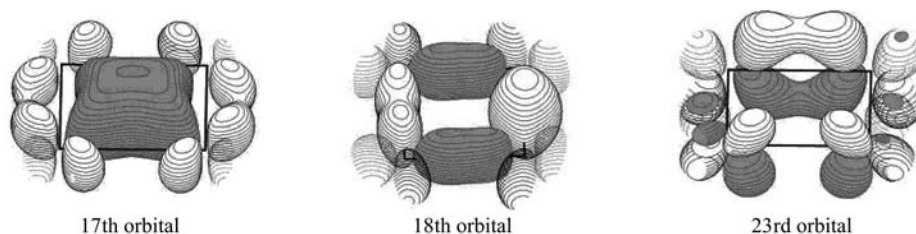


图2 Nb_2Rh_2 的矩形构型的部分成键轨道示意图
 Figure 2 Diagrams for several bonding molecule orbitals of the rectangle of Nb_2Rh_2

表3 不同构型的 Nb_2Rh_2 的能量和电荷集居比较

Table 3 Comparison of energy and Mulliken overlap populations for various Nb_2Rh_2 clusters

		$2S+1$	Symmetry	$E/\text{a.u.}$	$\Delta E/\text{eV}$	Mulliken overlap populations		
						Nb—Nb	Nb—Rh	Rh—Rh
1	Trapezium	1	C_{2v}	-331.6828	1.6680	0.904	0.566	0.222
2	Tetrahedron	1	C_1	-331.7074	1.9836	0.948	0.356	0.092
3	Trapezium	3	C_1	-331.6754	1.3959	0.766	0.644	0.248
4	Butterfly	3	C_2	-331.6943	1.6789	0.876	0.414	0.016
5	Straight-line	5	$C_{\infty v}$	-331.5390	1.9455	1.252	0.288	0.452
6	Butterfly	5	C_s	-331.7018	1.6462	0.692	0.120	0.020
7	Rectangle	5	C_{2v}	-331.6571	1.6127	0.636	0.434	0.346
8	Folded-line	5	C_s	-331.6582	1.7140	0.052	0.976	-0.072
9	Rhombus	5	D_{2h}	-331.3867	1.8669	0.866	0.164	0.126

构型稳定. 对于构型 **5**, 从左至右 Nb—Nb, Nb—Rh, Rh—Rh 的重叠集居分别是 1.252, 0.288 和 0.452, 呈明显的强弱键交替现象. 构型 **8** 的三个 Nb—Rh 键也有强弱键交替现象, 从上至下 Rh—Nb, Nb—Rh, Rh—Nb 的重叠集居分别是 0.976, 0.388, 0.558. 折线形的 4 个单电子全部在 Nb 原子上, 而 Rh 上没有电子. 上端的 Nb 原子的自旋密度为 1.255, 原子集居是 11.835, 它与两个 Rh 原子连接, 对成键贡献很大; 而下端的 Nb 原子的自旋密度为 3.370, 比上面的 Nb 原子多, 它只与一个 Rh 原子成键, 故它的原子集居要大一些, 达到 12.491.

3 小结

由于前过渡金属价层 d 电子少, 后过渡金属价层 d 电子多, 所以前过渡金属原子易相互吸引成键, 而后过渡金属相互排斥不易成键. 在过渡金属混合簇 Nb_mRh_n ($m, n \leq 2$) 中就表现在 Nb 原子间成键能力较强, Rh 原子间成键能力较弱, 而 Nb 和 Rh 之间的成键能力则介于两者之间. 纯过渡金属团簇原子间以典型的金属键相连, 而混合簇不仅有金属键, 在线型结构中还有强弱交替的定域键. Nb_2Rh_2 的各种构型在自旋多重度较小时稳定.

References

- Lombardi, J. R.; Davis, B. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2431.
- Alonso, J. A. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 637.
- Gingerich, K. A.; Cocke, D. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1, 536.
- Kumar, V.; Kawazoe, Y. *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 125403.
- Wang, X.; Lin, M.-H.; Zhang, Q.-E. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 1689 (in Chinese).
(王娴, 林梦海, 张乾二, 化学学报, **2004**, 62, 1689.)
- Wang, Y.-P.; Gu, Y.-B.; Lin, M.-H.; Zhang, Q.-E. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, 23, 543 (in Chinese).
(王艺平, 顾勇冰, 林梦海, 张乾二, 高等学校化学学报, **2002**, 23, 543.)
- Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 16533.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A. Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- Goursot, A.; Papai, I.; Daul, C. A. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, 52, 799.
- Harada, M.; Dexpert, H. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 565.
- Yang, J.; Toigo, F.; Wang, K. *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 7915.
- Balasubramanian, K.; Liao, D. W. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3989.
- Shim, I. *Mat. Fys. Medd. K. Dan. Vidensk. Selsk.* **1985**, 41, 147.
- Illas, F.; Rubio, J.; Canellas, J.; Ricart, J. M. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 2603.
- Chien, C. H.; Estela, B. B.; Mark, R. P. *Phys. Rev. A* **1998**, 58, 2196.
- Morse, M. D. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 1049.
- Lombardi, J. R.; Benjamin, D. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2431.
- Moskovits, M.; Limm, W. *Ultramicroscopy* **1986**, 20, 83.
- Goodwin, L.; Salahub, D. R. *Phys. Rev. A* **1993**, 47, R774.
- Sohn, K. S.; Lee, S.; Bylander, D. M.; Kleinman, L. *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 9983.
- Klyagina, A. P.; Fursova, D. F.; Levin, A. A.; Gutsev, L. G. *J. Struct. Chem.* **1987**, 28, 31.
- Salahub, D. R. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, 69, 447.
- Hu, Z.; Shen, B.; Deosaran, S.; Lombardi, J. R.; Lindsay, D. M. *SPIE* **1991**, 65, 1599.
- James, A. M.; Kowalczyk, P.; Fournier, R.; Simard, B. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 8504.
- Walch, S. P.; Bauschlicher, C. W. In *Comparison of ab initio Quantum Chemistry with Experiment for Small Molecules*, Ed.: Bartlett, R. J., Reidel, Dordrecht, **1985**.
- Majumdar, D. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 885.

(A0412308 SONG, J. P.; ZHENG, G. C.)