

# 过渡金属团簇 $\text{Cr}_n$ 结构的理论研究

林玉春, 黄 斌, 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, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 应用量子化学从头算方法研究了纯过渡金属 Cr 团簇中的各种组态及金属键, 在 HF/Lan12DZ 水平进行了研究, 并用 MP2 做了电子相关能校正. 通过对其几何结构和电子结构的研究预测:  $\text{Cr}_3$  团簇有直线、V 形、正三角形构型;  $\text{Cr}_4$  有平面构型也有立体构型, 平面构型原子间存在弱弱键现象, 即原子间存在定域键;  $\text{Cr}_5$ 、 $\text{Cr}_6$  则有平面构型也有立体构型, 平面构型有定域键也有离域键, 立体构型则都是离域键.

**关键词:** Cr; 金属团簇; 量子化学

**中图分类号:** O 641.1

**文献标识码:** A

过渡金属 Cr 及其氧化物、碳酸盐在电子功能陶瓷、形状记忆合金、铁氧体及特种电池等领域有着广泛的应用. 由于 Cr 元素极易变价, 不同价的 Cr 离子的离子半径也不同, 致使其在不同应用场合起着不同的作用<sup>[1]</sup>.

近几年来, 由于实验技术的发展, 使得不同尺寸团簇的制取和性质的分析变得可能, 这些方法包括激光溅射、超音速气流膨胀和气体放电等<sup>[2]</sup>; 此外, 计算机和计算技术的发展使得较小团簇的结构和电子性质的从头算和动力学分子模拟成为可能. 纯过渡金属原子团簇是近几年研究的前沿课题. Landis 等<sup>[3,4]</sup>从过渡金属氢化物的形成出发, 重点研究过渡金属价轨道杂化. 例如, 第一过渡金属原子的价轨道为  $3d^n4s^2$ ,  $3d$  电子比  $4s$  电子能量低,  $4s$  轨道较弥散,  $4s$  轨道的电子斥力大于  $3d$  轨道. 当过渡金属原子相互靠近时, 过渡金属  $4s$  轨道易失去 1 个电子形成  $3d^{n+1}s^1$  电子态.  $4p$  轨道与  $4s$  轨道能量相差较远, 在金属团簇中一般不参与杂化, 所以过渡金属团簇价轨道大多是  $sd^n$  杂化, Landis 从过渡金属氢化物的化学键分析得出, 孤对电子一般占据纯  $d$  轨道, 不占据杂化轨道. 本文拟对 Cr 金属团簇的几何结构与电子结构用量子化学的理论方法进行探讨.

## 1 计算方法

计算采用国际通用的 GAUSSIAN98<sup>[5]</sup> 从头算程序, Cr 原子采用 Hay<sup>[6]</sup> 的赝势双价基, 每个金属原子仅对  $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$  电子进行冻芯处理, 对纯 Cr 团簇在 HF 水平上进行了几何构型优化, 并在此基础上用 MP2 对电子相关作了校正. 在计算过程中考虑了较多的多重态构型, 获得的构型经过频率计算验证.

全部计算采用 Dell 高性能服务器计算机, 在 Linux7.2 系统中完成.

## 2 结构与讨论

### 2.1 二元团簇

Cr 的价电子组态为  $3d^54s^1$ ,  $d$  与  $s$  轨道均为半充满状态, 较为稳定存在. 早些年, Bondybey 等用脉冲 YAG 激光溅射法得到  $\text{Cr}_2$  双原子簇, 他们认为  $\text{Cr}_2$  的基态谱项为  $^1g^+$ , 键长为  $0.1677 \text{ nm}$ <sup>[7,8]</sup>. 我们计算得到二聚体  $\text{Cr}_2$  单态体系总能为  $-170.576 \text{ a.u.}$ , 虽然比其它多重度体系总能量略高  $0.05 \text{ a.u.}$ , 但考虑到单态的 HOMO/LUMO 能隙达到  $0.2987 \text{ a.u.}$ , 远远大于其他多重度, 所以我们认为  $\text{Cr}_2$  应以单态为最稳定状态, 与实验相符; 计算得到键长为  $0.1749 \text{ nm}$  也与实验值相近. 当两个 Cr 原子靠近时, 价轨道做  $sd^5$  杂化, 形成单态的电子组态为:  $(3d_g)^2(3d_u)^2(3d_u)^4(3d_g)^2(4s_g)^2$ , 前两个为

收稿日期: 2004-04-03

基金项目: 国家自然科学基金(90206038, 20373053), 教育部重点基金(02124)资助

作者简介: 林玉春(1978-), 男, 硕士研究生.

\* Corresponding author, E-mail: [linmh@xmu.edu.cn](mailto:linmh@xmu.edu.cn)

表 1 金属 Cr 团簇几何结构  
Tab. 1 Geometrical structures of Cr cluster

原子数	几何构型	对称性	多重度	键长/nm	$E_T/a.u.$	$E/a.u.$	频率
2	直线	$D_h$	1	0.1749	-170.576	0.2987	800
2	直线	$D_h$	3	0.1924	-170.627	0.0775	519
2	直线	$D_h$	5	0.1962	-170.634	0.0587	465
2	直线	$D_h$	7	0.2092	-170.825	0.0548	117
3	直线	$D_h$	1	0.1741	-256.323	0.1658	248(2), 351, 658
3	直线	$D_v$	3	0.1847, 0.3892	-256.360	0.2032	68.6, 61.7, 115.4, 218.3
3	直线	$D_v$	5	0.3285, 0.2564	-256.613	0.2401	113.1, 113.9, 293.3, 567.5
3	直线	$D_h$	7	0.3064	-256.544	0.2485	145.8, 148.4, 178.8, 345.7
3	V 型	$C_{2v}$	1	0.2745	-256.341	0.1928	81.6, 83.6, 149.4
3	V 型	$C_{2v}$	3	0.3276	-256.468	0.2312	66.4, 149.4, 195.4
3	V 型	$C_{2v}$	5	0.3301	-256.614	0.1352	242.0, 396.7, 551.5
3	三角形	$D_{3h}$	1	0.1795	-256.743	0.2476	209.0(2), 531.0
3	三角形	$D_{3h}$	5	0.3690	-256.426	0.2080	403.8(2), 569.0
3	三角形	$D_{3h}$	7	0.2688	-256.395	0.2478	474.7(2), 726.7

$$E = E_{LUMO} - E_{HOMO}.$$

孤对电子轨道,后面形成 4 重键,轨道形状为  $D_h$  对称,与实验测定的单态成键情况相似.

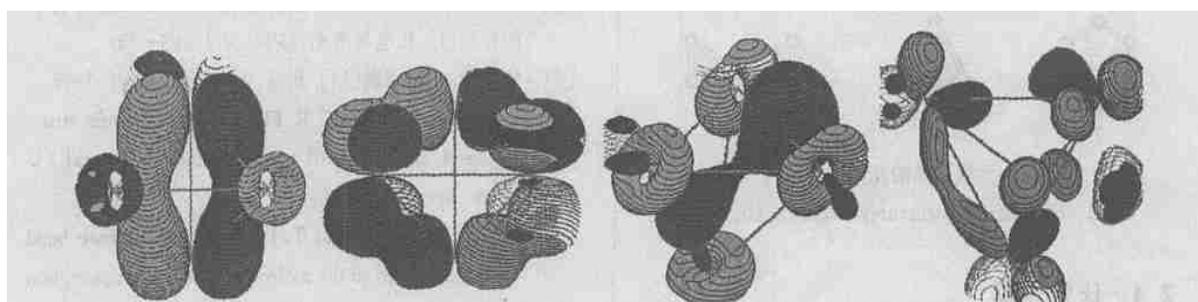
## 2.2 三、四元团簇

计算预测:  $Cr_3$  团簇可有直线、V 形、正三角形 3 种构型,各种构型以低自旋多重度较稳定(表 1). 直线形有中心对称( $D_h$ )或非对称( $C_v$ ),非对称比对称构型能量更低. 正三角形构型单态能量最低,随自旋多重度升高能量也升高. 研究  $Cr_4$  团簇结构的原子间 Mulliken 电荷集居(表 2),发现平面构型中矩形、折线等构型团簇中出现明显的  $Cr_2$  二聚现象如矩形几种多重度  $Cr_1-Cr_2$  原子间距为 0.20 ~ 0.24 nm,  $Cr_2-Cr_3$  间距为 0.20 ~ 0.25 nm,两者相差无几,但 Mulliken 集居相差甚多:  $Cr_1-Cr_2$  间 0.15 ~ 0.19,  $Cr_2-Cr_3$  间 0.05 ~ 0.09. 这种现象也出现在直线形

(对称性为  $D_h$ )的结构中,这些结构中的电荷重叠集居可达到 0.3216,金属之间成键的相互作用比较强,表现为原子间成键强弱交替. 而非直线形的结构中,二聚现象也存在,如折线结构中两边的键长较短为 0.2058 nm,电荷集居较高为 0.1333,而中间两个原子的键长较长(0.2997 nm),电荷集居则较低为 0.1046;蝶型  $Cr_4$  的蝶身键较强,蝶翼键较弱(见图 1).

## 2.3 四元以上团簇

我们试探了五、六元簇的几何结构,优化得到图 2 所列的一些构型,每种构型都得到多种多重度. 在我们得到的构型中,  $Cr_5$  单态直线形的构型总能(-427.312 a.u.)最低,它的 HOMO/LUMO 能隙也最大,为 0.2038 a.u.,我们推测这种构型最稳定.



No. 19

No. 20

No. 27

No. 28

图 1 蝶形、单多重度  $Cr_4$  的部分分子轨道图

Fig. 1 Some molecular orbits of papilionaceous  $Cr_4$  (singlet)

表 2 金属 Cr 四元团簇电荷集居分析

Tab. 2 Mulliken analysis of cluster Cr<sub>4</sub>

构型	对称性	多重度	原子间电荷集居(键长)			
			Cr1-Cr2		Cr2-Cr3	
直线	D <sub>h</sub>	3	0.0987	(0.3855)	0.1452	(0.3148)
直线	D <sub>h</sub>	5	0.1391	(0.2995)	0.3216	(0.1897)
直线	D <sub>h</sub>	7	0.2905	(0.2008)	0.1529	(0.2308)
直线	D <sub>h</sub>	9	0.1240	(0.2081)	0.1796	(0.2328)
矩形	D <sub>2h</sub>	3	0.1873	(0.2399)	0.0985	(0.2414)
矩形	D <sub>2h</sub>	5	0.1477	(0.2405)	0.0501	(0.2478)
矩形	D <sub>2h</sub>	7	0.1603	(0.1965)	0.0506	(0.2005)
正方形	D <sub>4h</sub>	5	0.1113	(0.3007)	0.1113	(0.3007)
蝶形	C <sub>2v</sub>	1	0.2380	(0.2009)	0.1813	(0.3828)
蝶形	C <sub>2v</sub>	5	0.1526	(0.2257)	0.1322	(0.3079)
折线	C <sub>2h</sub>	1	0.1333	(0.2058)	0.1046	(0.2977)
折线	C <sub>2h</sub>	5	0.1015	(0.2435)	0.0870	(0.3102)
菱形	D <sub>2h</sub>	1	0.1788	(0.1859)	0.1788	(0.2257)
菱形	D <sub>2h</sub>	3	0.1438	(0.1936)	0.1438	(0.2058)
菱形	D <sub>2h</sub>	5	0.0853	(0.3238)	0.1276	(0.3117)

原子间成键呈中心对称分布,直线两端的两个 Cr-Cr 键比较强;对应的,这几个键的键长也同样的对称分布,而中间的两个键则相对比较弱.这种原子间成键强弱间隔交替与键长间隔交替也存在于其他构型中.六元簇的多种构型中则以七重度正六边形体系的能量最低,一些立体构型原子间为离域键.较大的 Cr 团簇将另文研究.

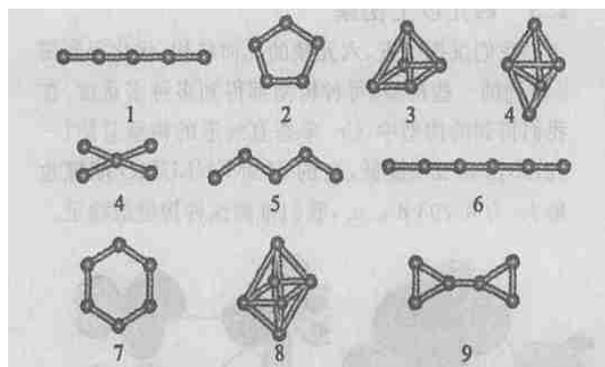


图 2 Cr 五、六元簇可能的几何构型

Fig. 2 Geometrical structures of cluster Cr<sub>n</sub> (n=5, 6)

## 2.4 比较结果

比较这些不同原子数 Cr 过渡金属团簇构型,金属间成键都较为弱,原子间 Mulliken 电子集居相对不大,有的结构处于亚稳态状态.团簇中出现比较明显的二聚现象(在原子数为 4 以上),这种二聚体现

象使团簇的趋于稳定,最明显的作用是团簇中的 HOMO-LUMO 能隙都相当高,如 Cr<sub>4</sub> 团簇能隙一般在 4 eV 以上.过渡金属团簇中成键出现“强弱间隔交替”,即金属簇中除了离域键还有定域键.

Cr 的核外价电子分别为 3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>,由于 d 电子的出现,使其在团簇成键时比较特殊,4p 轨道与 4s 轨道能量相差较远,在金属团簇中一般不参与杂化,所以 Cr 金属成键时采取了 sd<sup>5</sup> 杂化.这与 Landis 的结论相符.

## 参考文献:

- [1] 曹全喜,周晓华,孙志,等. Mn 在 SrTiO<sub>3</sub> 功能陶瓷中的作用[J]. 压电与声光, 1998, 20(1): 59 - 63.
- [2] 张立德. 纳米材料[M]. 北京:化学工业出版社, 1995.
- [3] Firman T K, Landis C R. Electronic and atomic structure, and magnetism of transition metal clusters[J]. Chem. Rev., 2000, 100: 637 - 677.
- [4] Landis C R, Cleveland T, Firman T K. Valence bond concepts applied to the molecular mechanics description of molecular shapes applications to transition metal alkyls and hydrides [J]. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 2 641 - 2 649.
- [5] Frisch M J, Trucks C W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98 (Revision A. 7) [CP]. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 1998.
- [6] Hay P J, Wad R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations[J]. Chem. Phys., 1985, 82(1): 299 - 310.

- [7] Lombardi J R, Davis B. Periodic properties of force constants of small transition-metal and lanthanide clusters [J]. Chem. Rev., 2002, 102: 2 431 - 2 460.
- [8] Bondybey V E, English J H. Electronic structure and vibrational frequency of  $Cr_2$  [J]. Chem. Phys. Lett., 1983, 94: 443.

## Theoretical Study on the Structure for Transition Metal Cluster $Cr_n$

LIN Yu-chun, HUANG Bin, TAN Kai, LIN Meng-hai, ZHANG Qian-er

(Dept. of Chem., State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract :** A theoretical study of quantum chemistry was carried out for structure of transition metal cluster Cr. After analyzing the electronic and geometrical structure, we found that the trimer of chromium may be straight line, broken line or equilateral triangle configuration. The  $Cr_4$  isomers are mostly planar structures: square, rectangle, rhombus .. another are linear structures. There are some strong-weak bonds between metallic atoms, in other words, there have some localization bonds. For cluster  $Cr_5$  or  $Cr_6$ , there have not only planar structures but also some stereoscopic structures, in which are mostly delocalization bonds.

**Key words :** Cr; transition metal cluster; quantum chemistry