

# 二维全同 $Nb_4$ 团簇在 $Cu(100)$ 表面的 结构稳定性和电子性质\*

王晓春 林秋宝 李仁全 朱梓忠†

(厦门大学物理系, 厦门大学理论与天体物理研究所, 厦门 361005)

(2006 年 6 月 24 日收到, 2006 年 10 月 16 日收到修改稿)

使用基于密度泛函理论的第一性原理赝势法和超原胞模型, 研究了吸附在  $Cu(100)$  表面上的二维有序排列的幻数团簇  $Nb_4$  的结构稳定性及其电子结构性质. 计算表明, 四面体结构和平面的菱形结构的  $Nb_4$  团簇都可以稳定地吸附在  $Cu(100)$  表面上, 这个体系很可能有重要的应用前景. 在  $Cu(100)$  表面上, 菱形结构的  $Nb_4$  比四面体结构的  $Nb_4$  更稳定. 从  $Nb_4$  团簇的四面体结构到菱形结构, 需经过的势垒高度约为 0.94 eV/团簇. 电子结构的计算表明, 在  $Nb_4$  吸附后,  $Cu(100)$  表面与  $Nb_4$  团簇间有明显的电荷重新分布, 表面  $Cu$  原子的电子态密度也明显改变.

关键词:  $Nb_4$  团簇, 有序排列, 结构稳定性, 从头计算

PACC: 6146, 6820, 7115A, 7320D

## 1. 引 言

近年来, 关于纳米团簇的制备及其理论的研究成了一个热点<sup>[1-7]</sup>, 这是因为它们在技术上具有巨大的潜在应用价值, 在理论上架起了从分子到常规尺度物质的桥梁. 纳米团簇在几何结构、电子结构、光学性质、磁性等方面的优良特性, 使得应用领域非常广泛, 例如, 在纳米催化, 光学和电子器件, 单电子器件<sup>[5]</sup>, 超高密度磁性记录<sup>[6]</sup>, 量子计算和量子密码<sup>[7]</sup> 等等. 实验上, 用现代的扫描隧道显微镜方法可以操纵小团簇在表面上构成一维或二维的纳米结构<sup>[8-9]</sup>. 在金属衬底上自组织构成的周期性模板, 也可以用来自组织生长高度有序二维排列的纳米结构<sup>[10]</sup>. 用“幻数稳定团簇+模板”的方法, 已经在  $S(111)$ - $7 \times 7$  衬底上制备了尺寸相同、空间分布均匀的多种金属纳米团簇阵列, 如  $Al$ ,  $Ga$ ,  $In$ ,  $Na$  和  $Pb$  等<sup>[11-15]</sup>. 这些实验成果大大推动了关于表面上二维有序排列全同纳米团簇的研究, 其中对这个现象的理论研究也显得较为迫切. 近来, 尽管对吸附在氧化物表面的小金属团簇已有了较多的理论研究<sup>[16, 17]</sup>, 但是对于吸附在金属表面的过渡金属团簇

的理论研究, 却还很少涉及<sup>[18]</sup>. 实验上, 使用特别设计的 UHV 系统在  $Cu(100)$  和  $Cu(111)$  衬底上生长了  $Nb$  的薄层<sup>[19]</sup>, 室温下生长在这两种衬底上的  $Nb$  薄层出现了无特定指向的齿状  $Nb$  结晶. 因此,  $Nb_4/Cu(111)$  和  $Nb_4/Cu(100)$  体系是在理论和实验上都具有研究价值的体系. 面心立方 (fcc) 结构  $Cu$  的 (111) 和 (100) 面具有较低的表面能<sup>[20]</sup>, 是已被广泛研究的表面. 我们已经系统研究了  $Nb_4/Cu(111)$  体系的结构稳定性和电子性质<sup>[18]</sup>. 本文使用第一性原理的方法计算  $Cu(100)$  表面上二维周期性排列的全同幻数过渡金属  $Nb_4$  纳米团簇的结构稳定性及其电子结构性质.

在团簇生长、磁性、热学和光学特性方面, 过渡金属团簇的原子和电子结构扮演着重要角色. 实验表明在丰度、光电效应、物理化学反应和磁性行为中, 过渡金属团簇显示出明显的尺寸效应<sup>[21]</sup>. 对于  $Nb$  团簇, 通过光电子谱已得到它的 HOMO-LUMO 带隙及其成键特性. 关于  $Nb_n$  ( $n = 2-23$  个原子) 的理论计算表明: 含有 4, 8, 10, 15 或者 16 个原子的  $Nb$  团簇是幻数团簇<sup>[22]</sup>. 在这些所计算的团簇中,  $Nb_4$  的 HOMO-LUMO 带隙是最大的, 这表明  $Nb_4$  是非常稳定的团簇.  $Nb_4$  团簇的基态具有规则的四面体结构,

\* 国家自然科学基金(批准号: 30374076)和福建省自然科学基金(批准号: E0320001)资助的课题.

† 通讯作者, E-mail: z Zhu@xmu.edu.cn

边长为  $2.53 \text{ \AA}$ , 总自旋为零.  $\text{Nb}_4$  团簇中原子间特别强的相互作用表明  $\text{Nb}_4$  团簇具有电子的和原子的闭合壳层结构<sup>[23]</sup>. 这正是我们选择在  $\text{Cu}(100)$  表面吸附  $\text{Nb}_4$  团簇的一个原因:  $\text{Nb}_4$  的高度稳定性. 我们期望  $\text{Nb}_4$  吸附在  $\text{Cu}(100)$  表面后依然是稳定的. 其次,  $\text{Nb}_4$  团簇具有立体的四面体结构和平面的菱形结构, 可以比较这两种结构吸附在同一个表面上的稳定性. 这种比较可使我们更好地了解团簇、表面及其相互作用的物理机理. 本文研究了  $\text{Nb}_4$  吸附在  $\text{Cu}(100)$  表面弛豫后的结构稳定性和电子性质, 包括  $\text{Nb}_4$  的吸附位置及其形变、 $\text{Nb}_4$  的吸附能以及吸附物和衬底相互作用的电荷密度和电子态密度的分布等. 结果显示  $\text{Nb}_4$  内部有很强的键, 能够稳定地吸附在  $\text{Cu}(100)$  衬底上, 虽然二维菱形结构的  $\text{Nb}_4$  比四面体结构的  $\text{Nb}_4$  在  $\text{Cu}(100)$  表面上更为稳定. 这个体系很可能有重要的应用价值.

## 2. 理论与方法

计算采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波法, 使用的程序包是 Vienna ab initio simulation package (VASP). 该程序包采用平面波展开, 映射缀加波势 (projector augmented-wave potentials, PAW)<sup>[24-26]</sup> 以及广义梯度近似 (GGA) 形式的交换关联势<sup>[27-28]</sup>. 使用周期性边界条件, 平面波动能截断为  $26.11 \text{ Ry}$ . 在使用  $c(4 \times 4)$  表面超原胞进行计算时, 我们采用了  $3 \times 3 \times 1$  的 Monkhorst-Pack  $k$  点网格点<sup>[29]</sup> 来进行布里渊区的积分. 平面波动能截断和  $k$

点数目均已进行了优化.

计算使用的  $\text{Cu}(100)$  表面超原胞包含了 5 层的 Cu 原子厚片和等于 9 层 Cu 原子高度的真空层. 厚片以及真空层的厚度均是经过优化计算得到的, 由此计算出干净  $\text{Cu}(100)$  表面的电子态密度图与文献<sup>[32]</sup> 的结果符合得很好. 每层 Cu 原子有 8 个原子, 构成  $c(4 \times 4)$  的表面原胞.  $\text{Nb}_4$  团簇对称地吸附在 Cu 原子厚片的两个面上. 这个超原胞可以很好地模拟吸附在  $\text{Cu}(100)$  表面的二维周期性排列的全同  $\text{Nb}_4$  团簇, 包括考虑了吸附的团簇之间的相互作用. 模拟计算开始时, 所有的 Cu 原子处于体原子的位置, 之后除了超原胞中间一层的 Cu 原子外, 其他所有的原子位置都进行了充分的弛豫, 直到这些原子的 Hellmann-Feynman 力均小于  $0.03 \text{ eV/\AA}$ . 晶格常数采用本文计算得到的平衡晶格常数值  $3.63 \text{ \AA}$ .

## 3. 结果与讨论

首先, 我们计算了 Cu 的体材料和干净的  $\text{Cu}(100)$  表面的性质. 计算面心立方的体 Cu 时, 使用了  $16 \times 16 \times 16$  的 Monkhorst-Pack  $k$  网格点, 截断动能为  $26.11 \text{ Ry}$ . 计算得到的平衡晶格常数为  $3.63 \text{ \AA}$ , 与其他理论值  $3.61 \text{ \AA}$ <sup>[30]</sup> 以及实验值  $3.61 \text{ \AA}$ <sup>[31]</sup> 符合得很好. 计算干净的  $\text{Cu}(100)$  表面时, 采用了  $1 \times 1$  的表面原胞和  $13 \times 13 \times 1$  的 Monkhorst-Pack  $k$  网格点. 五层 Cu 原子薄片除了中间层外, 都充分地弛豫. 计算得到的干净  $\text{Cu}(100)$  表面的电子态密度图, 与文献<sup>[32]</sup> 的结果符合得很好.

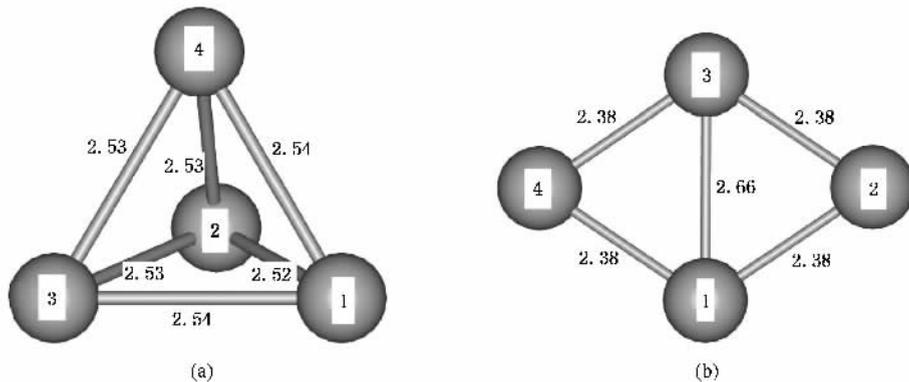


图 1  $\text{Nb}_4$  团簇的最稳 (a) 和亚稳 (b) 结构

其次, 我们计算了自由的  $\text{Nb}_4$  团簇, 得到的能量最低结构 (四面体结构) 和能量次最低结构 (菱形结

构) 列于图 1 中. 表 1 则显示了该两种结构的结合能、HOMO-LUMO 带隙和弛豫后的各原子键长  $d$  等

计算结果以及与文献结果的比较. 能量最低的自由 Nb<sub>4</sub> 团簇稍稍偏离了正四面体结构, 其六个边长在 2.52 到 2.54 Å 之间. 这与文献 [33] 的理论计算结果 (边长在 2.51 到 2.52 Å 之间变化) 符合很好, 但是与文献 [34] 中的结果 (以 2.47 Å 为边长的正四面体) 有所不同. 自由四面体 Nb<sub>4</sub> 团簇的结合能是 3.75 eV/atom, 与实验值  $3.90 \pm 0.16$  eV/atom 和理论值 3.74 eV/atom<sup>[22]</sup> 符合很好. 自由四面体 Nb<sub>4</sub> 团簇的 HOMO-

LUMO 带隙为 1.14 eV, 与文献 [22] 中的数值 1.20 eV 很接近. 对于自由 Nb<sub>4</sub> 团簇, 四面体结构的结合能 (3.75 eV) 比菱形结构的结合能 (3.53 eV) 大了 0.22 eV, 表示四面体结构比菱形结构更稳定. 菱形 Nb<sub>4</sub> 团簇的键长变化范围 (2.38—2.66 Å) 比四面体 Nb<sub>4</sub> 团簇更大一些. 其他关于 Nb<sub>n</sub> 的理论计算<sup>[22, 23]</sup> 也表明, Nb<sub>4</sub> 团簇是具有较高结合能的幻数团簇.

对于 Cu(100) 表面吸附了二维有序排列的 Nb<sub>4</sub>

表 1 弛豫后自由 Nb<sub>4</sub> 团簇的结合能 (eV/atom), HOMO-LUMO 带隙 (eV) 和近邻原子间的键长 (Å)

Nb <sub>4</sub>		结合能	带隙	键长
四面体	本文	3.75	1.14	2.52—2.54
	其他理论计算	3.74 <sup>[22]</sup>	1.20 <sup>[22]</sup>	2.53 <sup>[22]</sup> , 2.47 <sup>[34]</sup> , 2.51—2.52 <sup>[33]</sup>
	实验值	$3.90 \pm 0.16$ <sup>[22]</sup>		
菱形	本文	3.53	0.18	2.38—2.66

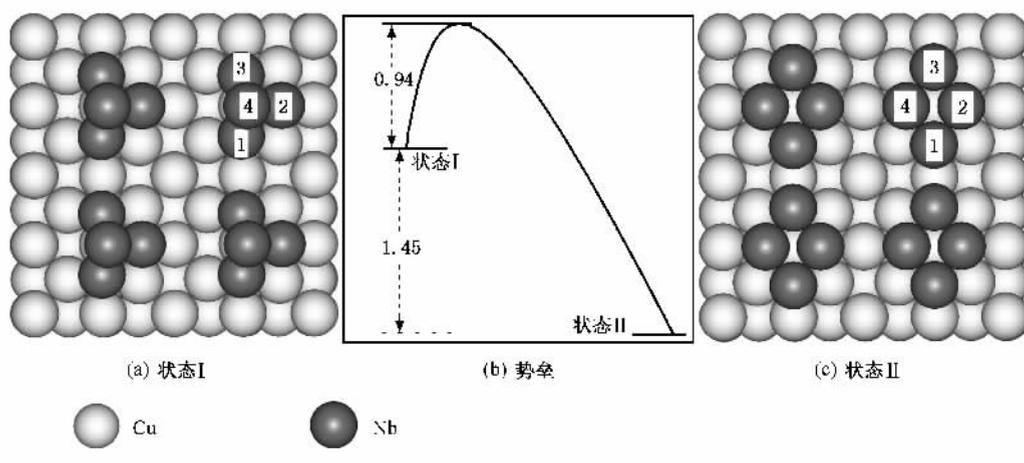


图 2 (a) 状态 I: 有序排列的四面体 Nb<sub>4</sub> 团簇在 Cu(100) 面上 (b) 从状态 I 到状态 II 的势垒 (c) 状态 II: 有序排列的菱形 Nb<sub>4</sub> 团簇在 Cu(100) 面上. 能量单位是 eV

团簇的体系. 经过充分弛豫后的 Nb<sub>4</sub> 四面体结构和菱形结构的键长及吸附能分别列于表 2 中. 相应的两种结构的几何构形则显示在图 2 中. 吸附位置的结果显示, 两种结构的 Nb<sub>4</sub> 团簇的底部原子都倾向位于 Cu(100) 表面空位的上方. 吸附后, 四面体 Nb<sub>4</sub> 团簇为

了适应铜(100)的表面结构, 较明显地改变了自己的形状. 例如, 从 Nb<sub>1</sub> 原子到 Nb<sub>2</sub> 原子的键长 R<sub>12</sub> 变为 3.21 Å, 比自由四面体团簇的相应键长 2.54 Å 增加了 0.67 Å. 其他键长也有不同程度的改变. 菱形团簇在表面吸附后, 形状改变比四面体团簇要小.

表 2 吸附在 Cu(100) 表面上的 Nb<sub>4</sub> 团簇的吸附能 (eV/Nb-atom) 及键长 (Å)

Nb <sub>4</sub> /Cu(100)	吸附能	R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>	R <sub>14</sub>	R <sub>23</sub>	R <sub>24</sub>	R <sub>34</sub>
四面体 Nb <sub>4</sub>	1.51	3.21	2.64	2.51	2.64	2.51	2.60
菱形 Nb <sub>4</sub>	2.10	4.03	2.46	2.47	2.46	2.47	2.83

吸附在 Cu(100) 表面的四面体和菱形 Nb<sub>4</sub> 团簇的吸附能分别是 1.51 eV/Nb-atom 和 2.10 eV/Nb-

atom, 后者大于前者 0.59 eV/Nb-atom (该吸附能定义为  $E_b = (E_{\text{total}} - E_{\text{free-Nb}_4} - E_{\text{clean-Cu(100)})/2/4$ , 除以 2 是

由于每个超原胞含 2 个  $Nb_4$  团簇,再除以 4 是因为每个团簇有 4 个原子). 这表明,菱形团簇与  $Cu(100)$  面的相互作用大于四面体团簇与表面的相互作用. 在  $Cu(100)$  面上,菱形  $Nb_4$  团簇比四面体  $Nb_4$  团簇更为稳定,这与  $Nb_4$  团簇在自由时正好相反. 而当四面体  $Nb_4$  和菱形  $Nb_4$  团簇在  $Cu(111)$  面上吸附时,吸附能分别为  $1.43 \text{ eV/Nb-atom}$  和  $2.00 \text{ eV/Nb-atom}$ <sup>[18]</sup>,均小于在  $Cu(100)$  面上时相应的情况,这表明  $Nb_4$  团簇与  $Cu(111)$  表面的相互作用弱于  $Cu(100)$  表面. 因此在  $Cu(100)$  面上, $Nb_4$  团簇吸附后对比自由态时有了较大的畸变,见表 2.  $Cu$  从四面体团簇过渡到菱形团簇(从图 2(a) 到图 2(c))的势垒的估算值为  $0.94 \text{ eV/cluster}$ ,见图 2(b). 该势垒的计算是把四面体  $Nb_4$  团簇的顶部原子绝热地移动,越过四面体的底部三角形的边过渡到菱形  $Nb_4$  团簇的构形. 移动时超原胞中其他原子保持不动. 由于这个

较大势垒的存在,四面体和菱形  $Nb_4$  团簇应该都可以稳定地存在于  $Cu(100)$  面上. 值得关注的是,如此高密度的四面体或菱形  $Nb_4$  团簇可以稳定存在于  $Cu(100)$  面上,可能会有重要的实际应用,例如在超高密度磁记录、纳米结构器件和催化等方面. 同时,数据也表明:虽然四面体和菱形  $Nb_4$  团簇在  $Cu(100)$  面上时的吸附能较大( $1.51$  和  $2.10 \text{ eV/Nb-atom}$ ),但是仍然明显小于两种团簇在自由时各自的结合能( $3.75$  和  $3.53 \text{ eV/Nb-atom}$ ),这意味着  $Nb_4$  团簇内部原子间的相互作用仍然明显大于  $Nb_4$  团簇与  $Cu(100)$  表面的相互作用. 在  $Cu(111)$  面上时,四面体团簇过渡为菱形团簇的势垒为  $1.21 \text{ eV/cluster}$ <sup>[18]</sup>,该势垒大于  $Nb_4$  团簇在  $Cu(100)$  面上的过渡势垒  $0.94 \text{ eV/cluster}$ . 对比  $Cu(111)$  面,四面体  $Nb_4$  团簇在  $Cu(100)$  面上更容易过渡到菱形团簇.

为了了解  $Nb_4$  团簇与  $Cu(100)$  表面相互作用的

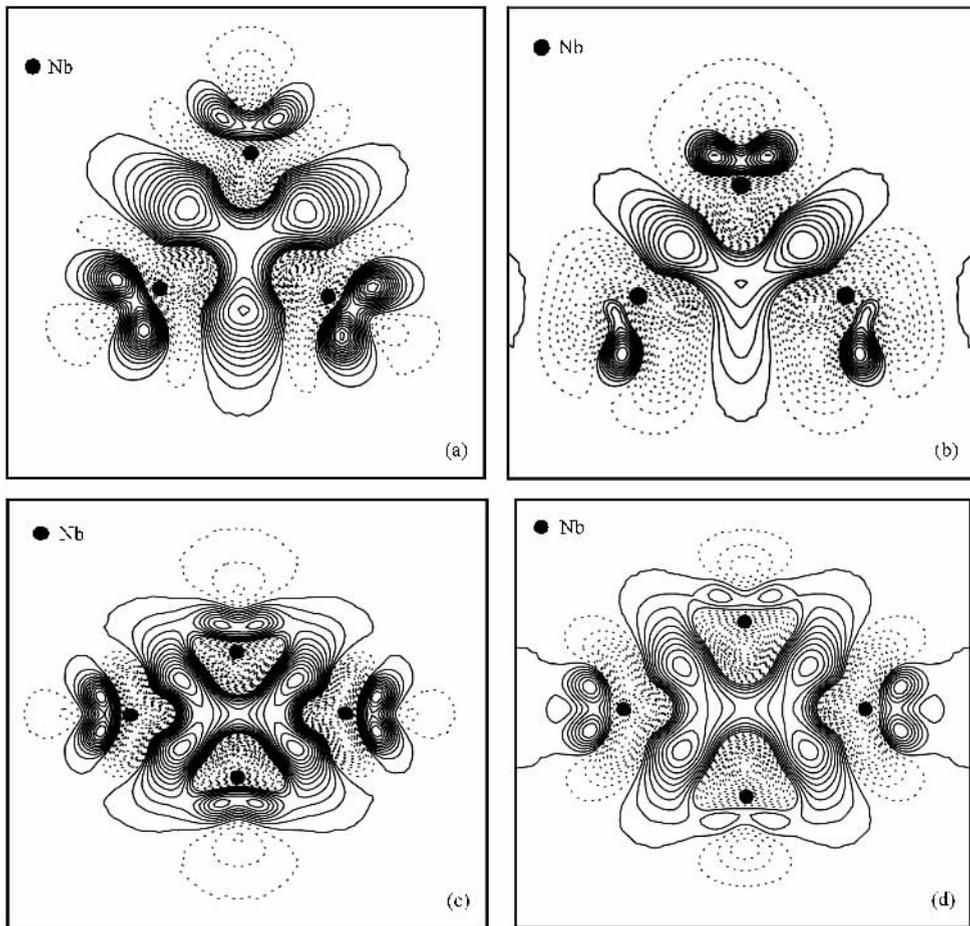


图 3 电荷密度差  $\Delta\rho(r)$  等高线图 (a)自由四面体  $Nb_4$  团簇的底面 (b)吸附在  $Cu(100)$  面上的四面体  $Nb_4$  团簇的底面 (c)自由菱形  $Nb_4$  团簇;(d)吸附在  $Cu(100)$  表面的菱形  $Nb_4$  团簇(实线和虚线分别对应于  $\Delta\rho > 0$  和  $\Delta\rho < 0$  的情况)

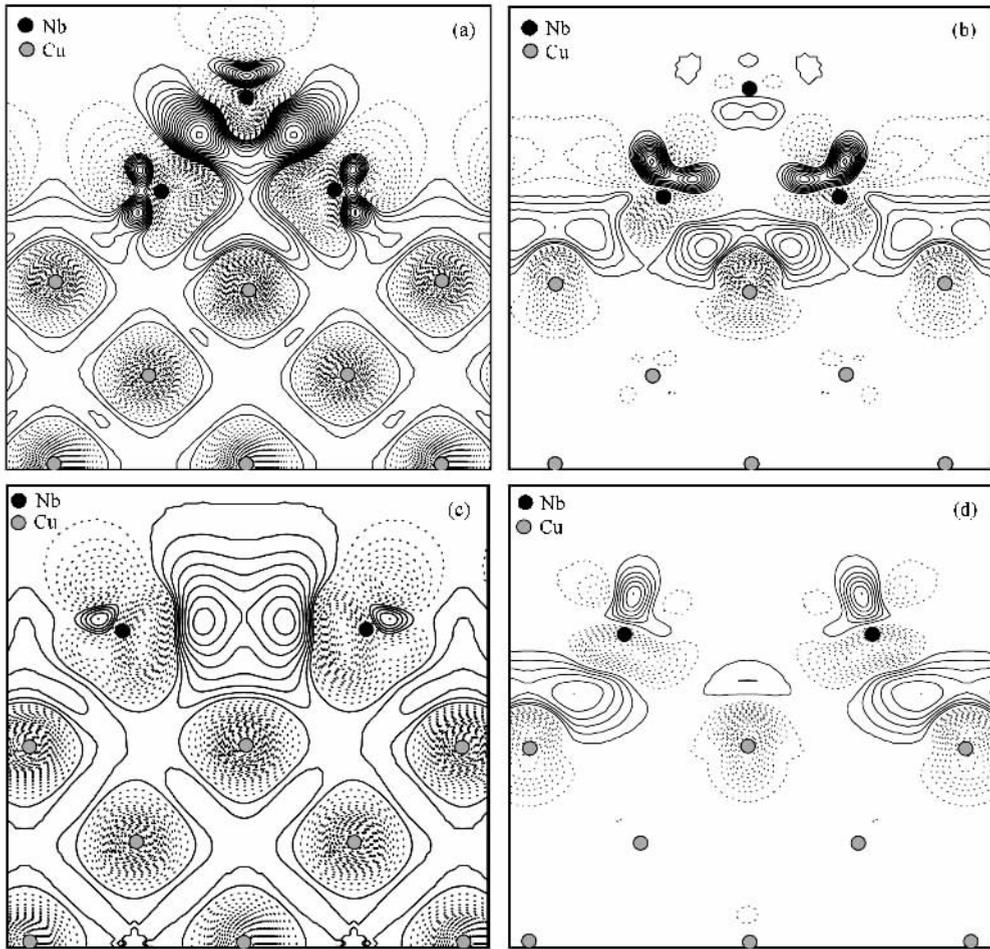


图4 Nb<sub>4</sub> 吸附在 Cu(100) 上的电荷密度差等高线图 (a) 四面体 Nb<sub>4</sub> 吸附在 Cu(100) 上的  $\Delta\rho_1(\mathbf{r})$  图, 该图的平面垂直于 Cu(100) 并且穿过 Nb<sub>1</sub>、3、4 原子 (见图 2(a)); (b) 电荷密度差  $\Delta\rho_2(\mathbf{r})$  图, 其他与 (a) 相同 (c) 菱形 Nb<sub>4</sub> 团簇吸附在 Cu(100) 上, 该图的平面垂直于 Cu(100) 面并且穿过 Nb<sub>1</sub> 和 Nb<sub>3</sub> 原子 (见图 2(c)); (d) 电荷密度差值  $\Delta\rho_2(\mathbf{r})$  图, 其他与 (c) 相同 (实线和虚线分别对应  $\Delta\rho > 0$  和  $\Delta\rho < 0$  的情况)

特征, 图 3 和图 4 分别画出了自由的 Nb<sub>4</sub> 团簇以及 Nb<sub>4</sub>/Cu(100) 吸附体系的差分电荷密度的等高线图. 其中图 3 和图 4(a) 和 (c) 差分电荷密度  $\Delta\rho_1(\mathbf{r})$  定义为

$$\Delta\rho_1(\mathbf{r}) = \rho(\text{Nb}_4/\text{Cu}(100)) - \sum_{\mu} \rho_{\text{atom}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}), \quad (1)$$

即体系自洽时的总电荷密度与该体系独立的原子电荷密度叠加的差值, 该差值可以很好地显示原子间的成键特征. 图 3(b) 和 (d) 所示的平面平行于 Cu(100) 表面并且分别穿过四面体 Nb<sub>4</sub> 团簇底面的三个 Nb 原子和菱形 Nb<sub>4</sub> 团簇的四个 Nb 原子, 图中电荷增加和减少的部分分别用实线和虚线标出. 对于四面体和菱形两种结构, 无论是自由的还是吸附的 Nb<sub>4</sub> 团簇, 图 3 显示其团簇内部 Nb 原子之间都有

很强的共价键 (电荷密度分布的方向性很强), 即团簇在 Cu 表面吸附后其内部的 Nb 原子间都仍然保持了很强的共价键特征. 图 4(a) 和 (c) 再次显示了团簇内部 Nb 原子之间以及团簇与 Cu 表面间很强的共价结合特征. 同样地, 在 Cu(111) 面上, 这种很强的共价结合特征再次在团簇内部 Nb 原子之间以及团簇原子与 Cu(111) 表面 Cu 原子间显现出来, 只是略微弱于 Cu(100) 面. 为了表征吸附物与衬底之间的电荷转移, 还定义了另一种差分电荷密度  $\Delta\rho_2(\mathbf{r})$  为

$$\Delta\rho_2(\mathbf{r}) = \rho(\text{Nb}_4/\text{Cu}(100)) - \rho(2D_{-}\text{Nb}_4) - \rho(\text{Cu}(100)), \quad (2)$$

式中  $\rho(\text{Nb}_4/\text{Cu}(100))$  和  $\rho(\text{Cu}(100))$  分别是吸附和没有吸附的 Cu(100) 面的电荷密度,  $\rho(2D_{-}\text{Nb}_4)$  是去掉表面后的 Nb<sub>4</sub> 薄片的电荷密度. 图 4(b) 和 (d) 所

示的平面垂直于Cu(100)面,并且分别穿过Nb1,3,4原子(见图2(a))或Nb1,3原子(见图2(c)).图4(b)和(d)则表明了团簇与表面之间的电荷转移,可以看出,处于吸附的Nb<sub>4</sub>团簇与衬底Cu(100)表面之间的电荷有较明显的重新分布.同时也看到这种电荷的重新分布只发生在表面Cu原子层附近,也就是说,离表面较深的Cu原子层的电荷密度在团簇吸附后几乎没有多少变化,这种现象是金属内屏蔽效应的反映.在Cu(111)面上,该屏蔽效应现象同样存在<sup>[18]</sup>,反映了金属内屏蔽效应的普遍性.Nb<sub>4</sub>团簇与衬底Cu(100)表面之间电荷的重新分布和电荷转移都说明了吸附物和衬底之间有很强的相互作用,使得吸附物能牢固地吸附在衬底上.另一方面,图3以及自由Nb<sub>4</sub>团簇的结合能数据都表明Nb<sub>4</sub>团簇内部的结合力更强,正是这种Nb<sub>4</sub>团簇内部很强的共价键使得它们吸附在Cu(100)表面后依然保持稳定的团簇形态,无论是对于四面体结构还是菱形结构的Nb<sub>4</sub>团簇都是如此.吸附在Cu(100)表面后,菱形结构比四面体结构的Nb<sub>4</sub>团簇更稳,是因为吸附后菱形结构团簇的配位数较大,也就是说菱形团簇中与表面有直接相互作用的原子数比四面体团簇更多.

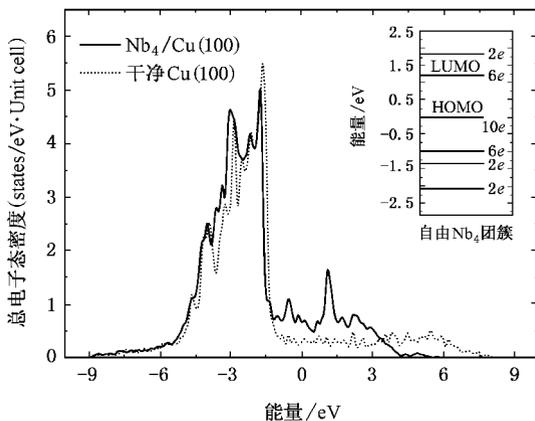


图5 干净的Cu(100)表面(虚线)和四面体Nb<sub>4</sub>吸附的Cu(100)面上(实线)的总电子态密度(TDOS).自由的四面体Nb<sub>4</sub>团簇的能级图嵌在右上角.费米能级在0 eV处

图5是干净的Cu(100)表面和吸附了四面体Nb<sub>4</sub>团簇的Cu(100)表面的总电子态密度(TDOS),费米能级设为0 eV,自由四面体Nb<sub>4</sub>团簇的能级图嵌在图内右上角.图6画出了体系中部分原子的d-分波态密度(PDOS),图6(a)是吸附在Cu(100)面上的

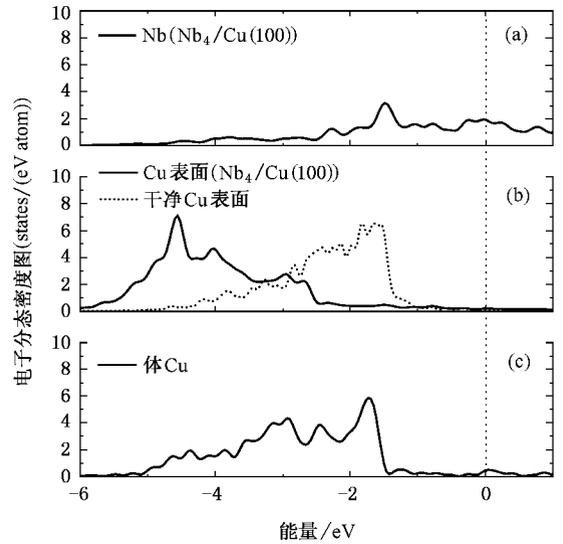


图6 d-分量电子分态密度图(PDOS)(a)四面体-Nb<sub>4</sub>/Cu(100)上Nb<sub>4</sub>团簇底部Nb原子的PDOS(b)干净的Cu(100)表面Cu原子(虚线)和四面体-Nb<sub>4</sub>/Cu(100)面Nb<sub>4</sub>团簇正下方表面Cu原子(实线)的PDOS;(c)体材料时的Cu原子的PDOS.费米能级在0 eV

四面体团簇的底部Nb原子的PDOS;图6(b)是干净Cu(100)表面的Cu原子和吸附了四面体团簇后处于四面体团簇正下方的Cu原子的PDOS;图6(c)是体材料时Cu原子的PDOS.由于s-和p-电子的PDOS都很小,相对于d-电子态的值可以忽略,因此只画出d-电子态的PDOS值.由图5可见,费米能级附近的态数由于Nb团簇的吸附而大大增加了,能量在-1.5 eV到-4.5 eV之间的主峰(主要是Cu的d-电子的贡献)也由于团簇的吸附而稍有改变.由图6(a)也可以看出,费米能级附近的态主要来自吸附的Nb<sub>4</sub>团簇的贡献,Nb团簇对-1.4 eV附近的峰值也有一定的贡献.图6(b)对比了干净的Cu表面原子和吸附了团簇后的Cu表面原子的PDOS,清楚地表明了表面层Cu原子的电子态在Nb团簇吸附后发生了非常大的变化,主峰向低能端发生了很大的移动,这也说明了Nb团簇与表面有很强的相互作用.整个相互作用可以概括为团簇Nb原子的d-电子和Cu(100)表面Cu原子d-电子的相互作用,这一点是与Nb<sub>4</sub>团簇在Cu(111)面上的情况是一致的<sup>[18]</sup>.吸附了菱形结构Nb<sub>4</sub>团簇的Cu(100)表面和吸附了四面体Nb<sub>4</sub>团簇的Cu(100)表面相比,其总电子态密度(TDOS)和d-分波态密度(PDOS)图有着相似的特征.

## 4. 结 论

综上所述, 使用基于密度泛函理论的平面波法和超原胞模型, 计算了在 Cu(100) 表面上周期性二维有序排列的全同 Nb<sub>4</sub> 团簇的结构稳定性和电子态性质. 结果表明, 四面体和菱形的 Nb<sub>4</sub> 团簇在 Cu(100) 表面上都可以稳定地存在, 其中菱形 Nb<sub>4</sub> 团簇有更大的吸附能. 而对于自由的 Nb<sub>4</sub> 团簇, 则四面体的 Nb<sub>4</sub> 团簇有更大的结合能. 这些结果说明 Nb<sub>4</sub> 团簇与 Cu(100) 表面有较强的相互作用. 从四面体过渡到

菱形 Nb<sub>4</sub> 团簇需经过的势垒约为 0.94 eV/cluster, 由于该势垒的存在, 使得四面体和菱形的 Nb<sub>4</sub> 团簇在 Cu(100) 面上都可以稳定存在. 实验上也应该能够区别这两种稳定的构形. 第一原理的电荷密度和电子态密度的计算说明, 由于 Nb<sub>4</sub> 团簇在 Cu(100) 面上的吸附, 使得团簇与衬底之间的电荷密度进行了明显的重新分布, 也显著地改变了表面层 Cu 原子的电子结构. Nb<sub>4</sub> 团簇与 Cu(100) 面之间的相互作用具有明显的方向性, 并且主要由 Nb-d 电子和 Cu-d 电子的相互作用构成.

- [ 1 ] Yan L , Zhang Y P , Peng Y P , Pang S J , Gao H J 2001 *Acta Phys . Sin .* **50** 2132 ( in chinese ) [ 闫 隆、张永平、彭毅萍、庞世谨、高鸿钧 2001 物理学报 **50** 2132 ]
- [ 2 ] Yan L , Zhang Y P , Peng Y P , Pang S J , Gao H J 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 1017 ( in Chinese ) [ 闫 隆、张永平、彭毅萍、庞世谨、高鸿钧 2002 物理学报 **51** 1017 ]
- [ 3 ] Tang W H , Fu X L , Zhang Zh Y , Li L H 2006 *Chin . Phys .* **15** 773
- [ 4 ] Zhang W J , Wang T M , Rong A L , Cui M 2006 *Chin . Phys .* **15** 692
- [ 5 ] Kim T W , Choo D C , Shim J H , Kang S O 2002 *Appl . Phys . Lett .* **80** 2168
- [ 6 ] Sun S , Murray C B , Weller D , Folks L , Moser A 2000 *Science* **287** 1989
- [ 7 ] Petroff P M , Lorke A , Imamoglu A 2001 *Phys . Today* May 46
- [ 8 ] Eigler D M , Schweizer E K 1990 *Nature* **344** 524
- [ 9 ] Li Q X , Yang J L , Ding C G , Wang K L , Li J M 1999 *Acta Phys . Sin .* **48** 1086 ( in chinese ) [ 李群祥、杨金龙、丁长庚、汪克林、李家明 1999 物理学报 **48** 1086 ]
- [ 10 ] Harald Brune , Marcella Giovannini , Karsten Bromann & Klaus Kern 1998 *Nature* **394** 451
- [ 11 ] Li J L , Jia J F , Liang X J , Liu X , Wang J Z , Xue Q K , Li Z Q , Tse J S , Zhang Z , Zhang S B 2002 *Phys . Rev . Lett .* **88** 066101
- [ 12 ] Jia J F , Liu X , Wang J Z , Li J L , Wang X S , Xue Q K , Li Z Q , Zhang Z , Zhang S B 2002 *Phys . Rev . B* **66** 165412
- [ 13 ] Wu K H , Fujikawa Y , Nagao T , Hasegawa Y , Nakayama K S , Xue Q K , Wang E G , Briere T , Kumar V , Kawazoe Y , Zhang S B , Sakurai T 2003 *Phys . Rev . Lett .* **91** 126101
- [ 14 ] Li S C , Jia J F , Dou R F , Xue Q K , Batyrev I G , Zhang S B 2004 *Phys . Rev . Lett .* **93** 116103
- [ 15 ] Zhang L X , Zhang S B , Xue Q K , Jia J F , Wang E G 2005 *Phys . Rev . B* **72** 033315
- [ 16 ] Inntam C , Moskaleva LV , Yudanov IV , Neyman K M , Notker R 2006 *Chem . Phys . Lett .* **417** 515
- [ 17 ] Moseler M , Kkinen H Ha , Landmann U 2002 *Phys . Rev . Lett .* **89** 176103
- [ 18 ] Wang X C , Lin Q B , Li R Q , Zhu Z Z 2006 *Phys . Rev . B* **73** 245404
- [ 19 ] Masek K , Matolin V 2001 *Vacuum* **61** 217
- [ 20 ] Wang X C , Jia Y , Yao Q K 2004 *Surf . Sci .* **551** 179
- [ 21 ] Kumar V , Esfarjani K , Kawazoe Y 2001 in *Clusters and Nanomaterials* ( Springer Series in Cluster Physics ) ( Springer Verlag , Heidelberg , ) p9
- [ 22 ] Kumar V , Kawazoe Y 2002 *Phys . Rev . B* **65** 125403
- [ 23 ] Moro R , Xu X S , Yin S G , Heer W A 2003 *Science .* **300** 1265
- [ 24 ] Kresse G , Hafner J 1993 *Phys . Rev . B* **47** 558
- [ 25 ] Kresse G , Furthmüller J 1996 *Comput . Mater . Sci .* **6** 15
- [ 26 ] Kresse G , Furthmüller J 1996 *Phys . Rev . B* **54** 11169
- [ 27 ] Perdew J P , Chevary J A , Vosko S H , Jackson K A , Pederson M R , Singh D J , Fiolhais C , 1992 *Phys . Rev . B* **46** 6671
- [ 28 ] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys . Rev . B* **45** 13244
- [ 29 ] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys . Rev . B* **13** 5188
- [ 30 ] Monachesi P , Chiodo L , Sole R Del 2004 *Phys . Rev . B* **69** 165404
- [ 31 ] Wyckoff R W G 1982 *Crystal Structures* 2nd ed. ( Wiley , New York )
- [ 32 ] Wang S , Cao Y , Rikvold P A 2004 *Phys . Rev . B* **70** 205410
- [ 33 ] Gronbeck H , A Rosen 1996 *Phys . Rev . B* **54** 1549
- [ 34 ] Goodwin L , Salahub S R 1993 *Phys . Rev . A* **47** R774

# Structural stability and electronic properties of ordered identical Nb<sub>4</sub> clusters on the Cu(100) surface<sup>\*</sup>

Wang Xiao-Chun Lin Qiu-Bao Li Ren-Quan Zhu Zi-Zhong<sup>†</sup>

( Department of Physics , and Institute of Theoretical Physics and Astrophysics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China )

( Received 24 June 2006 ; revised manuscript received 16 October 2006 )

## Abstract

First-principles density-functional theory and supercell models are employed to study the structural stability and electronic properties of the periodic two-dimensional arrays of identical Nb<sub>4</sub> clusters on the Cu(100) surface. The total-energy calculations show that Nb<sub>4</sub> clusters with both tetrahedron and quadrangle configurations can be stably absorbed on the Cu(100) surface, which might have important applications. The adsorption of quadrangular Nb<sub>4</sub> clusters is shown to be more stable than that of tetrahedral Nb<sub>4</sub>. The energy barrier for the transition of tetrahedral Nb<sub>4</sub> adsorption to the quadrangular one is around 0.94 eV/cluster. Electronic structure calculations suggest that adsorption of Nb<sub>4</sub> on Cu(100) surface causes significant charge redistributions between the surface Cu layer and the Nb<sub>4</sub> adsorbate leading to remarkable changes in the electronic structure of the copper surface.

**Keywords** : Nb<sub>4</sub> clusters , ordered arrays , structural stabilities , *ab initio* calculations

**PACC** : 6146 , 6820 , 7115A , 7320D

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10374076 ) and the Natural Science Foundation of Fujian Province ( Grant No. E0320001 ).

<sup>†</sup> E-mail : zzhu@xmu.edu.cn