

中性和带电小钨团簇的第一性原理研究*

徐 勇 王贤龙 曾 雉†

(中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室, 合肥 230031)

(2008 年 12 月 25 日收到 2009 年 1 月 15 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算了中性和带电小钨团簇 W_n ($n = 3-6$) 的构型, 得到了一些能量较低的结构, 它们都有可能是团簇的基态. 研究发现, 这些团簇大多具有较低的自旋多重度: 中性小钨团簇为自旋单态或三重态, 带电小钨团簇为自旋双重态或四重态. 当 $n > 3$ 时, 小钨团簇具有三维立体结构. 通过拟合光电子谱、计算垂直离化能并与实验值比较, 进一步讨论了带负电小钨团簇的基态结构.

关键词: 小钨团簇, 构型, 密度泛函理论

PACC: 3640B, 7115M

1. 引 言

多年以来, 过渡金属团簇无论在实验还是理论计算上都已经得到了广泛的研究^[1,2]. 因为小钨团簇在吸收氮气方面具有独特的尺寸依赖行为, 近年来也引起了研究人员的关注^[3-6]. 吸收氮气并与氮气反应是催化合成氨气的重要步骤, 因此研究纳米尺寸的小团簇与氮气的反应可能会得到性能更高的催化剂. 弄清小钨团簇的几何结构和电子结构性质是研究小钨团簇与其他物质反应问题的基础, 而由于目前的实验条件有限, 理论计算结果具有尤其重要的作用.

到目前为止, 已经有一些利用量子化学的方法研究小钨团簇的报道^[7-10]. Cai 等^[7]用全电子高斯型基组的 BP86 水平下的密度泛函计算了 W_n ($n = 1-4$), 得出 W_3 团簇基态具有等边三角形的稳定构型, W_4 团簇基态具有畸变的四面体结构, 两者都为自旋单态. Wu 等^[8]利用 B3LYP/LanL2DZ 水平下的密度泛函, 通过在势能面上寻找局域极小值研究得出了中性和带电 W_2 团簇在给定不同自旋多重度下的不同平衡键长. Sun 等^[9]用 BPW91 密度泛函和 Stuttgart 相对论核势基组计算得到 W_4 团簇在其基态下具有正四面体结构和 Jahn-Teller 畸变四面体结构两个简并的构型. Yamaguchi 等^[10]利用 B3LYP/LanL2DZ 水

平下的密度泛函理论(DFT)研究了原子数 $n = 3-6$ 的中性和带电小钨团簇. 对于一定尺寸的小钨团簇, 文献 [10] 计算得到了若干个低能稳定构型, 这些构型大多都具有低的自旋多重度. 对于中性小钨团簇, 自旋多重度为 1 或 3; 对于带电小钨团簇, 自旋多重度为 2 或 4. 文献 [10] 还发现当 $n > 3$ 时, 团簇已经实现从二维平面结构到三维立体结构的转变.

鉴于目前发表的结果有一定的差异以及对 W_5 和 W_6 团簇研究较少的现状, 本文利用基于 DFT 的第一性原理方法研究了原子数 $n = 3-6$ 的中性和带电小钨团簇 W_n , 给出了中性和带电小钨团簇 W_n ($n = 3-6$) 的稳定构型. 通过对团簇不同初始结构的优化, 得到了一些低能稳定构型, 由于它们之间的能量差非常小, 所以都有可能是团簇的基态. 对于带负电团簇, 还拟合了光电子谱并且计算了垂直离化能(VDE), 通过与实验值比较, 进一步讨论了带负电小钨团簇的基态结构.

2. 计算方法

计算中使用的是基于 DFT 和局域自旋密度近似^[11]理论基础上的 VASP 程序包^[12]. 采用了投影缀加波势描述芯电子和价电子的相互作用, 波函数在能量截断半径为 500 eV 的平面波基组中展开. 计算中, 将小钨团簇放在一个晶格常数为 1.5 nm 的简单

* 国家自然科学基金(批准号:10804110)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zzeng@theory.issp.ac.cn

立方超原胞中,通过测试超原胞尺寸对计算结果所产生的影响,可以确定这一尺寸的超原胞已经足够大,以致于可以消除团簇本身和它在周期结构中镜像之间相互作用的影响.由于超原胞的尺寸比较大,在第一布里渊区的求和仅取 Γ 点.

在寻找团簇的基态构型时,对于每一个尺寸的小钨团簇,本文选择多种高对称性的初始结构,用共轭梯度方法对其进行优化.原则上计算得出能量最小的构型为基态构型,考虑到计算方法的精确性,同时也给出了能量相差在 0.400 eV 以内的团簇构型,并且认为平均每个原子的能量差在 0.10 eV 之内的几何结构都是团簇可能的基态稳定构型.

对于带负电小钨团簇,本文计算了洛伦兹展宽的电子态密度(DOS),并与实验所得的光电子谱^[13]进行比较,确定了带负电小钨团簇的基态稳定构型.同时还计算了 VDE,并与实验结果进行比较^[14].

3. 结果及讨论

3.1. 带负电小钨团簇

因为已有一些实验结果被报道出来,因此本文先给出带负电小钨团簇 W_n^- ($n = 3-6$) 的计算结果^[13,14].带负电小钨团簇 W_n^- ($n = 3-6$) 低能稳定构型如图 1 所示.表 1 给出了其对称点群、相对能量差 ΔE 、自旋多重度和 VDE.

对于 W_3^- 团簇,发现了两个低能稳定构型. $W_3^-(a)$ 具有较低的能量,为自旋双重态,对称性为 C_{2v} 的等腰三角形结构,底边比腰长 3.4%. $W_3^-(b)$ 的能量比 $W_3^-(a)$ 仅仅高了 0.003 eV,它同样是自旋双重态的等腰三角形结构,底边比腰短 3.0%. $W_3^-(a)$ 与 Yamaguchi 等^[10]给出的结果类似,但是文献^[10]没有得出 $W_3^-(b)$ 构型.

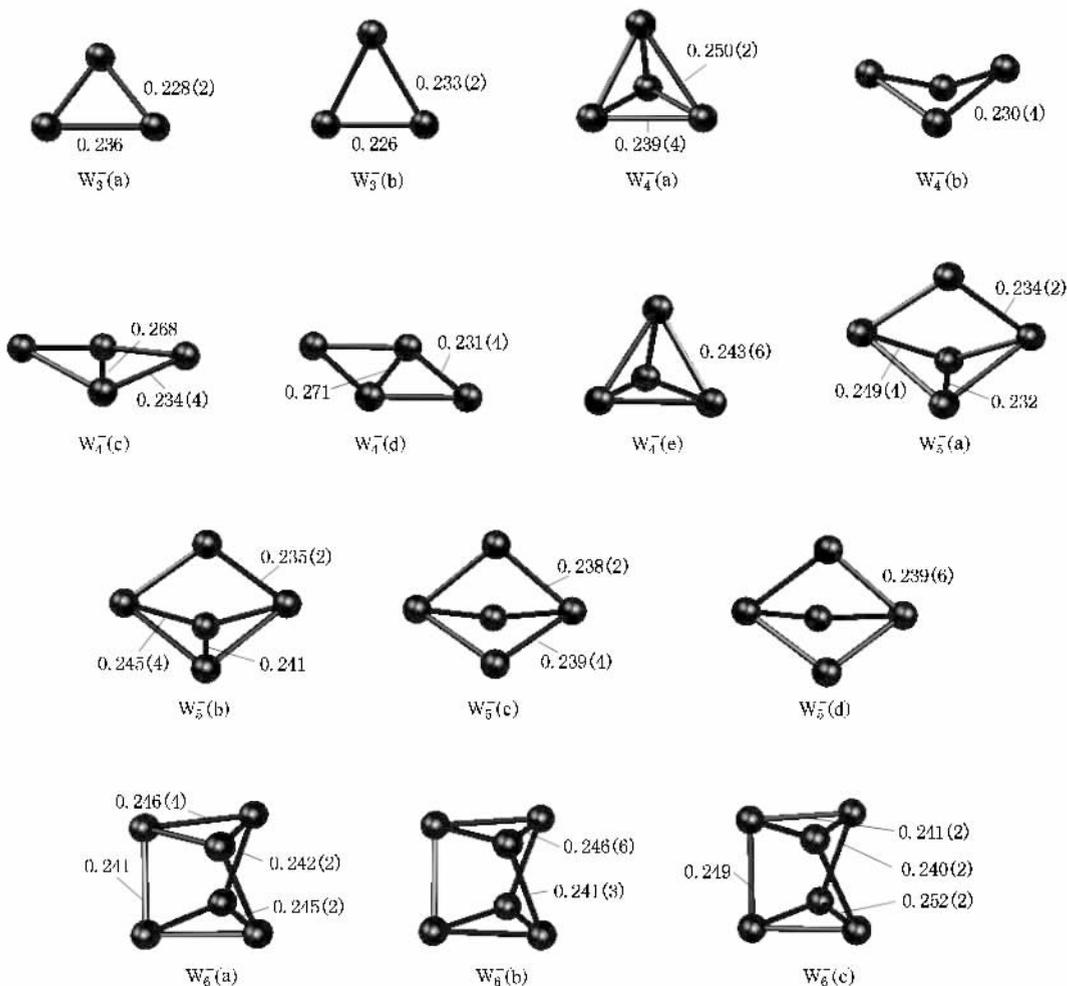


图 1 带负电小钨团簇 W_n^- ($n = 3-6$) 低能稳定构型 键长单位为 nm, 括号内数字表示等长的键数

表 1 带负电小钨团簇 W_n^- ($n = 3-6$) 的对称点群、相对能量差 ΔE 、自旋多重度和 VDE (括号内为文献 [14] 实验值)

团簇	对称点群	$\Delta E/eV$	自旋多重度	VDE/eV
$W_3^-(a)$	C_{2v}	0.000	2	2.560 (1.44)
$W_3^-(b)$	C_{2v}	0.003	2	2.560
$W_4^-(a)$	D_{2d}	0.000	2	2.722 (1.64)
$W_4^-(b)$	D_{2d}	0.227	2	2.418
$W_4^-(c)$	C_{2v}	0.327	4	2.496
$W_4^-(d)$	D_{2h}	0.358	2	2.553
$W_4^-(e)$	T_d	0.364	6	2.403
$W_5^-(a)$	C_{2v}	0.000	4	2.594 (1.58)
$W_5^-(b)$	D_{2d}	0.127	2	2.475
$W_5^-(c)$	C_{2v}	0.141	4	2.486
$W_5^-(d)$	D_{2h}	0.163	2	2.436
$W_6^-(a)$	D_3	0.000	2	2.456 (1.48)
$W_6^-(b)$	D_3	0.007	4	2.439
$W_6^-(c)$	C_2	0.040	4	2.384

对于 W_4^- 团簇,得到了五个低能稳定构型。 $W_4^-(a)$ 具有最低的能量,为自旋双重态,具有四面体结构,其中相对的两条棱比其他的棱长 4.4%。 $W_4^-(b)$ 能量比 $W_4^-(a)$ 高 0.227 eV,具有 D_{2d} 对称性的“扭曲正方形”结构,为自旋双重态。 $W_4^-(c)$ 能量比 $W_4^-(a)$ 高 0.327 eV,具有 C_{2v} 对称性的“扭曲菱形”结构,为自旋四重态。 $W_4^-(d)$ 能量比 $W_4^-(a)$ 高 0.358 eV,具有 D_{2h} 对称性的“平面菱形”结构,为自旋双重态。 $W_4^-(e)$ 能量比 $W_4^-(a)$ 高 0.364 eV,具有 T_d 对称性的正四面体结构,为自旋六重态。 $W_4^-(a)$ 和 $W_4^-(b)$ 的对称性都为 D_{2d} ,但是 $W_4^-(a)$ 具有更密封的三维结构。Yamaguchi 等^[10]研究得出 W_4^- 团簇的基态构型为具有 D_{2d} 对称性的“扭曲的四面体结构”,与本文得出的 $W_4^-(a)$ 类似。Sun 等^[9]也得到了类似的构型。

对于 W_5^- 团簇,得到了四个低能稳定构型。 $W_5^-(a)$ 具有最低的能量,为自旋四重态,具有 C_{2v} 对称性。 $W_5^-(b)$ 能量比 $W_5^-(a)$ 高 0.127 eV,为自旋双重态,具有 D_{2d} 对称性。 $W_5^-(c)$ 为自旋四重态,能量比 $W_5^-(a)$ 高 0.141 eV,具有 C_{2v} 对称性。 $W_5^-(d)$ 具有 D_{2h} 对称性的自旋双重态,比 $W_5^-(a)$ 高 0.163 eV。 $W_5^-(a)$ 、 $W_5^-(b)$ 和 $W_5^-(c)$ 都是“扭曲的三角双棱锥”结构。这与文献 [10] 的结果类似。 $W_5^-(d)$ 具有完美的四面棱锥结构。这一结构在文献 [10] 中没有给出。

对于 W_6^- 团簇,得到了三个低能稳定构型。 $W_6^-(a)$ 具有最低的能量,为自旋双重态。 $W_6^-(b)$ 能量比 $W_6^-(a)$ 高 0.007 eV,为自旋四重态。 $W_6^-(c)$ 为自旋四重态,能量比 $W_6^-(a)$ 高 0.040 eV。 $W_6^-(a)$ 和 $W_6^-(b)$ 具有对称性为 D_3 的“扭曲八面体”结构。 $W_6^-(c)$ 的结构与前两个类似,只是对称性从 D_3 降低到 C_2 。文献 [10] 得到了两个低能稳定构型,与本文得到的 $W_6^-(a)$ 和 $W_6^-(c)$ 类似。

图 2 给出了 W_4^- 、 W_5^- 和 W_6^- 低能稳定构型的电子 DOS,同时还给出了 Baguenard 等^[13]得到的实验光电电子谱。因为实验数据利用的光子能量为 4.025 eV,并且在结合能约为 4 eV (低动能区域)时主要为热发射过程,所以电子 DOS 图中忽略了这一区域。从图 2 可以看出, $W_4^-(a)$ 的 DOS 与实验结果符合得最好,最有可能是基态能量构型,且 $W_4^-(a)$ 也是计算所得的最低能量构型。对于 W_5^- ,情况较复杂一些,因为计算所得的电子 DOS 都具有类似的特征,与实验结果符合得不如 $W_4^-(a)$ 那么好。对于 W_6^- 情况也类似。然而, $W_5^-(a)$ 和 $W_6^-(a)$ 都是计算所得的最低能量构型。因此,我们认为 $W_5^-(a)$ 和 $W_6^-(a)$ 为最低能量稳定构型。

此外,我们还计算了 W_4^- 、 W_5^- 和 W_6^- 的 VDE,并与 Weidele 等^[14]所得实验结果进行了比较。如图 3 所示,本文的结果与实验结果在数值上虽然存在约 1.0 eV 的差别,然而变化趋势大体一致。

3.2. 中性小钨团簇

图 4 给出了中性小钨团簇 W_n ($n = 3-6$) 低能稳定构型、对称点群、相对能量差 ΔE 和自旋多重度列于表 2。

对于 W_3 团簇,仅得到了 $W_3(a)$ 一个态,为自旋三重态,具有 D_{3h} 对称性的正三角形结构。这与文献 [7, 10] 的研究结果类似。文献 [10] 还给出了另一个低能稳定构型,即具有 C_{2v} 对称性的自旋单态的等腰三角结构。

对于 W_4 ,得到了四个低能稳定构型。 $W_4(a)$ 具有最低的基态能量,为“扭曲四面体”结构,相对的两个棱比其他棱长 8.5%。 $W_4(b)$ 能量比 $W_4(a)$ 高 0.042 eV,具有“扭曲正方形”结构。 $W_4(c)$ 能比 $W_4(a)$ 高 0.170 eV,也具有“扭曲四面体”结构,相对的两条棱比其他棱短 3.2%。 $W_4(d)$ 比 $W_4(a)$ 能量高 0.355 eV,具有“平面菱形”结构。 $W_4(a)$ 、 $W_4(b)$ 和 $W_4(c)$ 都

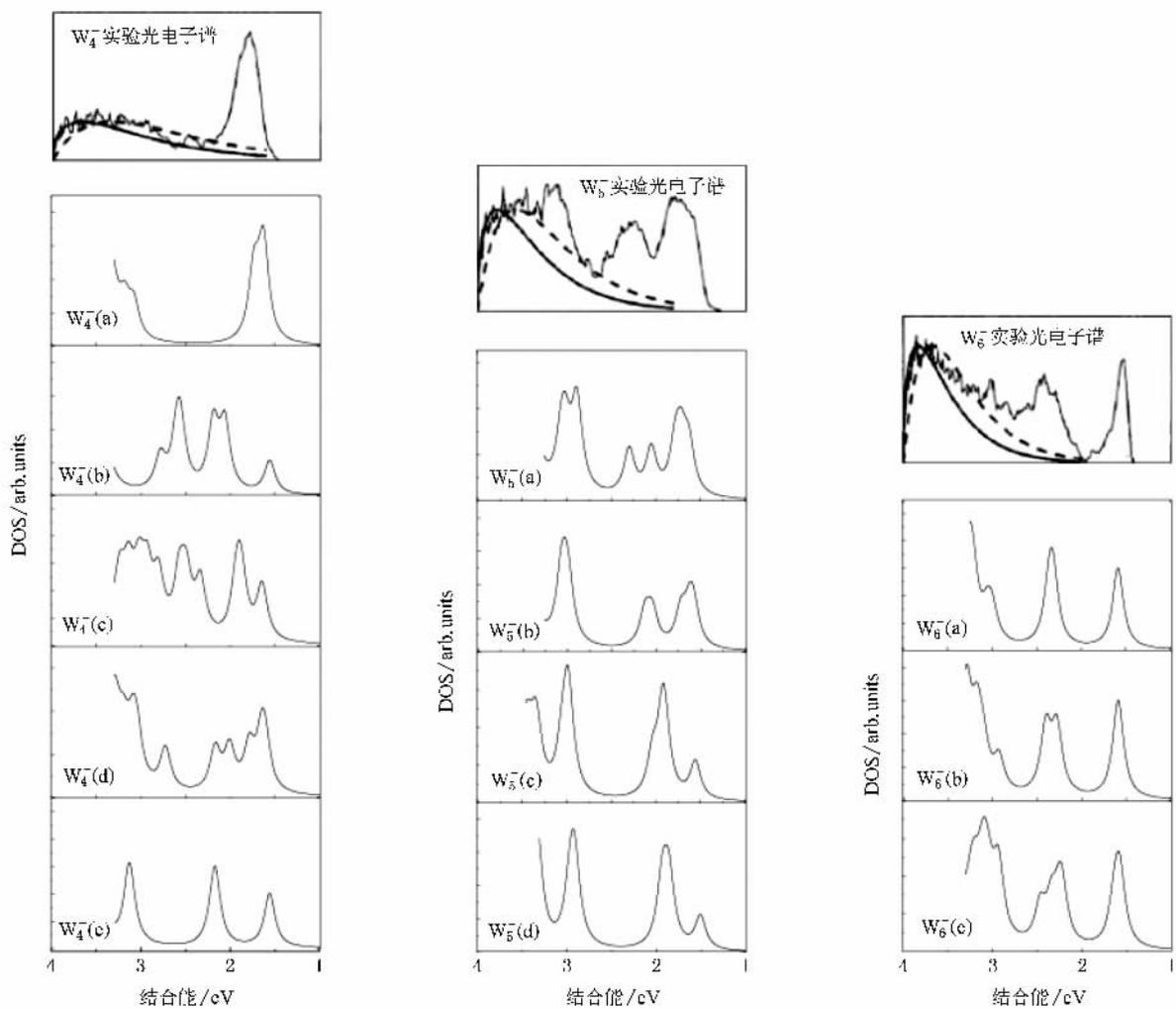


图2 W_4^- 、 W_5^- 和 W_6^- 低能稳定构型的电子 DOS 与文献 13 的实验光电子谱比较

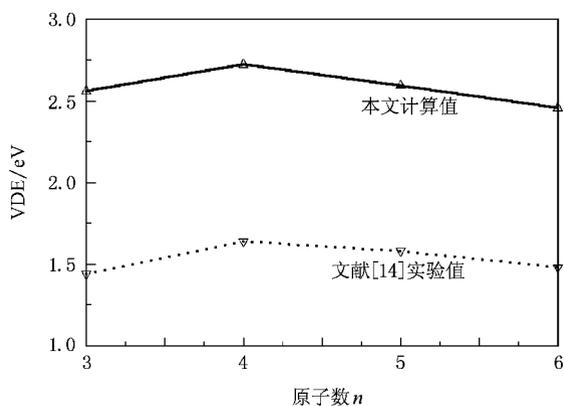


图3 W_4^- 、 W_5^- 和 W_6^- 的 VDE

具有 D_{2d} 对称性, $W_4(d)$ 具有 D_{2h} 对称性. $W_4(a)$, $W_4(b)$ 和 $W_4(d)$ 都为自旋单态, $W_4(c)$ 为自旋五重态. $W_4(a)$, $W_4(b)$ 与 Yamaguchi 等^[10] 的研究结果类

似, 其他两个构型是我们发现的新构型.

表2 中性小钨团簇 W_n ($n=3-6$) 的对称点群、相对能量差 ΔE 和自旋多重度

团簇	对称性	$\Delta E/eV$	自旋多重度
$W_3(a)$	D_{3h}	0.000	3
$W_4(a)$	D_{2d}	0.000	1
$W_4(b)$	D_{2d}	0.042	1
$W_4(c)$	D_{2d}	0.170	5
$W_4(d)$	D_{2h}	0.355	1
$W_5(a)$	C_{2v}	0.000	3
$W_5(b)$	D_{3h}	0.024	1
$W_6(a)$	C_2	0.000	1
$W_6(b)$	D_3	0.037	3
$W_6(c)$	D_3	0.042	3

对于 W_5 团簇, 得到了两个低能稳定构型.

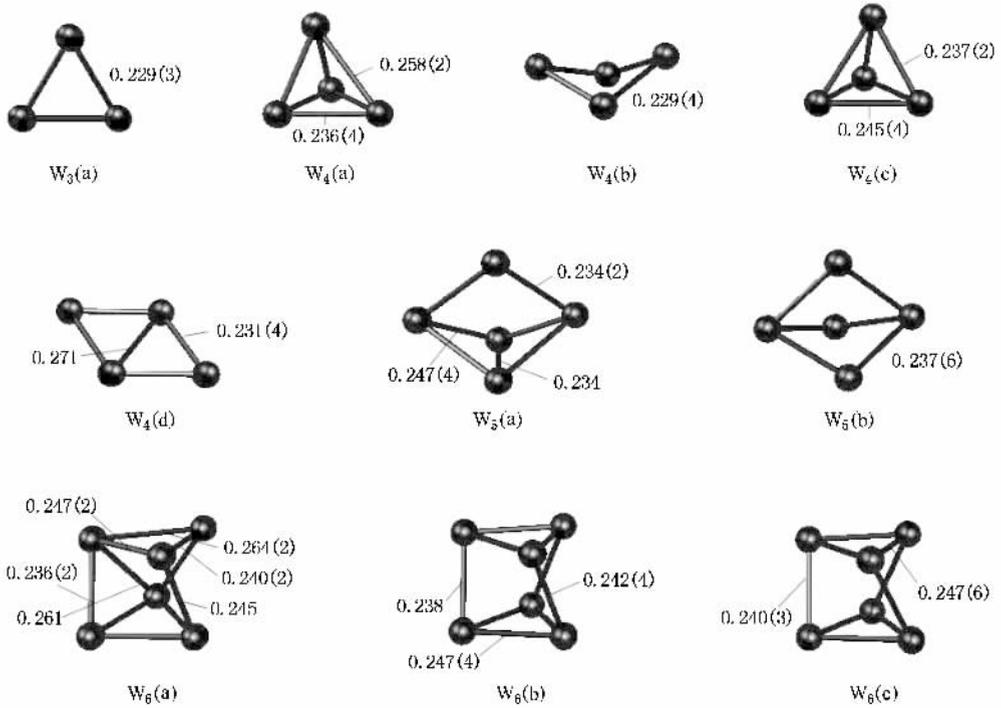


图 4 中性小钨团簇 W_n ($n=3-6$) 低能稳定构型 键长单位为 nm, 括号内数字表示等长的键数

$W_5(a)$ 具有较低的能量, 是个自旋三重态. $W_5(b)$ 能量比 $W_5(a)$ 高 0.024 eV, 为自旋单态, 具有 D_{3h} 对称性的“三角双棱锥”结构. 但在 $W_5(a)$ 中对称性下降到 C_{2v} . 这两个结构与文献 [10] 得到的结果类似, 文献 [10] 还给出了一个 C_2 对称性的自旋单态的“三角双棱锥结构”.

对于 W_6 团簇, 得到了三个低能稳定构型. $W_6(a)$ 具有最低的能量, 为自旋单态, 具有 C_2 对称性的“扭曲八面体”结构. $W_6(b)$ 和 $W_6(c)$ 都是自旋三重态, 具有 D_3 对称性, 能量比 $W_6(a)$ 分别高了

0.037 和 0.042 eV. 我们的结果和文献 [10] 的结果类似, 文献 [10] 还得到了一个 D_{3d} 对称性的“扭曲八面体”结构, 为自旋单态.

3.3. 带正电小钨团簇

图 5 给出了带正电小钨团簇 W_n^+ ($n=3-6$) 的低能稳定构型. 对称点群、相对能量差和自旋多重度列于表 3.

$W_3^+(a)$ 是计算所得唯一低能稳定构型, 为自旋双重态, 具有 C_{2v} 对称性的等腰三角结构, 底边比腰

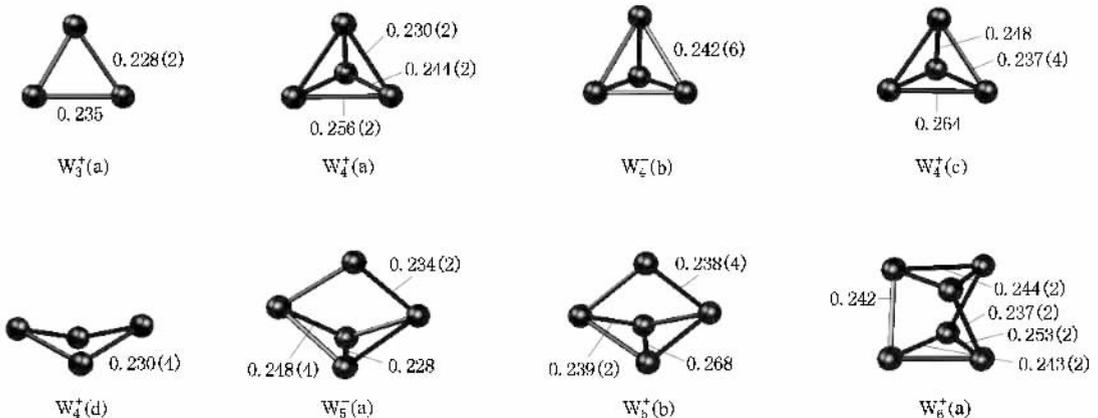


图 5 带正电小钨团簇 W_n^+ ($n=3-6$) 低能稳定构型 键长单位为 nm, 括号内数字表示等长的键数

表 3 带正电小钨团簇 W_n^+ ($n = 3-6$) 的对称点群、
相对能量差 ΔE 和自旋多重度

团簇	对称性	$\Delta E/eV$	自旋多重度
$W_3^+(a)$	C_{2v}	0.000	2
$W_4^+(a)$	D_2	0.000	2
$W_4^+(b)$	T_d	0.023	4
$W_4^+(c)$	D_{2d}	0.045	2
$W_4^+(d)$	C_{2v}	0.304	2
$W_5^+(a)$	C_{2v}	0.000	2
$W_5^+(b)$	C_{2v}	0.271	2
$W_6^+(a)$	C_2	0.000	2

长 2.9% . Yamaguch 等^[10]也给出了类似结果.

对于 W_4^+ 团簇,得到了四个低能稳定构型. $W_4^+(a)$ 能量最低,为自旋双重态,具有 D_2 对称性的四面体结构,其中两个相对的棱比其他两组相对的棱分别长 4.6% 和 10.1%. $W_4^+(b)$ 为自旋四重态,具有 T_d 对称性的正四面体结构,能量比 $W_4^+(a)$ 高 0.023 eV. $W_4^+(c)$ 为自旋双重态,具有 D_{2d} 对称性的四面体结构,能量比 $W_4^+(a)$ 高 0.045 eV. $W_4^+(d)$ 为自旋双重态,具有 C_{2v} 对称性的“扭曲菱形”结构,能量比 $W_4^+(a)$ 高 0.304 eV. $W_4^+(d)$ 和文献 10 的结果类似.但是,其他的构型文献 10 没有得到.

对于 W_5^+ 团簇,得到了两个低能稳定构型. $W_5^+(a)$ (能量较低) 和 $W_5^+(b)$ 都为自旋双重态,都具有 C_{2v} 对称性的“扭曲三角双棱锥”结构,它们的能量差为 0.271 eV. 这与文献 10 的结果类似.

$W_6^+(a)$ 为 W_6^+ 的低能稳定构型,为自旋双重态,具有 C_2 对称性的结构,由 D_3 对称性的“扭曲八面

体”畸变而得来.文献 10 也给出了类似结果.

3.4. 小钨团簇构型与带电情况

上述结果表明,对于一定尺寸的小钨团簇,我们得到了一些低能稳定构型,但是我们发现这些稳定构型相类似.同时还发现,对于同一尺寸的小钨团簇,带电情况对其构型影响不大,得到或失去一个电子仅使其构型的键长和对称性略有改变.文献 [7, 10] 也发现了类似的规律.

4. 结 论

采用第一性原理方法研究了中性和带电的小钨团簇 W_n ($n = 3-6$). 考虑到计算方法的精确性,给出了一些低能稳定构型,它们都有可能是基态稳定结构.由于很难确定出带负电小钨团簇正确的基态稳定构型,我们通过洛伦兹扩展电子 DOS 拟合了光电子谱并与实验光电子谱比较,辅助确定基态稳定构型.对于带负电团簇,还计算了 VDE, 所得结果与实验结果符合很好.分析发现,大多数的基态稳定构型具有较低的自旋多重度.一般而言,中性小钨团簇为自旋单态或三重态,带电小钨团簇为自旋双重态或四重态.当原子数 $n > 3$ 时,小钨团簇的构型实现从二维平面结构到三维立体结构的转变.这个规律与小银团簇计算结果^[15]明显不同.

本文的部分计算工作是在中国科学院合肥物质科学研究院计算中心以及上海超级计算中心的高性能计算机上完成,谨表谢意.

[1] De Heer W A 1991 *Rev. Mod. Phys.* **65** 611
 [2] Brack M 1993 *Rev. Mod. Phys.* **65** 677
 [3] Mitchell S A, Rayner D M, Bartlett T, Hackett P A 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 4012
 [4] Holmgren L, Andersson M, Rosén A 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 3232
 [5] Kim Y D, Stolcic D, Fischer M, Ganteför G 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 10307
 [6] Yamaguchi W, Murakami J 2003 *Chem. Phys. Lett.* **378** 521
 [7] Cai S, Neyman K M, Hu A, Rösch N 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 11506
 [8] Wu Z J, Ma X F 2003 *Chem. Phys. Lett.* **371** 35
 [9] Sun Q, Rao B K, Jena P, Stolcic D, Ganteför G, Kawazoe Y 2004 *Chem. Phys. Lett.* **387** 29
 [10] Yamaguchi W, Murakami J 2005 *Chem. Phys.* **316** 45
 [11] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
 [12] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
 [13] Baguenard B, Pinaré J C, Bordas C, Broyer M 2001 *Phys. Rev. A* **63** 023204
 [14] Weidele H, Kreisle D, Recknagel E, Schulze Icking-Konert G, Handschuh H, Ganteför G, Eberhardt W 1995 *Chem. Phys. Lett.* **237** 425
 [15] Wang Y, Gong X G 2005 *Eur. Phys. J. D* **34** 19

First principles study of neutral and charged small tungsten clusters^{*}

Xu Yong Wang Xian-Long Zeng Zhi[†]

(*Key Laboratory of Materials Physics , Institute of Solid State Physics ,
Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China*)

(Received 25 December 2008 ; revised manuscript received 15 January 2009)

Abstract

Geometries of anionic , neutral and cationic small tungsten clusters W_n ($n = 3-6$) are studied by the first principles method based on the density functional theory. For each of clusters studied , a number of low-lying states with specific geometries are found and some possible candidates for the global minimum are determined. It is found that all global minimum candidates have relatively low spins : singlet or triplet for the neutral clusters , and doublet or quartet for the ionic clusters. When $n > 3$, the clusters undergo a transition from two-dimensional structure to three-dimensional structure , which is not the same as silver clusters. In order to determine the most promising global minimum candidates for anionic clusters , the photoelectron spectra are simulated and the vertical detachment energy is calculated. All results obtained are in good agreement with available experimental data.

Keywords : small tungsten clusters , geometry , density functional theory

PACC : 3640B , 7115M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10804110).

[†] Corresponding author. E-mail : zzeng@theory.issp.ac.cn