

$W_n Ni_m (n + m = 8)$ 团簇结构与电子性质的理论研究*张秀荣^{1)†} 李扬¹⁾ 杨星²⁾

1) (江苏科技大学数理学院, 镇江 212003)

2) (江苏科技大学材料科学与工程学院, 镇江 212003)

(2010年12月13日收到; 2011年1月6日收到修改稿)

采用密度泛函理论(DFT)中的B3LYP方法,在Lanl2dz基组水平上对 $W_n Ni_m (n + m = 8)$ 团簇的各种可能构型进行了几何参数全优化,得到了它们的基态构型;并对基态构型的平均结合能、Wiberg键级(WBI)、磁性性质、NBO进行了分析,结果表明:团簇随着W原子数的增多,稳定性增强, $n \geq 5$ 时,结构中都含有纯钨团簇的结构单元;W—W键级高于W—Ni键和Ni—Ni键; $W_5 Ni_3, W_6 Ni_2$ 团簇发生了“磁矩猝灭”的现象;在W, Ni原子内部,轨道电荷发生了转移,产生了“轨道杂化”现象,W, Ni原子之间也发生了电荷转移形成了较强的化学键.

关键词: $W_n Ni_m (n + m = 8)$ 团簇, 几何结构, 电子性质, 密度泛函理论

PACS: 36.40. Cg, 36.40. Vz, 71.15. Mb

1. 引言

由若干数目的两种或两种以上的原子、分子或离子通过物理化学结合力组成的混合/掺杂团簇因其尺寸大小、组成成分、性质的特异性和多样性已引起很多学者的广泛重视^[1-8]. 混合团簇的空间尺度在几埃至几百埃的范围内,是各种物质由原子、分子向块体物质转变的过渡态,从而架起了从原子、分子到合金或化合物的桥梁. 混合团簇具有特殊的量子尺寸效应、同位素效应、电子壳层和能带结构并存现象等多种性质,在纳米科学,催化科学,表面科学应用非常广泛,能够促进高技术产业发展和新能源新材料的研发. 由于过渡金属元素中含有d电子,形成的混合团簇具有更特殊的电子结构和物理化学性质,在冶金,磁性和催化等领域占有重要的地位. W-Ni合金材料,不仅具有较好的耐磨、耐腐蚀性能、很高的硬度,而且还具有易脱模、不易粘着、抗高温抗氧化等优良性能^[9-13],因此,它在工业上可用于铸造模具、轴承、注塑用螺杆等的表面强化,还可在许多医疗器件上作为钛的代用品,应用非常广泛. 实验上:舒霞,吴玉程等人^[14]通过电沉积方法成功制备Ni-W合金纳米晶体,并研究电流密

度、镀液pH,温度等多个工艺参数对Ni-W合金显微硬度、镀层表面质量的影响,发现Ni-W合金纳米晶镀层具有较高的抗腐蚀性;理论上:徐勇,王贤龙等人^[15]采用密度泛函理论中的第一性原理方法,计算了中性和带电小钨团簇 $W_n (n = 3-6)$ 的构型,得到了能量较低的结构,讨论了带负电小钨团簇的基态结构;林秋宝、李仁全等人^[16]采用基于密度泛函理论的第一性原理,使用VASP程序包对 W_n 原子团簇($n = 3-27$)的结构特性进行了理论计算;Zhang等人^[17,18]用密度泛函理论对 $W_n (n = 2-5)$ 中性和阴离子团簇进行了系统研究,得到了稳定结构并计算了激发态、相关电子性质和紫外光电子能谱;孙厚谦、任云等人^[19]使用嵌埋原子势和遗传算法研究了 $Ni_n (n = 2-20)$ 团簇的结构等性质,得到了团簇的平衡结构和束缚能;罗成林等人^[20]用紧束缚近似分子动力学中的模拟退火算法研究了 $Ni_n (n < 27)$ 团簇的几何结构及其相对稳定性. 目前虽然钨镍合金在工业方面已经得到了应用,但是对于钨镍合金团簇理论的研究还比较少. 张秀荣、高丛花等^[21]利用密度泛函理论中的B3PW91方法,在LANL2DZ基组上对 $W_n Ni_m (n + m \leq 7)$ 团簇的基态结构、平均结合能、能隙、NICS,光谱、NBO,磁性和极化率等性质进行了相关研究,本文在前面研究工作基础上增

* 国家自然科学基金(批准号: 51072072)资助的课题.

† E-mail: zh4403701@126.com

加原子数目,对其结构和稳定性进行进一步研究,以期研究钨镍混合团簇的生长规律和实验上制备 W-Ni 纳米材料提供理论参考依据.

2. 计算方法

采用密度泛函(DFT)理论中的杂化密度泛函 B3LYP 方法,选用了双 ζ 价电子基组和相应的 Los Alamos 相对论有效核势(RECP),即赝势 LANL2DZ 基组,这一基组通过有效核势,进行标量相对论效应的修正,适合于过渡金属体系.在计算中对所有优化好的构型都做了频率分析,没有虚频,说明得到的优化构型都是势能面上的局域最小点,而不是过渡态或高阶鞍点.所有计算都采用 Gaussian03 程序完成.本课题组已经用 B3LYP 方法中 LANL2DZ 基组对过渡金属 W_n 团簇的稳定构型及其电子结构性质进行了系统的研究^[17,18],其结果与文献[22, 23]所得到的结果符合得很好.为了更好地验证我们所用的方法和基组对该体系的有效性,我们对二聚物 W_2 和 Ni_2 进行了几何参数优化计算,所得 W—W 和 Ni—Ni 的键长分别为 0.205 和 0.230 nm,与用 B3PW91 方法计算的键长(分别为 0.203 和 0.237 nm)相近;对 WNi 团簇,所得 W—Ni 的键长 0.246 nm 和多重度 7 分别与用混合基组(W 原子用 LANL2DZ, Ni 原子用 6-311 + G)计算的结果(W—Ni 键长 0.245 nm,多重度 7)和用 B3PW91 方法计算的结果(W—Ni 键长 0.246 nm 和多重度为 7^[21])符合得很好,说明选用该方法和基组对该体系是合适的.

3. 结果与讨论

3.1. 几何构型

首先设计了 W_nNi_m ($n + m = 8$) 团簇的多种可能几何结构,进行了几何参数全优化.在优化过程中考虑了大量可能初始构型,构造初始构型采用两种方式,一是直接猜测初始构型;二是用 W 和 Ni 纯团簇稳定构型作为基本框架,然后在框架的不同位置以戴帽、置换和填充三种方式构造初始构型.在计算的所有结果中,把没有虚频的结构定为稳定结构,把能量最低且没有虚频的结构定为基态结构,与基态结构能量接近的稳定结构称亚稳态.图 1 给

出了 W_nNi_m ($n + m = 8$) 团簇的基态及其亚稳态构型.以能量为判据,各团簇其稳定性顺序是 $a > b > c \dots$,能量依次升高.其中 na 为 W_nNi_m 团簇的基态结构,其余的为亚稳态结构.图中所列出的亚稳态构型与基态构型的能量差一般在 1 eV 左右,个别能量差较大的构型是为了便于比较而列出的,图中颜色较深的为 W 原子,较浅的为 Ni 原子.

W_1Ni_7 的基态构型为戴帽五角双锥结构, W 原子位于五角锥的顶点上,与文献[19]中纯 Ni 团簇比较,构型变化比较大.与文献[24]中 Mg_1Ni_7 构型相差也比较大,可能是由于 Ni 原子掺杂不同基体元素所形成的化学键不同导致的. W_1Ni_7 对称性为 C_s , 电子态为 $^9A'$, W—Ni 的平均键长为 2.509 Å, Ni—Ni 的平均键长为 2.514 Å. 异构体中 $1e, 1f$ 对称性较高,分别是 C_{3v} 的平行六面体和 C_{2v} 的双戴帽八面体结构,但是能量比基态相差较大.

W_2Ni_6 的基态结构为双戴帽八面体结构,两个 W 原子分别位于八面体的两个顶角上,其余的镍原子分布在它的周围.对称性为 C_{2v} ,此结构与文献[19]中纯镍的基态构型也有很大的差别,可见 W 的掺杂大大破坏了 Ni—Ni 原子之间的化学键. W_2Ni_6 的电子态为 5A_1 , W—W 键长为 2.341 Å, W—Ni 的平均键长为 2.559 Å, Ni—Ni 的平均键长为 2.520 Å. 其亚稳态 2b 对称性为 C_{2h} ,而且也是双戴帽八面体结构,不同的是两个戴帽原子分布在八面体的对侧面.

W_3Ni_5 的基态构型是畸形双戴帽八面体结构,由于钨镍两种原子分布的不均匀导致了基态构型的扭曲,对称性为 C_s ,电子态为 $^7A'$,其中 W—W 的平均键长为 2.383 Å, W—Ni 平均键长为 2.642 Å, Ni—Ni 的平均键长为 2.507 Å. 亚稳态 3b 为船型结构,和基态能量仅仅相差 0.019 eV,对称性为 C_s ,其余的异构体也都是 C_s 对称性.

W_4Ni_4 的基态结构可看作是不规则的戴帽五角双锥结构,其中一个镍原子作为帽顶另外三个原子位于五角环中.此结构与文献[16]纯 W 团簇和文献[19]纯 Ni 团簇相差比较大; W_4Ni_4 的对称性为 C_s ,电子态为 $^3A''$, W—W 平均键长为 2.499 Å, W—Ni 的平均键长为 2.663 Å, Ni—Ni 的平均键长为 2.562 Å,亚稳态 4b 也是戴帽五角双锥结构,只是钨镍原子处在不同的位置.

W_5Ni_3 的基态结构是点群为 C_{3v} 的三戴帽六面体结构,和文献[25]比较看出它正是三个镍原子在

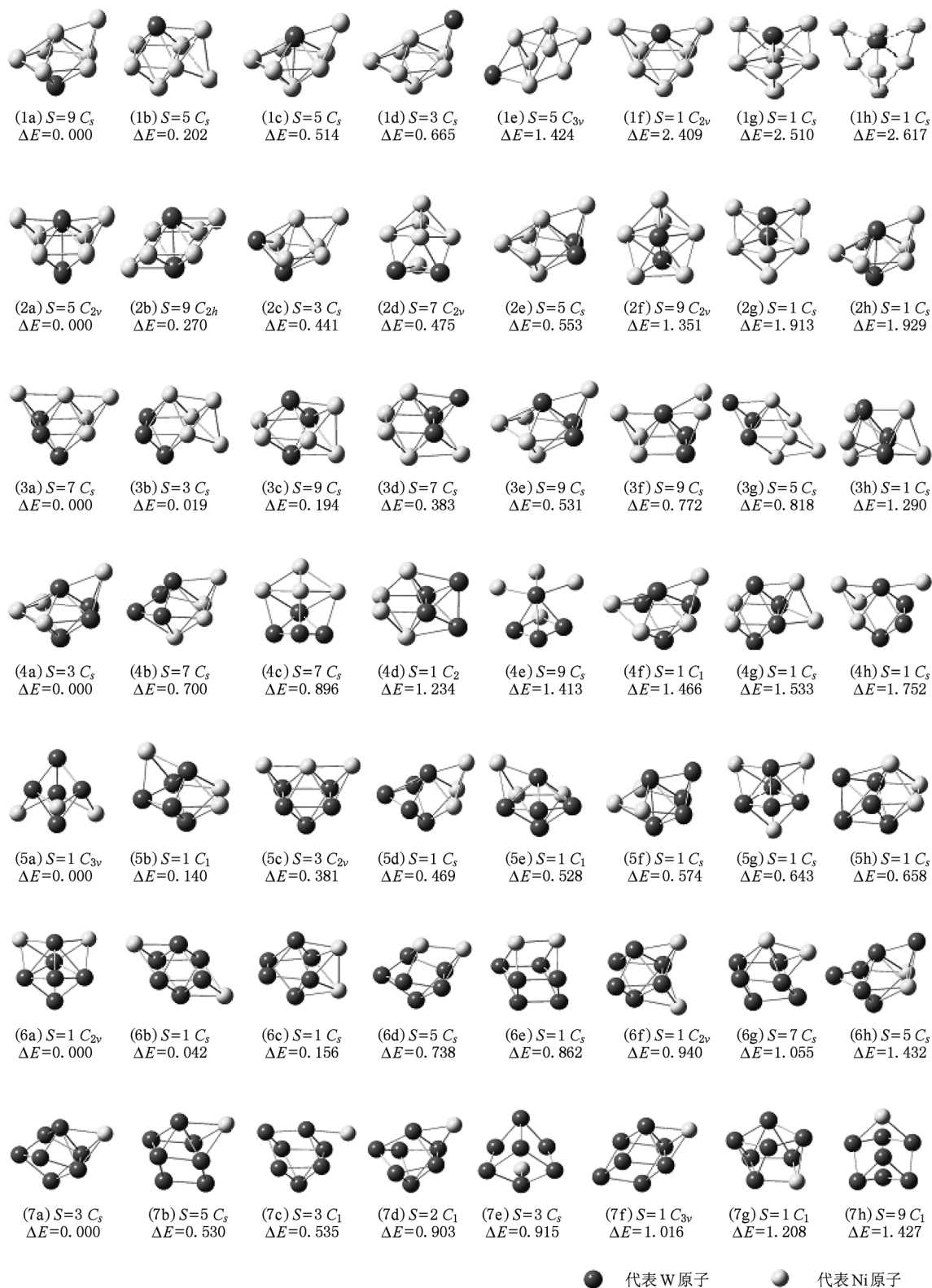


图1 W_nNi_m ($n+m=8, n,m \neq 0$) 团簇的稳定结构

纯 W 六面体的三个侧面戴帽构成的, 电子态为 1A_1 , W—W 平均键长为 2.551 Å, W—Ni 平均键长为

2.546 Å. 它也有很多异构体, 能量也相差很小都在 1 eV 以内.

对于 W_6Ni_2 团簇,发现它的基态构型恰好是八面体的双戴帽结构,而且对称性是较高的 C_{2v} 对称,这与文献[16]和文献[25]中纯 W 的八面体结构相符,可看做是两个 Ni 原子在八面体相邻两个侧面戴帽形成的. W_6Ni_2 团簇的电子态为 1A_1 , W—W 平均键长为 2.585 Å, W—Ni 的平均键长为 2.536 Å. 值得一提的是亚稳态 6b,6c 也是双戴帽八面体结构,只是镍原子处的位置不同,对称性都是 C_s ,而且这两种异构体和基态结构的能量相差极小,分别相差 0.042 和 0.156 eV.

W_7Ni_1 的基态结构是具有 C_s 对称性的戴帽畸形五角双锥结构,它是镍原子在纯钨五角双锥结构戴帽形成的,此结构与文献[16]得到的纯 W 团簇的五角双锥结构相对应. 镍原子的掺杂使构型变得不规则. W_7Ni_1 的电子态是 $^3A'$, W—W 的平均键长为 2.567 Å, W—Ni 键长为 2.682 Å, W_7Ni_1 的异构体较多,其中大都是戴帽畸形五角双锥结构和畸形双戴帽八面体结构.

从以上对 W_nNi_m ($n+m=8$) 团簇结构分析我们发现:稳定构型以戴帽五角双锥,双戴帽八面体,三戴帽三角双锥居多,掺杂原子使结构变得不规则,而且自旋多重度变化大,与纯团簇相比,当 W 原子数大于等于 5 时,在团簇的稳定结构中都可找到纯 W 团簇的结构基元,而当 W 原子数小于 5 时,团簇的稳定结构既看不到纯 W 团簇的结构基元也找不到纯 Ni 团簇的结构基元,说明在团簇中 W 原子占主导地位,W 的存在破坏了 Ni—Ni 化学键的形成,而 W—W 键容易形成.

3.2 团簇的稳定性分析

团簇体系的平均结合能 \bar{E}_b 可以反映团簇能量方面的稳定性,对于相同原子数的团簇,其平均结合能越大,团簇越稳定,热力学稳定性也越好. 其计算公式如下:

$$E_b = [nE(W) + mE(Ni) - E(W_nNi_m)]/8,$$

其中, $E(W_nNi_m)$ 表示 W_nNi_m 团簇的能量, $E(W)$, $E(Ni)$ 分别表示自由 W, Ni 原子的能量. 图 2 给出了 W_nNi_m ($n+m=8$) 团簇平均结合能 \bar{E}_b 随原子数 n 的变化关系,为了比较 W_nNi_m 掺杂团簇平均结合能和纯团簇的变化规律,我们分别在图上画出了文献[26]纯 W_n 团簇和文献[19]纯 Ni_n 团簇随原子数 n 变化的趋势图,由图看出, W_nNi_m ($n+m=8$) 团簇的平均结合能在团簇尺寸大小一定的条件下随 W 原子数的增多而增加,而且基本上呈一次函数式增

大,没有拐点和极值点,说明在 W_nNi_m ($n+m=8$) 团簇中原子之间化学作用没有发生突变. 与纯 W 团簇的平均结合能相比较看出, W_nNi_m 团簇的平均结合能与纯 W 团簇的走势大致相同,随 W 原子数的增多而增加;与纯 Ni 团簇比较发现,纯 Ni 团簇的平均结合能随 Ni 原子数的增多而增加,但是 W_nNi_m 团簇的平均结合能随 Ni 原子数增多反而减小,再次验证了在掺杂钨镍团簇中,W 原子对团簇的稳定性起到了主导作用,随着 W 原子数的增多,团簇越稳定. 在相同尺寸条件下, W_nNi_m ($n+m=8$) 团簇的平均结合能都比纯团簇 W_8 的小,说明 Ni 原子的掺杂降低了纯钨团簇的稳定性. 在与纯团簇 Ni_8 比较发现当 W 原子数 $n \leq 5$ 时, W_nNi_m 的平均结合能低于纯团簇 Ni_8 ,而当 W 原子数 $n > 5$ 时, W_nNi_m 的平均结合能高于纯团簇 Ni_8 ,说明 W_6Ni_2 , W_7Ni_1 团簇比纯团簇 Ni_8 更加稳定.

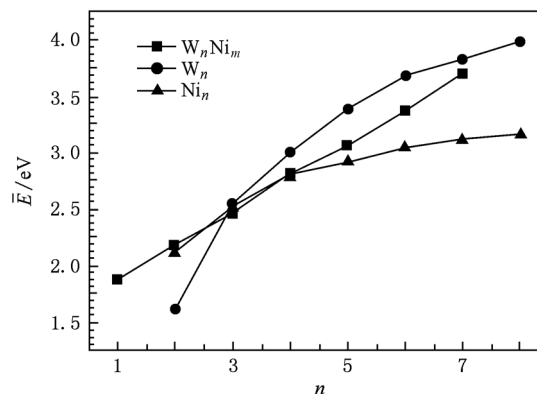


图 2 W_nNi_m ($n+m=8$) 团簇 W_n ($n=2-8$) 团簇 Ni_n ($n=2-8$) 团簇的平均结合能 (\bar{E}_b)

为进一步认识 W_nNi_m 团簇的成键性质,我们用 NBO 方法计算了团簇的 Wiberg 键级 (WBI), Wiberg 键级 (WBI) 是描述分子中相邻原子之间的成键强度的物理量,表示键的相对强度,反映了团簇中相邻原子之间化学作用的强弱,两个原子之间 Wiberg 键级 (WBI) 越大表示它们之间的化学作用越强,形成的化学键就越稳定. 表 1 给出了 W_nNi_m ($n+m=8$) 团簇的 W, Ni 原子的平均键级和总键级. 表 1 中的原子序号和图 3 的一致. 从表中看出,随着体系中 W 原子数的增加,团簇的总键级强度依次增强,说明团簇内部原子的化学作用愈发强烈,团簇越来越稳定,这结果与前面平均结合能分析一致. W 原子和 Ni 原子的平均键级强度变化没有明显规律,可能是由于团簇中原子掺杂的比例的数目不断变化和

W, Ni 原子处于不同位置, 造成 W—W 键, W—Ni 键, Ni—Ni 键数目变化不规律而引起的。

表1 W_nNi_m ($n + m = 8$) 团簇基态结构的总 Wiberg 键级及各原子上的平均 Wiberg 键级

原子序号	W_1Ni_7	W_2Ni_6	W_3Ni_5	W_4Ni_4	W_5Ni_3	W_6Ni_2	W_7Ni_1
1	1.649	1.689	1.201	2.041	2.321	2.197	1.480
2	1.517	1.528	1.476	5.528	2.273	2.197	5.687
3	1.649	1.689	1.252	5.601	2.273	5.774	5.688
4	1.494	1.689	5.104	5.601	5.770	5.720	5.688
5	1.494	1.689	5.460	1.827	5.869	5.751	5.266
6	1.445	1.528	5.460	1.827	5.868	5.774	5.642
7	3.722	5.108	1.454	1.406	5.868	5.720	5.713
8	1.541	5.689	1.454	5.559	5.799	5.751	5.713
W 平均键级	3.722	5.398	5.341	5.572	5.835	5.748	5.628
Ni 平均键级	1.541	1.635	1.367	1.775	2.289	2.197	1.480
总键级	14.511	20.605	22.861	29.388	36.042	38.883	40.876

表2 W_2Ni_6 团簇基态结构原子之间的 Wiberg 键级

原子序号	1Ni	2Ni	3Ni	4Ni	5Ni	6Ni	7W	8W
1Ni	0.000	0.075	0.066	0.136	0.164	0.271	0.511	0.466
2Ni	0.075	0.000	0.075	0.271	0.271	0.124	0.166	0.546
3Ni	0.066	0.075	0.000	0.164	0.136	0.271	0.511	0.466
4Ni	0.136	0.271	0.164	0.000	0.066	0.075	0.511	0.466
5Ni	0.163	0.271	0.136	0.066	0.000	0.075	0.511	0.466
6Ni	0.271	0.124	0.271	0.075	0.075	0.000	0.166	0.546
7W	0.511	0.166	0.511	0.511	0.511	0.166	0.000	2.732
8W	0.466	0.546	0.466	0.466	0.466	0.546	2.732	0.000

为了揭示在团簇中这三种键能具体的强度大小,我们列出了 W_2Ni_6 团簇相邻原子之间的 Wiberg 键级(WBI),表2中的原子序数和图3一致,从表2中看出相邻原子中 Ni_6-Ni_1 , Ni_6-Ni_3 的键级都是 0.271, Ni_1-Ni_3 的键级只有 0.066, W_8-Ni_6 , W_8-Ni_1 的键级分别是 0.546, 0.466, 而 W_7-W_8 的键级为 2.732, 表现为较强的共价键, 不难发现相邻原子之间 W—W 键级强度明显高于 W—Ni 键和 Ni—Ni 键, 它们的键级强度大小关系是 W—W 键 > W—Ni 键 > Ni—Ni 键, 从而我们从键级强度再一次证明了当初的推断, 在 W—Ni 团簇中, W—W 键容易结合, W 原子对团簇的稳定性起到了主导作用。

3.3. W_nNi_m ($n + m = 8$) 团簇基态结构的磁性

在优化几何构型中,充分地考虑了自旋多重度的影响,即考虑了自旋极化,也就是在寻找能量最

低的基态时对不同的自旋方向使用了不同的轨道,这说明基态的确定考虑了电子与电子之间的旋轨耦合,而团簇的磁学性质与团簇中电子的旋轨耦合密切相关. 实验上很难对团簇的磁学性能进行判定,而理论可以获得团簇的磁矩,从而可以获得与磁矩相互依赖的团簇结构性质,可以理解团簇的尺寸、几何和电子结构与磁性之间的关系. 我们在几何优化的基础上,计算了 W_nNi_m ($n + m = 8$) 团簇的基态结构的磁学性质,表3给出了 W_nNi_m 基态结构的总磁矩及各原子上的局域磁矩,表3中的原子序数和图3一致. 这里利用各原子上的局域磁矩的代数和求得总磁矩,单位为玻尔磁子(μ_B).

从表3看出,对于 W_nNi_m 团簇, W_1Ni_7 的总磁矩最大,为 $8\mu_B$, W 原子的磁矩为 $1.519\mu_B$, Ni 原子的总磁矩为 $6.481\mu_B$. 其中 W—Ni 之间, Ni—Ni 之间都是铁磁性耦合,每个 Ni 原子的局域磁矩相差不

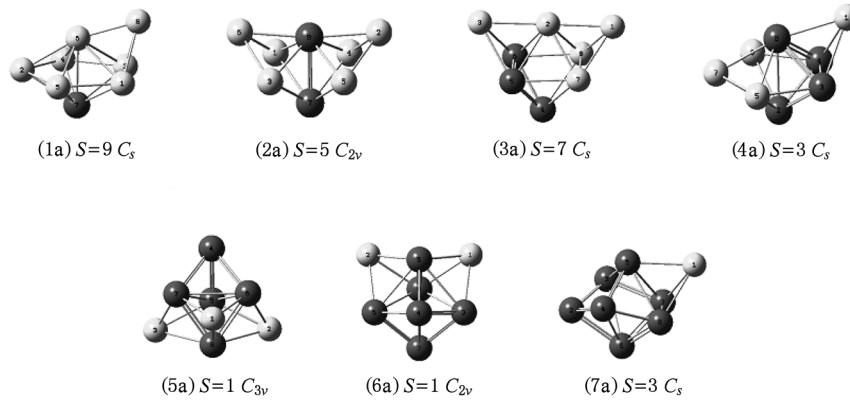


图3 W_nNi_m ($n+m=8; n, m \neq 0$) 团簇的基态结构

大,约为 $0.9\mu_B$. W_2Ni_6 的总磁矩 $4\mu_B$, W 原子的总磁矩为 $-1.374\mu_B$, Ni 原子的总磁矩为 $5.374\mu_B$. W—W 之间是反铁磁性耦合, Ni—Ni 之间是铁磁性耦合, W—Ni 之间是反铁磁性耦合,从结构上来分析,对称位置上的原子磁矩是相同的,例如 W_2Ni_6 团簇具有 C_{2v} 对称性,其中四个 Ni 原子处在八面体的四个角上, Ni 原子的相对位置相同,原子上的磁矩完全相同;两个戴帽 Ni 原子上的磁矩也完全相同. W_3Ni_5 团簇自旋总磁矩为 $6\mu_B$, W 原子的总磁矩为 $0.787\mu_B$, Ni 原子的总磁矩为 $5.214\mu_B$, Ni 原子总磁矩大于 W 原子的总磁矩. 所有的原子之间都是铁磁性耦合,对称位置上的原子的局域磁矩也是相同的. 对于 W_4Ni_4 团簇, W—W, Ni—Ni 原子内部都是铁磁性耦合,而 W—Ni 之间的局域磁矩是反向平行的,表现为反铁磁性耦合,所有原子的局域磁矩加

起来得到总磁矩为 $2\mu_B$, W 原子的总磁矩为 $-1.482\mu_B$, Ni 原子的总磁矩为 $3.480\mu_B$. 当 W 原子数 $n=5,6$ 时,各个原子的磁矩和总磁矩都减小到了零,发生了“磁矩猝灭”的现象,仔细观察发现它们的自旋多重度都是 1,外层电子都已配对,没有孤立电子,说明 W_nNi_m 团簇体系中的孤立电子是影响团簇磁性能的重要因素. W_7Ni_1 团簇的总磁矩为 $2\mu_B$, W 原子的总磁矩为 $1.017\mu_B$, Ni 原子的总磁矩为 $0.983\mu_B$. 3W, 4W 的局域磁矩只有 $-0.05\mu_B$ 左右. 从整体上看 W_nNi_m 团簇中所有 Ni 原子的局域磁矩都为正, W 原子磁矩有正有负,团簇的总磁矩都是正偶数,而且各团簇(除了 W_7Ni_1 团簇,因为 W_7Ni_1 团簇中只含有一个 Ni 原子)的总磁矩中 Ni 原子提供的磁矩相对比重远远高于 W 原子的,说明团簇中掺杂 Ni 原子能较大地提高团簇的磁性能.

表3 W_nNi_m ($n+m=8$) 团簇基态结构的总磁矩及各原子上的局域磁矩(单位: μ_B)

团簇	总磁矩	原子	局域磁矩	原子	局域磁矩	原子	局域磁矩	原子	局域磁矩
W_1Ni_7	8	1Ni	0.960	3Ni	0.960	5Ni	0.912	7W	1.519
		2Ni	0.891	4Ni	0.912	6Ni	0.904	8Ni	0.942
W_2Ni_6	4	1Ni	0.842	3Ni	0.842	5Ni	0.842	7W	-1.581
		2Ni	1.003	4Ni	0.842	6Ni	1.003	8W	0.207
W_3Ni_5	6	1Ni	0.998	3Ni	1.077	5W	0.030	7Ni	1.070
		2Ni	0.999	4W	0.727	6W	0.030	8Ni	1.070
W_4Ni_4	2	1Ni	0.897	3W	-0.228	5Ni	0.799	7Ni	0.985
		2W	-0.333	4W	-0.228	6Ni	0.799	8W	-0.693
W_5Ni_3	0	1Ni	0.000	3Ni	0.000	5W	0.000	7W	0.000
		2Ni	0.000	4W	0.000	6W	0.000	8W	0.000
W_6Ni_2	0	1Ni	0.000	3W	0.000	5W	0.000	7W	0.000
		2Ni	0.000	4W	0.000	6W	0.000	8W	0.000
W_7Ni_1	2	1Ni	0.983	3W	-0.054	5W	0.939	7W	-0.059
		2W	0.145	4W	-0.054	6W	0.159	8W	-0.059

3.4. NBO 分析

为了解 W_nNi_m ($n + m = 8$) 团簇的轨道成键方式,我们对优化后的 W_nNi_m ($n + m = 8$) 团簇基态结构采用 NBO 方法分析了团簇的电荷布居特性和部分成键性质. 根据 Pauli 不相容原理和能量最低原理,处于基态时原子中的电子按照 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d$ 次序排布,得出原子基态的电子组态. 其中自由 W 原子的最外层电子排布为 $5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$, 自由 Ni 原子最外层电子排布为 $3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$. 表 4 列出了团簇 W_nNi_m ($n + m = 8$) 基态构型的各轨道上的 NBO 电荷(外层电子)分布.

在自由团簇中,由于处在不等价空间位置的原子感受到不同的势场,一部分原子将失去电荷,另一部分原子将得到电荷,从而出现电荷转移现象^[27]. 表 4 中原子的序号和图 3 中的原子序号相对应. 从表 4 看出, W 原子的 6s 轨道的 NBO 电荷分布在 0.90 和 1.30 之间, W 原子 NBO 电荷主要分布在 5d 轨道, 5d 轨道的 NBO 电荷在 4.72 和 5.22 之间,而 6p 轨道的 NBO 电荷分布较少在 0.03 和 0.17 之间,部分 W 原子含有 7s, 6d 轨道,但是电荷分布极少. 从以上数据看出 W 原子的 6s 轨道失去了电荷,而 W 原子的 5d, 6p 等轨道得到了电荷,说明 W 原子内部发生了轨道杂化现象. 对于 Ni 原子, 4s 轨道的 NBO 电荷分布在 0.73 和 1.08 之间, Ni 原子的电荷分布主要集中在 3d 轨道, 3d 轨道的 NBO 电荷在 8.91 和 9.28 之间, 4p 轨道只有少量 NBO 电荷(在 0.01 和 0.07 之间), 5s, 5p 轨道的 NBO 电荷在 0.02 和 0.13 之间,而且有些团簇的 Ni 原子(如 W_1Ni_7 的 2Ni)没有 5s, 5p 轨道. 以上数据说明 Ni 原子的 4s 轨道失去了电荷,而 3d, 4p 轨道得到了电荷,发生了轨道杂化现象,从电荷分布的多少看出 Ni 原子的 4s 轨道和 3d 轨道之间杂化较强烈. 进一步分析数据不难发现在 $W_1Ni_7, W_2Ni_6, W_3Ni_5, W_4Ni_4, W_7Ni_1$ 团簇中,和 W 原子相邻的 Ni 原子上的 3d, 4p 等轨道得到的电荷数小于 4s 轨道失去的电荷数,而 W 原子的 5d, 6p 等轨道得到的电荷数大于 6s 轨道失去的电荷数,说明 Ni 原子向 W 原子转移了少部分电荷. 仔细分析发现是 Ni 原子 4s 轨道的电荷转移到了

W 原子的 5d 轨道上,正是由于 Ni 原子 4s 轨道的电子和 W 原子 5d 电子相互作用形成了 W—Ni 键, W 原子是电荷的受体,这符合原子的电负性规则(因为 W 原子的电负性(2.36)大于 Ni 原子电负性(1.91)). 而对于 W_5Ni_3, W_6Ni_2 团簇, W 原子失去了电荷, Ni 原子得到了电荷,具体来说 W 原子 6s 轨道的部分电荷转移到了 Ni 原子上, Ni 原子的 3d 轨道中的电荷增多, Ni 原子变成了电荷的受体,使得 W 的 6s 轨道的电子与 Ni 原子的 3d 轨道中的电子形成了复杂的化学键,从而使 W_5Ni_3, W_6Ni_2 出现了奇异的物理性质,这也许是 W_5Ni_3 和 W_6Ni_2 团簇发生“磁矩猝灭”的微观机理. 以上分析说明在 W, Ni 原子内部轨道电子发生了转移,即发生了轨道杂化,而且这些杂化轨道在原子间相互作用形成化学键,决定了团簇的稳定性和特殊的物理化学性质. 结合表 4 和图 4 可以看出,团簇的 NBO 电荷分布情况还受到团簇对称性的影响,在较高对称性的团簇中,在相对位置相同时,原子的 NBO 电荷分布也相同,例如,在团簇 W_2Ni_6 (对称性为 C_{2v}) 中,团簇 1, 3, 4, 5 位置上的 Ni 原子电子排布均为 $4s(0.73) 3d(9.07) 4p(0.03)$, 2, 6 位置 Ni 原子电子排布均为 $4s(1.00) 3d(8.91) 4p(0.03)$.

同时,表 4 也给出了由自然键轨道方法得到的 W_nNi_m ($n + m = 8$) 团簇基态结构中各原子上的净电荷分布. 由表 4 数据可以看出:在 W_nNi_m ($n + m = 8$) 团簇中, W 原子的自然电荷在 $-0.594e$ — $+0.119e$ 之间, Ni 原子的自然电荷在 $-0.118e$ — $+0.191e$ 之间, W 原子比 Ni 原子的自然电荷范围要大,说明 W 原子比 Ni 原子对电荷调节能力要强,容易与其他原子作用形成新的混合团簇. 在 W 和 Ni 相互作用形成混合团簇的过程中,原子间发生了电荷转移,在 $W_1Ni_7, W_2Ni_6, W_3Ni_5, W_4Ni_4, W_7Ni_1$ 团簇中电荷转移的作用使得混合团簇中大多数 Ni 原子呈正电性,大多数 W 原子显负电性, W 原子从 Ni 原子得到电子,这部分 W 原子在形成团簇时应起主要作用, Ni 原子起电荷库的作用;而对 W_5Ni_3, W_6Ni_2 团簇, Ni 原子呈负电性, W 原子显正电性, W 原子起电荷库的作用,这种特殊的变化决定了团簇奇异的物理性质.

表4 W_nNi_m ($n+m=8$) 团簇基态构型的自然电子组态(价电子)和电荷

团簇	自然电子组态(价电子)	电荷	团簇	自然电子组态(价电子)	电荷
W_1Ni_7	—	—	W_5Ni_3	—	—
1Ni	4S(0.81)3d(9.04)4p(0.06)5p(0.01)	0.079	1Ni	4S(0.82)3d(9.25)4p(0.01)	-0.078
2Ni	4S(0.79)3d(9.06)4p(0.04)	0.103	2Ni	4S(0.82)3d(9.28)4p(0.01)	-0.118
3Ni	4S(0.81)3d(9.04)4p(0.06)5p(0.01)	0.079	3Ni	4S(0.82)3d(9.28)4p(0.01)	-0.118
4Ni	4S(0.86)3d(8.95)4p(0.04)	0.139	4W	6S(1.11)5d(4.87)6p(0.03)6d(0.03)	-0.013
5Ni	4S(0.86)3d(8.95)4p(0.04)	0.139	5W	6S(0.93)5d(4.94)6p(0.07)6d(0.02)	0.061
6Ni	4S(0.85)3d(9.01)4p(0.07)5p(0.01)	0.064	6W	6S(0.93)5d(4.91)6p(0.07)6d(0.02)	0.088
7W	6S(1.21)5d(5.20)6p(0.17)6d(0.02)	-0.594	7W	6S(0.93)5d(4.91)6p(0.07)6d(0.02)	0.088
8Ni	4S(0.97)3d(9.01)4p(0.03)	-0.009	8W	6S(1.11)5d(4.72)6p(0.08)6d(0.02)	0.091
W_2Ni_6	—	—	W_6Ni_2	—	—
1Ni	4S(0.73)3d(9.07)4p(0.03)	0.173	1Ni	4S(0.76)3d(9.28)4p(0.01)	-0.048
2Ni	4S(1.00)3d(8.91)4p(0.03)	0.062	2Ni	4S(0.76)3d(9.28)4p(0.01)	-0.048
3Ni	4S(0.73)3d(9.07)4p(0.03)	0.173	3W	6S(0.97)5d(4.95)6p(0.05)6d(0.02)	0.035
4Ni	4S(0.73)3d(9.07)4p(0.03)	0.173	4W	6S(0.98)5d(4.96)6p(0.04)6d(0.02)	0.032
5Ni	4S(0.73)3d(9.07)4p(0.03)	0.173	5W	6S(1.04)5d(4.91)6p(0.07)6d(0.02)	-0.019
6Ni	4S(1.00)3d(8.91)4p(0.03)	0.062	6W	6S(0.97)5d(4.95)6p(0.05)6d(0.02)	0.035
7W	6S(1.30)5d(5.02)6p(0.08)7S(0.01)	-0.406	7W	6S(0.98)5d(4.96)6p(0.04)6d(0.02)	0.032
8W	6S(1.02)5d(5.22)6p(0.14)6d(0.04)	-0.409	8W	6S(1.04)5d(4.91)6p(0.07)6d(0.02)	-0.019
W_3Ni_5	—	—	W_7Ni_1	—	—
1Ni	4S(1.08)3d(8.91)4p(0.03)5S(0.01)	-0.028	1Ni	4S(1.00)3d(8.91)4p(0.01)	0.080
2Ni	4S(0.81)3d(8.95)4p(0.06)	0.170	2W	6S(1.04)5d(4.87)6p(0.03)6d(0.02)	0.067
3Ni	4S(1.02)3d(8.91)4p(0.01)	0.046	3W	6S(0.95)5d(4.99)6p(0.04)6d(0.02)	0.037
4W	6S(1.15)5d(4.98)6p(0.04)6d(0.02)	-0.166	4W	6S(0.95)5d(4.99)6p(0.04)6d(0.02)	0.037
5W	6S(1.10)5d(5.04)6p(0.07)6d(0.02)	-0.202	5W	6S(1.08)5d(4.99)6p(0.05)6d(0.02)	-0.123
6W	6S(1.10)5d(5.04)6p(0.07)6d(0.02)	-0.202	6W	6S(0.90)5d(4.93)6p(0.05)6d(0.02)	0.119
7Ni	4S(0.82)3d(8.93)4p(0.06)	0.191	7W	6S(0.98)5d(5.08)6p(0.05)6d(0.03)	-0.108
8Ni	4S(0.82)3d(8.93)4p(0.06)	0.191	8W	6S(0.98)5d(5.08)6p(0.05)6d(0.03)	-0.108
W_4Ni_4	—	—	W_4Ni_4	—	—
1Ni	4S(0.78)3d(9.20)4p(0.01)	0.007	5Ni	4S(0.82)3d(9.08)4p(0.02)	0.071
2W	6S(1.05)5d(5.05)6p(0.08)6d(0.03)	-0.184	6Ni	4S(0.82)3d(9.08)4p(0.02)	0.071
3W	6S(1.05)5d(4.83)6p(0.08)6d(0.03)	0.045	7Ni	4S(0.98)3d(8.91)4p(0.02)	0.080
4W	6S(1.05)5d(4.83)6p(0.08)6d(0.03)	0.045	8W	6S(0.93)5d(5.10)6p(0.10)6d(0.03)	-0.135

4. 结 论

采用密度泛函理论(DFT)中的B3LYP方法,在LANL2DZ基组水平上对 W_nNi_m ($n+m=8$)团簇的基态结构、平均结合能、Wiberg键级(WBI)、磁性物质、NBO进行了理论研究,主要结论如下:

1. 从结构方面分析, W_nNi_m ($n+m=8$)的稳

定结构以不规则的戴帽五角双锥、双戴帽八面体、三戴帽六面体居多, $n \geq 5$ 时结构中都含有纯钨团簇的结构单元。

2. 从团簇的平均结合能和Wiberg键级(WBI)分析表明: W_nNi_m ($n+m=8$)团簇随着W原子数的增多,稳定性增强;团簇中W—W键级明显大于W—Ni键和Ni—Ni键,W原子对团簇的稳定性起到了主导作用。

3. 通过 W_nNi_m ($n + m = 8$) 团簇的磁性分析发现, W_1Ni_7 的总磁矩最大, W_5Ni_3 , W_6Ni_2 团簇发生了“磁矩猝灭”现象, 团簇体系中的孤立电子是影响团簇磁性能的重要因素.

4. 从团簇 NBO 电荷分布发现, 在 W, Ni 原子内部电子之间发生了轨道杂化现象, 这些杂化轨道在

原子间相互作用形成化学键, 决定着团簇的稳定性 and 物理化学性质. 对于 W_5Ni_3 , W_6Ni_2 团簇, Ni 原子呈负电性, W 原子显正电性. 而在其余团簇中多数 Ni 原子呈正电性, W 原子从 Ni 原子得到电子, Ni 原子起电荷库的作用.

- [1] Feng C J, Xue Y H, Zhang X Y, Zhang X C 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1436
- [2] Zhao L X, Feng X J, Cao T T, Liang X, Luo Y H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2709
- [3] Bennett L H, Cuthill J R, McAlister A J 1974 *Science* **184** 563
- [4] David L, Price, Bernard R C 1989 *Phys. Rev. B* **39** 4945
- [5] Haglund J, Guillermet A F 1993 *Phys. Rev. B* **48** 11685
- [6] Jingguang G C 1996 *Chem. Rev.* **96** 1477
- [7] Suetin D V, Shein I R, Ivankii A L 2008 *Phys. Stat. Sol. (b)* **245** 1590
- [8] Lu Z H, Cao J X 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3336
- [9] Li X B, Wang H Y, Luo J S, Guo Y D, Wu W D, Tang Y J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3414
- [10] Young T H, Chuang W Y 2002 *Journal of Membrane Science* **210** 34923
- [11] Thomas O C, Zheng W J, Kit B H 2001 *Journal of Chemical Physics* **114** 5514
- [12] Shane M S, Adam W S, Michael D M 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 993
- [13] David R, Ekram H. 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 114304
- [14] Shu X, Wu Y C, Shi C W, Li G H, Zhang L D 2006 *Nonferrous Metals* **58** 31 (in Chinese) [舒霞、吴玉程、史成武、李广海、张立德 2006 有色金属 **58** 31]
- [15] Xu Y, Wang X L, Zeng Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S73 (in Chinese) [徐勇、王贤龙、曾雉 2009 物理学报 **58** S73]
- [16] Lin Q B, Li R Q, Wen Y H, Zhu Z Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 181 (in Chinese) [林秋宝、李仁全、文玉华、朱梓忠 2008 物理学报 **57** 181]
- [17] Zhang X R, Ding X L, Yang J L 2005 *Journal of Molecular Structure; Theochem* **757** 113
- [18] Zhang X R, Ding X L, Fu Q, Yang J L 2008 *Journal of Molecular Structure; Theochem* **867** 17
- [19] Sun H Q, Ren Y, Wang G H 2001 *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* **18** 387 (in Chinese) [孙厚谦、任云、王光厚 2001 原子与分子物理学报 **18** 387]
- [20] Luo C L, Zhou Y H, Zhang Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 53 (in Chinese) [罗成林、周延怀、张益 2000 物理学报 **49** 53]
- [21] Zhang X R, Gao C H, Wu L Q, Tang H S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 248 (in Chinese) [张秀荣、高从花、吴礼清、唐会帅 2010 物理学报 **59** 248]
- [22] Weideler H, Kreisle D, Recknagel E 1995 *Chem. Phys. Lett.* **237** 425
- [23] Birtwistle D. T, Herzenberg A 1971 *J. Phys.* **B 4** 53
- [24] Yao J G, Wang X W, Wang Y X, Jing Q, Luo Y H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4166 (in Chinese) [姚建刚、王献伟、王渊旭、井群、罗有华 2008 物理学报 **57** 4166]
- [25] Li R Q, Zhuang Q Y, Wen Y H, Zhu Z Z 2009 *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* **26** 495 (in Chinese) [李仁全、庄琼云、文玉华、朱梓忠 2009 原子与分子物理学报 **26** 494]
- [26] Bai Y, Ding D J 2008 *MS Dissertation* (Jilin: Jilin university) (in Chinese) [白云、丁大军 2008 硕士学位论文 (吉林: 吉林大学)]
- [27] Zhang X R, Cui Y N, Hong L L 2009 *Comput. Theor. Nanosci.* **06** 640

Theoretical study on structural and electronic properties of $W_n Ni_m (n + m = 8)$ clusters*

Zhang Xiu-Rong^{1)†} Li Yang¹⁾ Yang Xing²⁾

1) (School of Mathematics and Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

(Received 13 December 2010; revised manuscript received 6 January 2011)

Abstract

The possible equilibrium geometries of $W_n Ni_m (n + m = 8)$ clusters are optimized by using the density functional theory at the B3LYP/LANL2DZ level. For the ground state structures, the average binding energy, the wiberg bond index (WBI), the magnetism and the natural bond orbital (NBO) method are analyzed. The calculated results show that with the increase of the W atom number, the cluster becomes more stable. The strength in WBI is in the following order: W-W > W-Ni > Ni-Ni. When $n \geq 5$, the $W_n Ni_m (n + m = 8)$ clusters include the basic structure of W_n cluster. The magnetic moments of $W_n Ni_m (n + m = 8)$ clusters are quenched at $n = 5$ and 6. Inside W and Ni atoms, the hybrid phenomenon happens, owing to the charge transfer. And the charge transfer also occurs between W and Ni atoms, thereby forming a strong chemical bond between W and Ni.

Keywords: $W_n Ni_m (n + m = 8)$ clusters, geometry structures, electronic properties, density functional theory

PACS: 36.40. Cg, 36.40. Vz, 71.15. Mb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51072072).

† E-mail: zh4403701@126.com