

价键优选法及其在纳米结构预测与物性研究中的应用*

高翔^{1)2)†} 陈晓波⁴⁾ 黎军⁴⁾ 李家明²⁾³⁾

1) (北京计算科学研究中心, 北京 100084)

2) (清华大学物理系原子分子纳米科学研究中心, 北京 100084)

3) (上海交通大学物理系中国激光聚变科学与应用协同创新中心, 上海 200240)

4) (中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

(2012年12月3日收到; 2013年1月8日收到修改稿)

本文论述价键优选法作为一种新颖的理论方法在材料结构预测与物性研究中的应用, 特别是在低维数纳米结构如团簇与纳米线研究中所展示的优势. 价键优选法以原子几何构型和电子云 (主要是由费米能级附近的分子轨道组成, 即广义前线轨道) 空间分布来合理决定纳米结构的稳定构型的选取. 本文以硅团簇为例说明价键优选法的特点, 以及锂、钠、铍、镁等金属团簇为例说明价键优选法在结构预测与材料物性随尺寸演化规律研究中的应用, 以锂离子在 MoS 纳米线中的吸附为例说明价键优选法在储能材料离子传导研究中的应用, 最后总结价键优选法的进一步发展方向.

关键词: 价键优选法, 团簇, 纳米结构, 离子传导

PACS: 36.40.-c, 73.22.-f, 82.45.-h

DOI: 10.7498/aps.62.093601

1 引言

纳米结构在锂离子电池、超级电容器、储氢、催化、燃料电池等众多新能源新材料中都展示出瞩目的特殊效应, 不但是大小和形状, 而且细微的晶面差别都对纳米结构的物理、化学性质有重要影响. 在低维数纳米结构, 如零维团簇与一维纳米线中电子结构呈现有别于块体材料中能带电子区域特征的分子属性, 是其奇异特性的量子本质. 纳米尺度体系的性质, 如热力学性质, 与粒子尺度有重要的关系. 当尺度在 10 nm 左右, 正处于量子尺度和经典尺度的模糊边界中, 此时热运动的涨落对纳米结构的形貌等都将起到重要的作用. 如何准确高效地预测纳米结构的各种 (亚) 稳定构型, 阐明纳

米结构物性随构型、尺寸演化的基本规律, 是纳米研究的前沿与热点, 也是团簇等低维数纳米结构研究的焦点.

目前, 研究团簇的有效理论工具是第一原理分子动力学计算方法^[1]. 结构优化是第一原理分子动力学计算的一个重要应用, 主要目的是寻找团簇的稳态构型, 同时算出其电子结构; 通常可采用最速下降法^[2]、共轭梯度法 (CG)^[3] 等算法来得到作用力为零的构型. 如果该构型对应于电子势能面上的一个极小点, 则是一个稳定构型; 否则是鞍点. 稳定构型或鞍点对于团簇性质有决定性影响, 被称为关键结构 (critical points)^[4]. 要研究团簇性质, 就必须找到所有重要 (即能量较低) 的关键结构. 由于最速下降法等优化算法一般是局域优化算法, 只能找到初始坐标附近的某个稳定构型或鞍点, 因此必须

* 国家自然科学基金 (批准号: 11274035, 11174301)、国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (批准号: 2010CB922900, 2011CB921501, 2012CB722700)、宁波市创新团队 (批准号: 2011B82005)、教育部科学技术研究重大项目基金 (批准号: 306020)、国家高科技 ICF 项目和银河超级计算中心, 北京应用物理与计算数学研究所资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xgao@csrc.ac.cn

尝试各种可能的初始坐标. 如果仅从几何角度考虑, 初始坐标的个数将随原子个数的增加以指数速率增长, 当原子数较多时计算量将无法承受. 而全局优化算法, 如遗传算法^[5]、模拟退火^[6,7]等在原子数较多时并不能保证遍历所有的重要关键结构, 因此目前一般的分子动力学计算方法, 不适合寻找较大团簇的重要关键结构.

本文论述的“价键优选法”^[8-10], (详见第2节), 不仅从几何角度考虑, 而且充分考虑了团簇价键结构的特点, 即从前线轨道理论^[11]出发, 选择能量较低的关键结构的初始坐标进行计算, 可以有效地减小初始坐标的选择而节省计算量. 在计算过程中, 应用“类数学归纳法”的思想, 可在有限计算量下, 得到其可计算的最大团簇体系 X_m 的所有重要关键结构, 同时得到所有团簇 $X_i (i < m)$ 重要关键结构的性质 (如几何构型、电子结构等); 而且得到团簇从小到大的所有的价键信息, 能够建立从原子到大块物质之间的桥梁. 此外, 基于前线轨道理论的价键优选法同样可以拓展于描述离子集团或块体材料的基本结构单元等非单一元素结合形成凝聚态物质 (如 $X_n Y_m$) 的构成规律. 例如, 离子晶体在溶解过程中, 通常以阴、阳离子集团的形式存在. 本文建立的最初描述金属键的优选法则可以进一步建立在如 σ 键、 π 键等基本分子轨道集合之上一般化学键优选法. 这种递推思想对于研究如电解质的溶剂化 (solvation) 等微观行为将极为重要^[12]. 又例如, 众多重要氧化物的结构, 通常由离子多面体如 CuO_6 八面体, SiO_4 , LiO_4 四面体等为结构单元, 连接形成无限三维离子晶格或网状共价结构. 这些结构所具有的重要物性, 如 Cu-O 面超导性, 3D 框架中超离子传导性与这些结构单元的连接方式密切相关^[13]. 价键优选思想同样将提供一个不同的视角, 即通过研究离子集团的关键结构的演化规律来诠释块体材料的结构与物性的基本关系. 因此, 经过拓展的价键优选法, 结合逐步积累起来的基本原子轨道作用数据库, 将是有普适意义的结构预测方法, 通过递推来设计并连接结构基元可实现纳米材料的理性设计.

基于上述前景, 本文归纳总结本研究组在金属团簇研究中发展的价键优选法. 当团簇包含的原子个数较少时, 可结合基于密度泛函 (DFT)^[14] 的第一性原理方法进行计算. 本章采用第一性原理密度泛函方法结合价键优选法, 从二三周期元素的双原子

分子的稳定构型出发, 得到了二三周期三元和四元团簇所有能量较低的重要关键结构. 通过仔细分析团簇电子结构随其几何构型的变化, 有利于理解成键、反键和非键分子轨道 (统称为键轨道) 对于团簇结合的作用. 这些键轨道的强弱关系对以后我们进一步发展的第一原理紧束缚方法^[15] 的参数有着重要的影响. 将在最后第四节作进一步讨论.

2 价键优选法

价键优选法是基于第一原理分子动力学的一种计算团簇性质的方法; 该方法充分考虑团簇价键结构的特点进行计算, 在一定的计算量之下, 能够定量得到最大可计算团簇的性质, 并能得到该团簇由小到大的演化规律. 为了阐明该方法, 首先简要说明第一原理分子动力学的物理图像. 第一性原理分子动力学以 Born-Oppenheimer 近似为基础; 首先将原子核坐标固定, 电子结构的哈密顿量通过密度泛函理论 (DFT) 自洽的解出; 而原子核则在电子形成的势能面中运动, 可应用 Hellmann-Feynman 定理^[16] 求出原子核在该固定核坐标下受到的力. 如果在某个核坐标下各原子受力都为零, 则该坐标就对应于一个稳定构型或鞍点构型. 这些稳定构型或鞍点构型对于团簇的性质有决定性影响, 被称为关键结构 (critical point). 但是这些稳定构型一般是局域稳定的, 它依赖于团簇体系的初始坐标. 要保证得到所有重要的关键结构, 必须尝试所有可能的初始坐标. 然而仅从几何角度来考虑, 团簇初始坐标的个数会以指数速率随体系尺寸增长. 由此带来的巨大计算量是目前任何计算机都难以承受的.

本文提出的价键优选法, 不是简单地根据几何排列, 而是考虑了价键结构的特点; 根据前线轨道理论, 选择容易形成复合体的初始坐标而进行计算, 可以有效地减小初始坐标的选择而节省计算量. 该方法在一定的计算量之下, 能够定量得到最大可计算团簇的性质, 而且还能得到该团簇由小到大的演化规律. 根据前线轨道理论, 分子或团簇在相互作用的过程中起主导作用的是它们的最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), 这些轨道之间有较强的相互作用, 能够形成更加稳定的分子轨道. 因此可

以根据 n 原子团簇 X_n 的 HOMO (或 LUMO) 与外加 X 原子价轨道波函数的重叠情况来构造 X_{n+1} 团簇初始坐标. 具体的说, 从两个原子的团簇出发, 可以确定所有可能的三原子团簇的初始坐标, 并得到所有重要的三原子团簇构型. 这些重要的团簇构型包括关键结构 (含稳定以及亚稳, 由环境温度及其“势垒”大小而定)、鞍点等. 以此类推, 在得到所有 X_n 团簇的信息后, 根据类“数学归纳法”, 通过增加一个原子, 可以构造出“ $X_n + X$ 体系”较少的各种初始坐标. 因此在有限的计算量下, 我们可以获得可计算的最大团簇体系 X_n 的性质的同时, 还可以得到所有 X_i ($i < n$) 团簇的性质 (如几何构型、电子结构等). 值得说明的是, 对于 X_n 团簇我们还可以通过 $X_k + X_m$ ($k + m = n, k, m > 1$) 的方式来构造初始坐标, 也可获得同样的关键结构. 有了初始坐标后, 可以运用各种第一原理分子动力学方法 (包括第一原理 Tight-Binding, TB) 寻找出关键结构, 从而进一步得到关键结构的全部演化过程.

我们组以前的文章已经用很多例子对价键优选法进行了详尽的阐述^[8-10], 这里只选择 Si_3 到 Si_4 简单介绍一下. Si_4 的基态是菱形的 D_{2h} 结构, 电子结构是 $a_g^2(s)$ $b_{1u}^2(s)$ $b_{2u}^2(s)$ $a_g^2(s)$ $b_{3u}^2(p)$ $b_{3g}^2(p)$ $a_g^2(p)$ $b_{1u}^2(p)$, Si_3 的 D_{3h} 结构的 HOMO 和 LUMO 都是 $2e'$, 当由 Si 原子 p 轨道与其构造四元团簇的时候, 形成平面的菱形结构的可能性比较大, 如图 1 所示, 5 种组合方式有 3 种可以形成菱形结构.

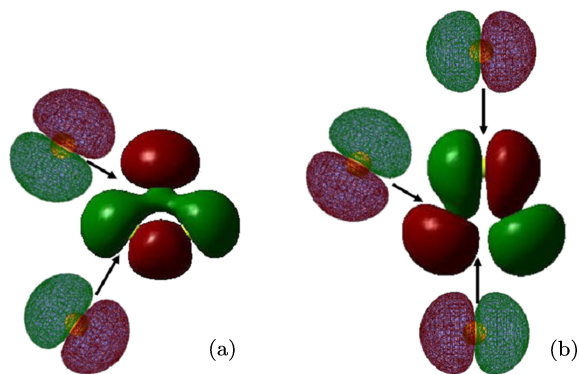


图 1 价键优选法: $\text{Si}_3 + \text{Si}$ 形成 Si_4 . (a), (b) 分别为 Si_3 的两个不同的 HOMO($2e'$) + Si 的 LUMO

这里采用的是 Si_3 的 D_{3h} 结构的 HOMO 加 Si 原子的 LUMO, 而 Si_3 的 D_{3h} 结构的 LUMO 加 Si 原子的 HOMO 的组合与此一样, 不再列出. Si_3 的

C_{2v} 结构和 Si 原子结合的情况与此类似, 因此基态是平面的菱形结构.

当团簇原子个数较少时, 能级间距较大, 仅考虑 HOMO 和 LUMO 轨道就可以构造出各种初始坐标. 但当原子个数较多时, 前线轨道附近的能级将十分密集, 并且各轨道波函数也都局域在该团簇的特定几个原子附近; 这正反映着团簇活跃的“功能区”, 应通过这些“功能区”的相互作用而决定初始坐标. 因此仅考虑 HOMO 和 LUMO 是不够的, 应该考虑广义前线轨道, 即广义较高占据分子轨道 (generalized higher occupied molecular orbitals, GHOMOs) 和广义较低未占据分子轨道 (generalized lower unoccupied molecular orbitals, GLUMOs) 都要考虑进来, 才能得到各种初始坐标. 轨道之间的相互作用的强度可以通过波函数的重叠来判断. 仅由 s 电子成键的体系情况较为特殊, 例如碱金属团簇等, 由于其原子价电子的波函数相位均相同, 因此也可以通过价电子电荷密度分布来分析^[17]. 如果原子价轨道包含 p, d 等轨道, 就必须考虑波函数的相位. 在构造出初始坐标后, 再考虑键轨道的不同排列组合以及自旋的影响, 并结合到 Jahn-Teller^[18] 定理或 Renner-Teller^[19,20] 定理对团簇体系稳定性的判断, 就可以得到所有由键轨道形成的复合团簇的关键结构. 注意这些关键结构不包含团簇的高激发态结构 (由团簇离子和激发里德堡轨道形成的结构); 这些高激发态结构不是由键轨道形成的, 其构型与相应团簇离子的几何构型相同 (如同分子里德伯态的几何结构与分子离子相同).

价键优选法还可以推广于任意两个团簇体系, 不只是团簇与单个原子体系. 本文报道价键优选法应用在二三周期小团簇的研究结果, 展示了有趣性质; 这些“孤立的小团簇”性质随原子序变化的规律, 已经显示出大块物质性质随原子序变化的规律, 如其熔点、沸点等. 当计算平台的条件有限, 对于更大的团簇体系, 密度泛函方法的计算量无法承受. 因此, 我们正发展一种第一原理紧束缚近似 (TB) 分子动力学方法, 这种方法的计算量比密度泛函小 2—3 个数量级. 一旦和价键优选法结合, 势必发挥出巨大的威力. 最后将作进一步的讨论.

3 结构预测与物性研究

对于较小团簇, 价键优选法可结合基于密度泛函的第一原理方法进行计算, 我们可以在较小的计

算量下得到二三周期元素小团簇 (二元到四元) 重要关键结构的几何结构, 电子结构, 结合能等信息. 这里我们采用 Gaussian03^[21] 计算了三周期元素二元到四元团簇的基态和较低激发态. 由于选择不同交换关联泛函进行计算结果会有差别, 因此首先需要根据相关实验合理选择密度泛函. 本文对 Na 和 Mg 体系使用 PBE^[22,23] 方法, 而其他元素采用 B3LYP^[24,25] 方法, 基组为 6-311+g(d). 注意虽然激发态的顺序在不同的泛函选择下会有所不同, 但是这里算出来的基态和实验是一致的, 并且可以保证得到的都是重要的关键结构. 对于双原子团簇, 其构型只有直线型; 随着原子数的增加, 团簇的构型种类越来越多. 利用价键优选法, 我们可以得到 3 原子团簇与 4 原子团簇关键结构, 并且用第一性原理方法算出它们的电子结构, 同时得出这些电子结构间的关联, 如图 2 和图 3 所示.

3.1 二原子团簇的价键特征

二原子团簇几何构型简单, 是研究具有更多原子数团簇的基础, 对其电子态的分析可清晰展示键轨道在团簇形成中演化的基本特点. 图 4 为二三周期双原子团簇的电子结构, 结合能等相关信息. 对于第 IA 族的 Li 和 Na, 占据态的电子 s 价轨道形成一个占据态的成键分子轨道 $\sigma_g(s)$ 和一个非占据态的反键分子轨道 $\sigma_u(s)$, 电子结构是 σ_g^2 . 非占据的原子 p 轨道形成非占据的成键分子轨道 $\pi_u(p)$ 和 $\sigma_g(p)$, 以及非占据的反键分子轨道 $\pi_g(p)$ 和 $\sigma_u(p)$. 此时的价分子轨道顺序如下: ($\sigma_g(s)$, $\sigma_u(s)$, $\pi_u(p)$, $\sigma_g(p)$, $\pi_g(p)$, $\sigma_u(p)$). 成键轨道的占据可以降低分子或团簇体系的能量, 反键轨道的占据可以使体系能量升高. 需要注意的是键轨道中还有一类非键轨道, 对体系能量贡献不大; 在 Li_2 和 Na_2 中未出现明显的非键轨道. 注意到成键分子轨道 $\pi_u(p)$ 比成键分子轨道 $\sigma_g(p)$ 低, 这一顺序会随着原子数的增加而改变. 除去闭壳层元素, 在第二周期中从 O 开始 $\sigma_g(p)$ 和 $\pi_u(p)$ 顺序颠倒, 而这一顺序在第三周期中从 Si 开始颠倒, 这会导致二三周期对应元素中 C 和 Si, N 和 P 的价电子结构不同. 当 $\sigma_g(p) < \pi_u(p)$ 时, 意味着 $p\sigma$ 成键能力更强 (沿分子轴方向). 而当 $\pi_u(p) < \sigma_g(p)$ 时, $p\pi$ 成键能力更强 (垂直于分子轴方向). 这为解释 C 和 Si 的不同以及 N 和 P 的不同

提供了一些线索. 注意到第二周期元素双原子团簇的结合能一般大于第三周期对应的双原子团簇, 这表示第二周期元素的 $s\sigma$, $p\sigma$ 和 $p\pi$ 成键能力要更强. 同时也解释了二三周期同族元素间的差异.

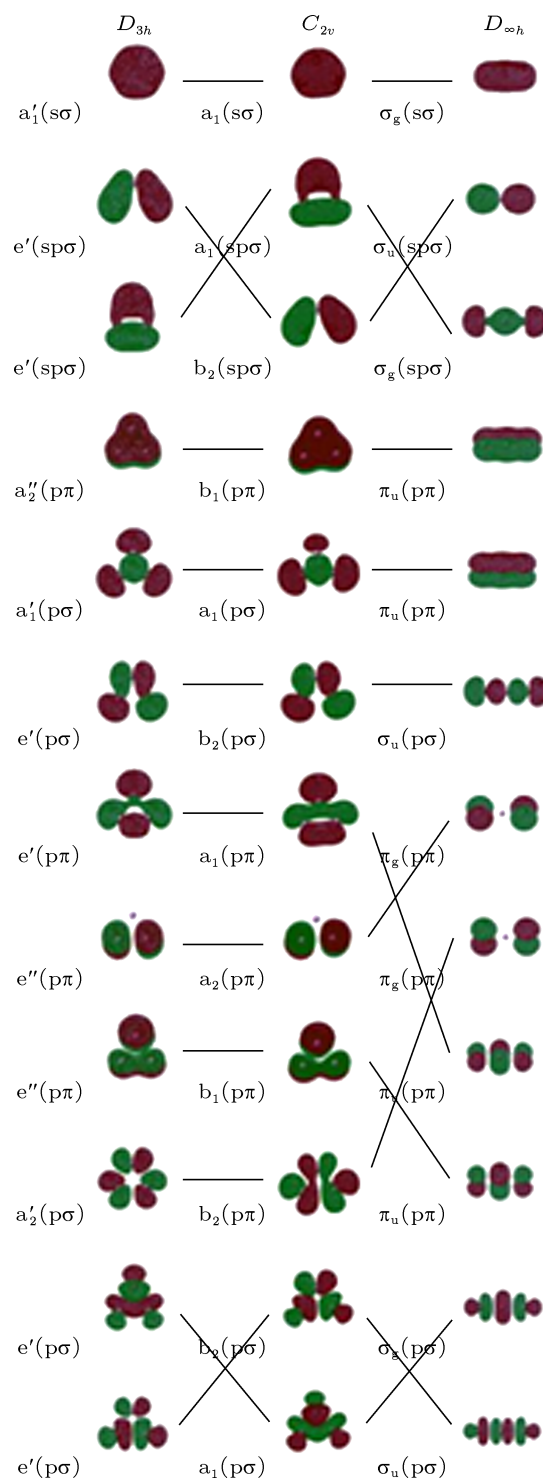


图 2 三元团簇分子轨道关联图

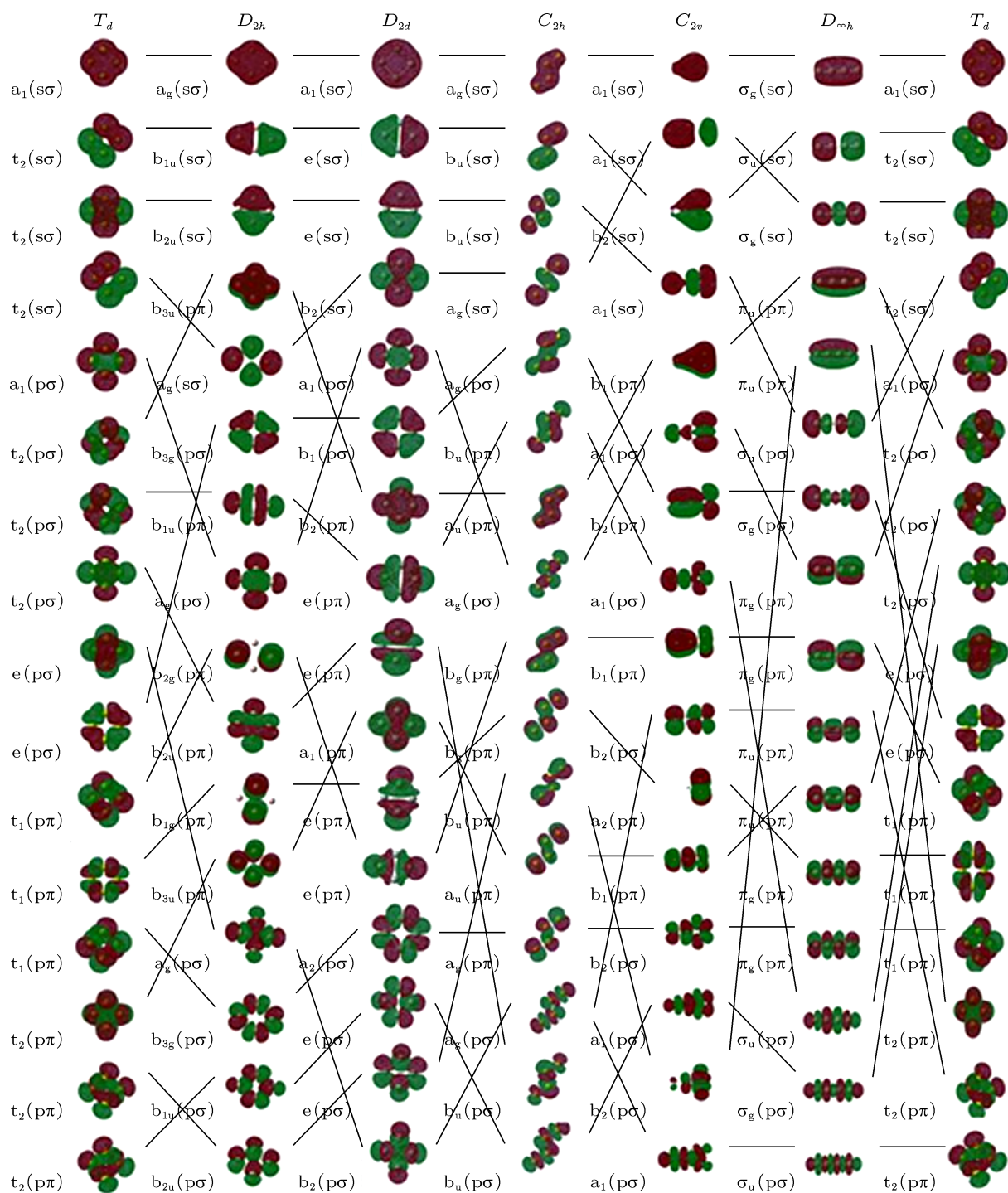


图3 四元团簇轨道关联图

3.2 三元、四元团簇关键结构的规律

由二元团簇出发,应用价键优选法,容易得到三元团簇的重要关键结构;同理,由三元团簇出发也可得到四元团簇的重要关键结构.三元、四元团

簇基态构型的结果如图5和图6所示.

通过以上价键优选法对二三周期元素团簇(二元到四元)的研究,我们可以计算得到二三周期元素二元,三元和四元团簇的基态和前两个激发态的结合能,自旋多重度,点群对称性和价电子的电子

结构. 注意结合能的顺序可能会因为不同的密度泛函的选取而有所不同, 但是基态的结果和实验是一致的, 而且得到的都是重要的关键结构. 其中稳定构型是团簇最可能的存在形式, 实验中易于观察;

鞍点构型则是从一个稳定构型转换到另一个稳定构型的中间态, 与动力学过程密切相关. 通过价键优选法, 可以用比较小的计算量得到各种团簇的所有重要的关键结构, 非常适合团簇研究.

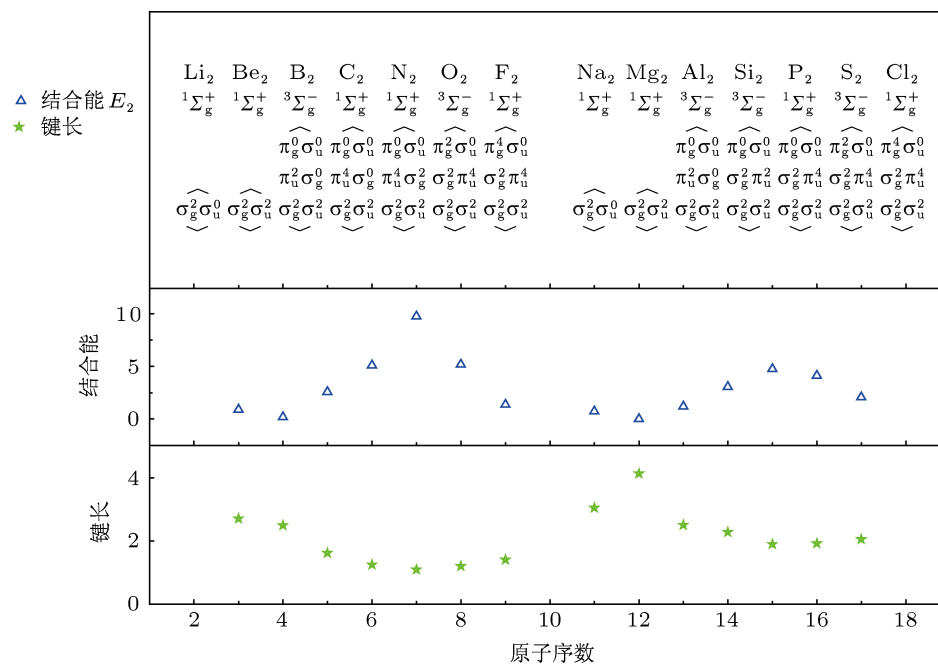


图4 二原子团簇计算结果

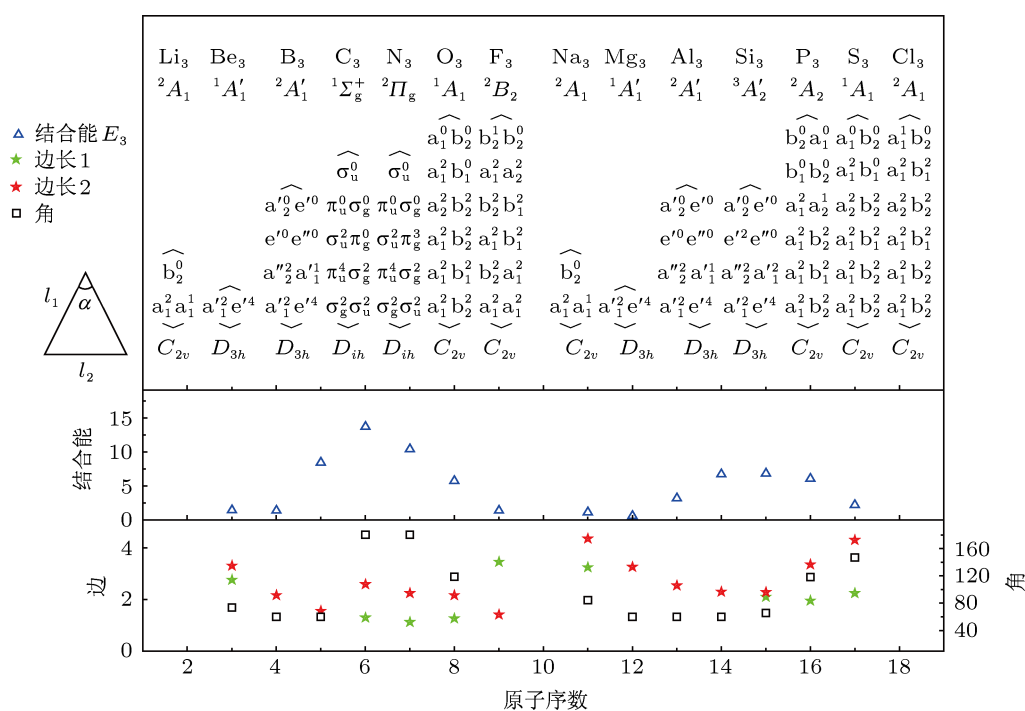


图5 三原子团簇计算结果

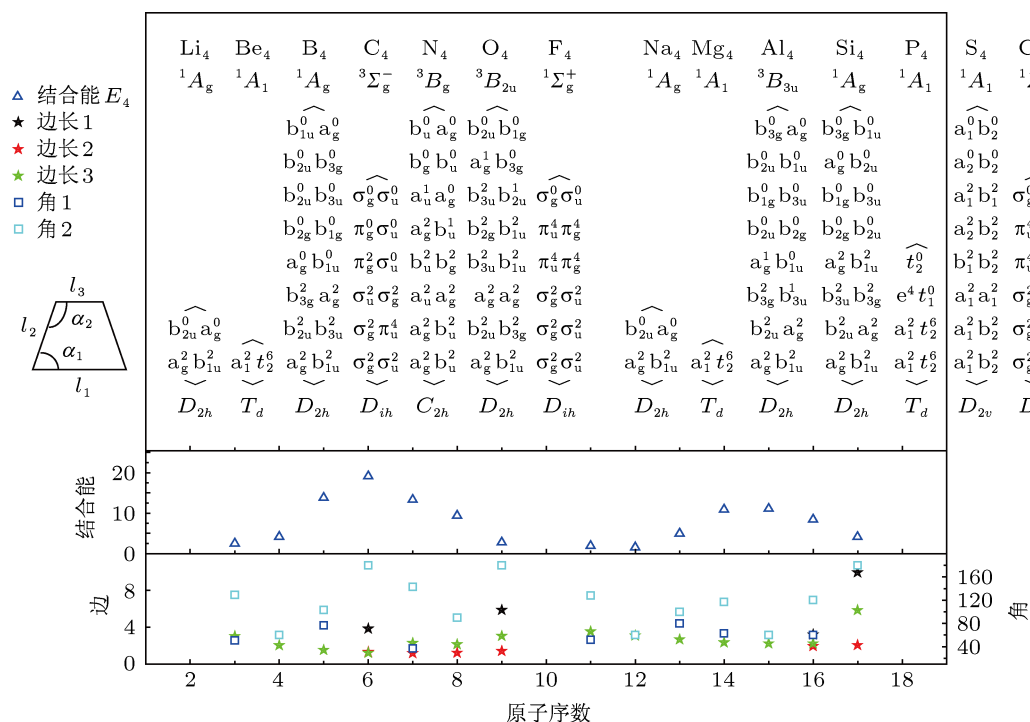


图6 四原子团簇计算结果

价键优选法结合第一性原理密度泛函分子动力学方法, 可以使我们以较小的计算量得到二三周期元素小团簇重要关键结构的几何结构, 电子结构, 结合能等信息. 不同元素会表现出不同的宏观性质, 即使是价电子结构一致的同族元素, 也会有不同的凝聚态物性. 前面对二三周期二元团簇进行了比较, 由于二元结构简单, 不能完全反映不同元素性质的差异. 这里, 我们进一步从分子轨道波函数的角度对二元到四元小团簇的几何结构, 电子结构, 结合能等信息进行比较 (部分特殊体系计算了五元和六元团簇); 虽然只到四元团簇为止, 但已经可以理解很多不同元素性质的差异. 这些分析不仅有助于理解小团簇的性质, 有利于理解成键、反键和非键分子轨道对于团簇结合的作用, 有利于理解二三周期同族元素性质的差异, 而且对探索物质从原子到凝聚态物质之间的变化规律和联系有着重要的参考价值. 这些价键的强弱关系直接决定了相应元素在紧束缚方法中物理参数的大小.

我们以周期表中相邻两族元素 Li, Na 和 Be, Mg 为例说明不同元素价键强弱随构型变化的特点. 对于同属第 IA 族的 Li 和 Na, 二元团簇的电子结构没有差别, 都是 $\sigma_g^2 [\sigma_u \pi_u \sigma_g \pi_g \sigma_u]$. 一般来讲, 第

二周期元素的成键强度比第三周期要大, 在第 IA 族即表现在 Li_2 的 $ss\sigma$ 成键比 Na_2 强, Li_2 的键长要比 Na_2 短.

图 2 中从左到右分别是三元团簇三种构型 D_{3h} , C_{2v} 和 $D_{\infty h}$ 的电子轨道及其波函数图像, 全采用 Li_3 团簇的轨道顺序, 不同构型间发生畸变时相对应的轨道由连线标出. 对于 Na_3 团簇, 电子轨道的顺序会和 Li_3 团簇有所不同, 但是轨道间的关联关系一样, 所以仍可用图 2 描述其电子结构间的变化. 对于由同样原子构成的三元团簇, 直观上最可能稳定存在的构型应该是对称性最高的正三角形 D_{3h} 构型. 对于正三角形的 Li_3 团簇, 它的电子结构应如图 2 左起第 1 列所示, 从上到下轨道按能量由低到高的顺序排布, 其中由原子 2s 价电子为主形成的分子键轨道是 $1a'_1$ 和 $1e'$, 双重态 HOMO (最高占据轨道) e' 只填充一个电子, 总电子态为简并的 $(a_1^2 e'^1)^2 E'$, 因此体系会发生 Jahn-Teller^[18] 畸变, 退简并为等腰三角形 C_{2v} 结构, 其电子结构如图 2 第 2 列所示. D_{3h} 中的 $1a'_1$ 转化为 C_{2v} 中的 $1a_1$, D_{3h} 中简并的 $1e'$ 退简并为 C_{2v} 中的 $2a_1$ 和 $1b_2$, 分子轨道间的关联关系由图 2 中的连线表示. 如果要维持正三角形结构, 则必须将 $1a'_1$ 上的一个电子激发到

1e' 中, 形成四重态的 Li₃ 正三角形激发态结构, 电子态是非简并的 (a₁¹e²)⁴A₁'. 另外 Li₃ 还有直线形的第一激发态, 结合能介于 C_{2v} 和 D_{3h} 之间, 其电子结构如图 2 最右一列所示. C_{2v} 中第 1 行成键轨道 1a₁ 上的电子填充到 D_{∞h} 中第 1 行的成键轨道 1σ_g 里, 而 C_{2v} 中第 2 行部分成键的轨道 2a₁ 中的电子填充到 D_{∞h} 第 2 行的非键轨道 1σ_u 里, 因此 D_{∞h} 结构的结合能会比 C_{2v} 略高, 介于 C_{2v} 和 D_{3h} 之间. Na₃ 团簇基态、第一激发态、第二激发态的构型与 Li₃ 相同, 但是 Na₃ 基态和第一激发态的非占据分子轨道部分与 Li₃ 相比还存在很细微的差异. 具体的说 Li₃ 基态 C_{2v} 的电子结构从第二个空轨道开始的轨道顺序是 1b₁(pπ) < 3a₁(pσ) < 2b₂(pσ), 如图 2 中 C_{2v} 下第 4 到第 6 行所示; Na₃ 基态 C_{2v} 的电子结构如图 5 所示, 和 Li₃ 基态 C_{2v} 的电子结构不同在于 3a₁(pσ) < 2b₂(pσ) < 1b₁(pπ). 对于 Li₃ 第一激发态 D_{∞h} 构型, 其电子结构中第 2 第 3 空轨道的顺序是 π_u < σ_u, 如图 2 中 D_{∞h} 下第 4 到第 6 行所示, 而 Na₃ 相应轨道顺序相反. 基态和第一激发态电子结构的差异都显示 Li 的 pπ 比 pσ 更强, 而 Na 的 pσ 比 pπ 更强.

对于由同样原子构成的四元团簇, 直观上最可能稳定存在的构型应该是对称性最高的正四面体构型. 对于 Li₄ 的正四面体构型, 它的电子结构应如图 3 第 1 列所示 (图 3 是四元轨道关联图, 和三元轨道关联图类似). Li₄ 和 Na₄ 中原子 s 价轨道形成的三重简并的 1t₂ 轨道只填 2 个电子形成 3 重态的 T_d 结构时将发生 Jahn-Teller 畸变, 形成 D_{2h} 基态构型, 其电子结构如图 3 左起第 2 列所示. 如果要维持 Li₄ 和 Na₄ 的 T_d 结构, 就必须在 1t₂ 轨道填入 3 个电子, 形成 5 重态的高激发态结构. 此时总电子态是非简并的 ⁵A₁, 能量较高. 回过来讨论 T_d 构型畸变时轨道的变化情况. 图 3 显示 T_d 构型与 Li₄ 和 Na₄ 基态的 D_{2h} 构型之间轨道的关联关系. Li₄ 基态 D_{2h} 构型的电子结构是 (a_g²b_{1u}² [b_{2u}b_{3u}a_g b_{3g}b_{1u} a_g b_{2g} b_{2u} b_{1g} b_{3u} a_g b_{3g} b_{1u} b_{2u}]), 而 Na₄ 基态 D_{2h} 构型的电子结构是 (a_g²b_{1u}² [b_{2u}a_ga_gb_{1u} b_{3u}b_{3g}b_{1g}b_{2g}b_{2u}b_{3u} a_gb_{3g}b_{1u}b_{2u}]). Na₄ 基态的前四个轨道都是由 T_d 中 s 电子为主形成的 1a₁ 和 1t₂ 转化而来. 而 Li₄ 基态 D_{2h} 构型中以 p 电子为主形成的 1b_{3u} 轨道 (图 3 中 D_{2h} 下第 4 行), 其能量低于由 s 电子为主形成的 2a_g (图 3 中 D_{2h} 下第 5 行). 1b_{3u} 比较低, 印证了前面 Li 的 pπ 强于 Na 的推断, 同时显示了 Li 的

s-p 杂化强. 对于 Li₄ 基态 D_{2h} 构型, 如果将 HOMO (1b_{1u}) 中一个电子激发到 LUMO (1b_{2u}) 中, 畸变后就可以得到第一激发态的 3 重态 D_{2d} 立体结构, 对应电子结构是 a₁²e² [b_{2a1}b_{1b2e} a₁ e a₂ e b₂]. D_{2h} 构型中的 1b_{1u} 和 1b_{2u} 都和 D_{2d} 中简并的 1e 轨道 (图 3 中 D_{2d} 结构下第 2 到第 3 行) 关联, 两种构型结合能相差较大. 而 Na₄ 基态 D_{2h} 的 1b_{1u} 与第一激发态 C_{2h} 结构非简并的 1b_u 轨道 (图 3 中 C_{2h} 下第 2 行) 关联, 两种结构的结合能差别很小. 另外 Li₄ 第二激发态是过渡态的梯形 C_{2v}^T 结构, 电子结构是 a₁² a₁² [b₂ a₁ b₁ a₁ b₂ a₁ b₁ b₂ a₂ b₁ b₂ a₁ b₂ a₁]; 而 Na₄ 的第二激发态是过渡态的线性 D_{∞h}^T 结构, 电子结构是 σ_g² σ_u² [σ_g σ_u π_u π_g σ_g π_u σ_u σ_g π_g σ_u].

通过 Li 和 Na 小团簇的对比可以发现, 两者三元团簇对应结构的占据态一样, 只是非占据轨道顺序不同; 四元团簇的基态也是如此, 只是四元团簇激发态开始出现结构的差异. 它们二者的成键方式都是以 ssσ 为主, 只是 Li 团簇的成键要比 Na 团簇强. 它们形成的大块物质的成键也一样, 都只有 s 电子成键, 注意到大块的 Li 和 Na 的结构都是体心立方 BCC 结构.

对于 IIA 族的闭壳层元素 Be 和 Mg, 双原子团簇的电子结构也没有差别, 都是 σ_g² σ_u² [σ_g π_u π_g σ_u]. 值得注意的是由于是满壳层结构, Be₂ 和 Mg₂ 的结合能在各自周期中是最低的. 对于三元团簇 D_{3h} 结构, 由图 2 可知, 由于电子恰好填满 1e' 轨道, 形成满壳层结构, 总电子态为非简并的 ¹A₁', 导致 Be₃ 和 Mg₃ 都有基态的等边三角形 D_{3h} 结构而不发生 Jahn-Teller 畸变. Be₃ 基态 D_{3h} 结构的电子结构是 a₁² e⁴ [a₂² a₁² e' e'' a₂² e'], 轨道顺序和图 2 中 Li₃ 的一致, 而 Mg₃ 是 a₁² e⁴ [a₁² e' a₂² e'' a₂² e'], 在图 2 中 D_{3h} 下第 4 到 7 行的三个轨道顺序和 Be₃ 不同. 他们都有相同的闭壳层 HOMO 轨道 e', 但是他们却有不同 LUMO, 对于 Be₃ 是 a₂²(pπ) 对于 Mg₃ 是 a₁²(pσ). 这意味着在原子间夹角为 60° 的时候, Be 原子间 pπ 作用更强而 Mg 原子间 pσ 作用更强. 对于 Be₃, 在由正三角形畸变为等腰三角形结构的时候, Be 原子间的 pπ 和 pσ 作用会发生一些变化. Be₃ 第一激发态是三重态的等腰三角形 C_{2v} 结构, 顶角为 69°, 电子结构是 a₁² b₂² a₁² a₁² [b₁ b₂ a₁ a₂ b₁ b₂ b₂ a₁]. 在由 D_{3h} 转化为 C_{2v} 的过程中, 图 2 中 D_{3h} 下第 4 行的 1a₂²(pπ) 转化成图 2 中 C_{2v} 下的 1b₁(pπ), 而图 2 中 D_{3h} 下第 5 行的 2a₁²(pσ) 转化

成图 2 中 C_{2v} 下第 5 行的 $3a_1(p\sigma)$ 轨道. 对于 Be_3 的 C_{2v} 结构, $3a_1(p\sigma)$ 深于 $1b_1(p\pi)$, 所以 $p\sigma$ 作用增强. 当 Be 原子间角度进一步增大即从 Be_3 的等腰结构变为直线结构时, 价键结构进一步变化. Be_3 的第二激发态是过渡态的单重态直线 $D_{\infty h}^T$ 结构, 电子结构是 $\sigma_g^2\sigma_u^2\sigma_g^2[\sigma_u\pi_u\pi_g\pi_u\sigma_g\sigma_u]$. 在从等腰转化到直线的过程中, C_{2v} 下第 6 行 $2b_2(p\sigma)$ 转化成 $D_{\infty h}$ 下第 6 行的 $2\sigma_u(p\sigma)$, 而原本在 C_{2v} 中深于 $2b_2(p\sigma)$ 的第 4 行的 $1b_1(p\pi)$ 转化成 $1\pi_u(p\pi)$ 后反而浅于 $2\sigma_u(p\sigma)$. 这说明对于 Be_3 , 随着角度的增加 $p\sigma$ 作用也会增强, 逐渐会超过 $p\pi$ 作用. 然而, Mg_3 的第一激发态却是单重态的线性 $D_{\infty h}^T$ 结构, 电子结构是 $\sigma_g^2\sigma_u^2\sigma_g^2[\sigma_u\pi_u\pi_g\sigma_g\pi_u\sigma_u]$, 没有等腰三角形结构. 这是由于在正三角形构型的时候, Mg_3 的 $p\sigma$ 作用已经很强, $2a_1'(p\sigma)$ 低于 $1a_2''(p\pi)$, 在向 $p\sigma$ 更强的直线形转化的过程中, 如果有一个过渡的等腰结构, 则势必使等腰反键的 $2b_2(p\sigma)$ 变深, 两个腰的排斥增大, 极易变成直线结构, 所以没有等腰的 Mg_3 团簇. Be_3 和 Li_3 的等腰构型比较发现, Be_3 的 $1b_2$ 深于 $2a_1$, 这是由于 Be 原子间较强的 $ss\sigma$ 导致 Be_3 的 $1a_1$ 和 $2a_1$ 排斥. Be_3 直线形团簇由于反键轨道 σ_g 填满, 所以结合能低于 Li_3 的直线团簇, 同样 Mg_3 的直线构型结合能也低于 Na_3 . 到了四元团簇时, 由图 3 可知, 对于 Be_4 和 Mg_4 正四面体 T_d 结构, 电子都填满原子 s 轨道形成的 3 重简并的 $1t_2$ 轨道, 总电子态为非简并的 1A_1 , 所以不会发生 Jahn-Teller 畸变, 同时由于都以 $ss\sigma$ 成键为主, $ss\sigma$ 键没有方向性, 所以 T_d 结构比较稳定. 通过能量的分析二者都有相同的 T_d 基态结构, 电子结构都是 $a_1^2t_2^6[a_1 t_2 et_1 t_2]$. 二者第一激发态都是 D_{2h} 菱形结构, 但是电子结构不同, Be_4 的第一激发态是三重态的菱形 D_{2h} 结构, 电子结构是 $a_g^2b_{1u}^2b_{2u}^2b_{3g}^2b_{3u}^2[a_g b_{1u} a_g b_{2g} b_{1g} b_{2u} b_{3u} b_{3g} a_g b_{2u} b_{1u}]$. 由图 3 可知, D_{2h} 下第 4, 6 行占据态的 $1b_{3u}$ 和 $1b_{3g}$ 是由 T_d 中 p 电子为主形成的 $2t_2$ 和 $1e$ 轨道转化而来, 第 5 行非占据的 $2a_g$ 是由 T_d 中 s 电子为主形成的 $1t_2$ 转化而来, 这说明 Be 的杂化更强. 而 Mg_4 的第一激发态是过渡态的单重态菱形结构 D_{2h} , 占据态的分子轨道只是由原子的 s 轨道形成, 也就是 $a_g^2(s)b_{1u}^2(s)b_{2u}^2(s)a_g^2(s)$, 对应图 3 中 D_{2h} 下第 1, 2, 3, 5 行. 另外根据价键优选法, Be_3 基态的 LUMO 轨道 $a_2''(p\pi)$ (图 2 中 D_{3h} 下第 4 行) 容易和 Be 原子的 s 轨道形成立体构型, Mg_3 基态的 LUMO 轨道

$a_1'(p\sigma)$ (图 2 中 D_{3h} 下第 5 行) 更容易和 Mg 原子的 s 轨道形成平面结构, 在四元团簇第二激发态可以看出一些端倪. Be_4 的第二激发态是三重态的四面体 D_{2d} 结构. 占据态分子轨道由所有原子的 s, p 轨道组成: $a_1^2(s)e^4(s)b_2^1(p)a_1^1(p)$, 对应图 3 中 D_{2d} 下第 1 到第 5 行. Mg_4 的第二激发态却是单重态的 Y 形 C_{2v} 结构, 占据态的分子轨道只由原子 s 轨道形成, 也就是 $a_1^2(s)a_1^2(s)b_2^2(s)a_1^2(s)$, 对应图 3 Y 形 C_{2v} 中第 1 到第 4 行. 由于 Be 和 Mg 与 Li 和 Na 一样都是 s 电子成键为主, 所以在大块的时候 Be 和 Mg 的结构仍然一样.

3.3 块体材料物性演化规律

本文按照价键优选法, 使用基于密度泛函 [14] 的第一原理方法对二、三周期元素小团簇进行了研究, 得到了各团簇体系 (直到四原子为止) 的所有重要关键结构 (即稳定构型和鞍点构型). 按照价键优选法, 理论上可以得到键轨道形成的所有团簇稳定构型, 文中只列出了能量最低的团簇稳定构型. 这些稳定构型对于研究团簇性质随尺寸增大的演化规律以及研究团簇的临界尺寸有着重要的意义. 该方法可适用于各种团簇体系, 将成为研究纳米尺度团簇的结构和性质的有效工具.

利用价键优选法, 从小团簇结合能的变化情况, 可以发现小团簇与元素大块单质的熔点和沸点 [26] 的很好的对应关系, 如图 7 所示. 把二元, 三元和四元团簇的基态的结合能 E_2, E_3, E_4 作差, 得到 $E_3 - E_2, E_4 - E_3, E_4 - 2E_2$. 结合能之差 $E_3 - E_2, E_4 - E_3, E_4 - 2E_2$, 随着原子序数的变化与相应单质的熔点和沸点随原子序数的变化在定性上是一致的. 例如从 Li 到 C 以及从 Na 到 $Si, E_3 - E_2, E_4 - E_3, E_4 - 2E_2$ 都逐渐增大, 其元素单质的熔点沸点也逐渐增大. 对于 N, O, F 和 $Cl, E_3 - E_2, E_4 - 2E_2$ 都很小, 与这几种元素单质以双原子分子气体的形式存在相对应. 通过对熔解和沸腾过程物理图象进行分析可以帮助我们理解这种对应关系. 对于元素单质固体, 原子只能在晶格位置附近作小振动. 当温度逐渐升高时, 某些原子的动能将增大到足以克服晶格的束缚, 这些克服束缚的原子将把整个固体分解为较小的结构, 即形成各种不同原子数目的团簇. 这些团簇可以通过鞍点构型 (即过渡态) 在不同的稳定构型之间转化, 甚至也形成其他各种团簇 (包括较小团簇). 在一定条件下, 这些

团簇彼此稳定, 而相互之间只存在范德瓦耳斯势的相互作用, 因此可以相互滑动, 就出现了液体状态. 当温度进一步升高时, 这些团簇将继续分裂变化, 成为更小的团簇, 而且具有更大的动能, 就可以脱离液面, 即出现液体的蒸发沸腾. 最后将形成以稳定的双原子、三原子、或多原子分子(团簇)为单元的混合体, 即气体状态. 根据上面的物理图象我们可以看出, 熔点和沸点的高低基本上反映出把大团簇分解成小团簇所需能量的大小, 因此相应团簇的结合能之差就反映出了熔沸点的变化规

律. 虽然图中只给出了较小团簇的结合能之差, 但其中已经有了非常好的对应关系. 但我们也注意到 P 元素较为特殊, 这和其固态单质(白磷)以稳定 P_4 分子的形式存在有关, 即 N 元素为气态而 P 元素为固态. 如果考虑 P_5 基态结合能 E_5 的相关差值 $E_5 - E_4 = 1.50 \text{ eV}$, 及 $E_5 - E_3 - E_2 = 1.02 \text{ eV}$, 则这种对应关系仍然是成立的. 由图 7 我们还可以看出, 小团簇每个原子的平均结合能与大块物质每个原子的平均结合能^[27]也是定性一致的.

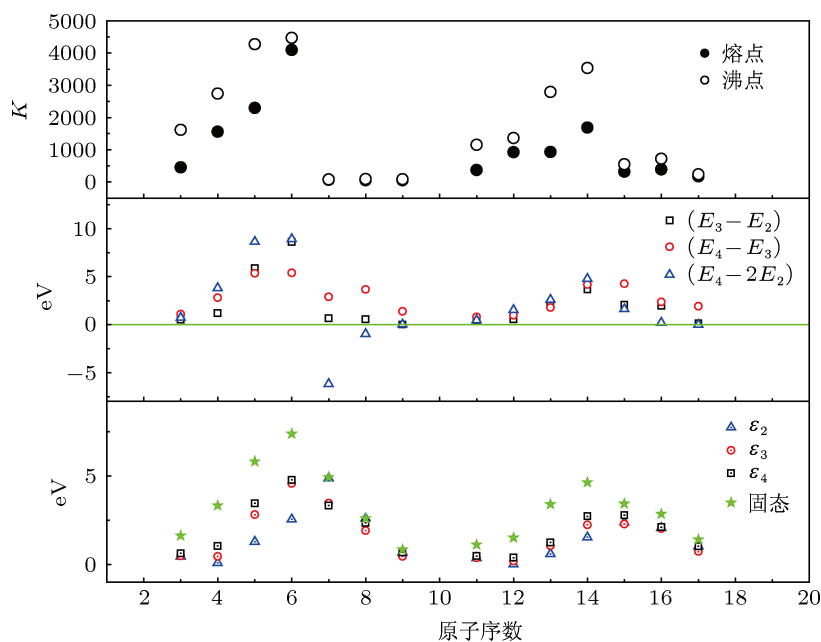


图 7 团簇结合能与大块熔沸点关系

4 讨论

本文前面展示了价键优选法用于小团簇关键结构研究的可行性, 这时的团簇体系原子个数较少, 仅考虑 HOMO 和 LUMO 轨道就可以构造出各种初始坐标. 但当原子个数较多时, 前线轨道附近的能级将十分密集, 而且各轨道波函数还可能都局域在该团簇的特定几个原子附近. 这正反映着团簇活跃的“功能区”, 应通过这些“功能区”的相互作用而决定初始坐标. 所以这时在构筑初始坐标时需考虑广义前线轨道, 即广义较高占据分子轨道 (generalized higher occupied molecular orbitals, GHOMOs) 和广义较低未占据分子轨道 (generalized lower unoccupied molecular orbitals, GLUMOs). 换句话说, 对于

X_n 团簇我们需要通过 $X_k + X_m$ ($k + m = n, k, m > 1$) 的方式来构造初始坐标. 下面我们通过储能材料中离子传导的例子说明用广义前线轨道构筑大团簇初始坐标的可行性.

硫化物在光劈裂、金属-硫电池及快离子导体研究中备受关注^[28-31]. 纳米结构的 MoS 材料在近年的研究中呈现出许多新的现象^[32,33]. 其中, 锂离子在 MoS 体系纳米结构中的传导是亟待开垦的领域. 在价键优选法的图像下, 锂离子传导可看做是锂离子与 MoS 纳米结构 $\{X_n\} + Y$ 价键体系的特殊能态, 其中 $\{X_n\}$ 代表 MoS 纳米结构, 如具有一维周期性的纳米线, Y 为锂离子. 通过研究锂离子和 MoS 纳米线的相互作用, 可以说明锂离子在纳米线上的价键形成、断裂的演化、运动规律.

这里通过锂离子在 MoS 纳米线上吸附来说明价键优选法的应用. 图 8 所示为 Mo_6S_6 纳米线的几何结构、能带和带边电荷分布图. 可以看到, 前线轨道 GHOMO 和 GLUMO 的电荷均由 d_z^2 和 d_{xz} 构成, 主要分布在 Mo 位且将相邻两个 Mo_3S_3 平面上的 Mo 离子连接起来. 从电荷密度截面图可以看到, II 位置的电荷密度值最大. 依据价键优选法, 锂离子应该优选在电荷密度极值点, 即 II 位置成键吸附. 能量计算表明锂离子吸附在 II 位置时, 体系的总能量比其吸附在 I 位置时的总能量低 0.03 eV/fu. 二者均比锂离子在 III 位置处吸附时的总能量低, 表明了价键优选法的正确性.

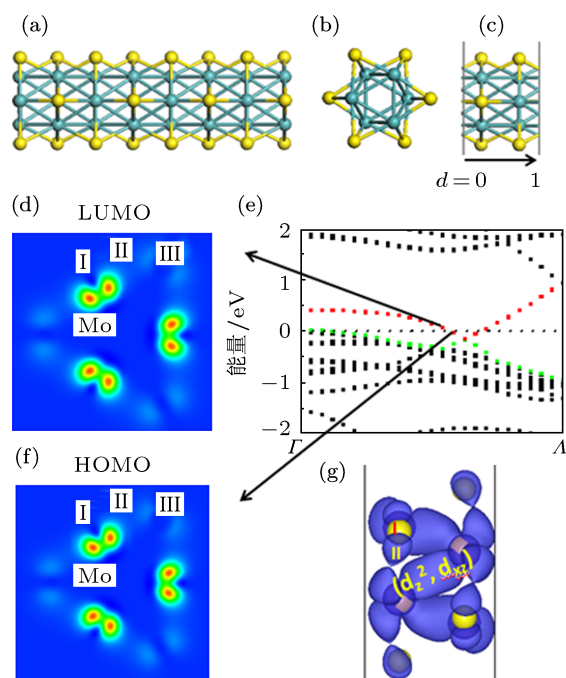


图 8 (a) 和 (b) 分别为 Mo_6S_6 纳米线的轴向和切面示意图 (Mo 离子为绿色球, S 离子为黄色球); (c) 为 Mo_6S_6 纳米线沿轴向一个单胞范围内的模型 (其中 d 为轴向分数坐标); (e) 为纳米线沿轴向的能带图; (d) 和 (f) 分别为能带图中对应的最低未占据态 (LUMO) 和最高占据态 (HOMO) 在切面 $d = 0.2$ 处的电荷分布 (其中 I 位为单纯从几何构型考虑时, Mo 原子的顶位, II 位为同时考虑 Mo 附近电荷密度极大值时的几何顶位, III 位为 S 的顶位); (g) 为 HOMO 电荷的轴向分布示意图 (图中显示其由 d_z^2 和 d_{xz} 所构成)

通过上述实际案例可知, 高效而准确的电子结构计算无疑是使价键优选法获得普遍应用的关键. 对于电子结构的计算, 目前密度泛函方法一般可以

计算的原子个数为 10^4 量级, 当团簇体系的原子个数更多时, 密度泛函方法的计算量无法承受这时可以采用计算量比密度泛函小 2—3 个数量级的紧束缚近似 (TB) 分子动力学方法. 下面简单讨论一下我们正在发展的一种第一原理紧束缚近似分子动力学方法. 该方法直接基于原子的类 Wannier 轨道^[34–36], 原子类 Wannier 轨道可以看作是当前体系内原子价电子的轨道波函数, 与原子当前所处的环境有关. 原子类 Wannier 轨道具有与孤立的原子轨道相同的对称性, 可以精确刻画每个原子在特定化学环境中的价键特性, 而且不同的原子类 Wannier 轨道具有相互正交的特性, 所以采用原子类 Wannier 轨道作为紧束缚方法的基函数可以大大减少体系总哈密顿矩阵矩阵元 (即 TB 物理参数) 的个数, 从而提高计算速度. 例如对于只有 s, p 电子参与成键的体系, TB 物理参数除了各原子 Wannier 轨道自身的矩阵元外, 在分子坐标下只有 s 轨道间的 $ss\sigma$ 相互作用, s 轨道和 p 轨道间的 $sp\sigma$ 相互作用和 p 轨道间的 $pp\sigma$, $pp\pi$ 相互作用. 在实际计算中, 我们可以先用第一原理方法计算出各个元素较小团簇体系 (如最简单的双原子团簇) 原子的类 Wannier 轨道^[37–39], 从而得到相应的 TB 物理参数. 这些参数已经抓住了原子最主要的价键特性 (可以从本文第 3 节的结果看出), 但是在不同的环境中原子类 Wannier 轨道会有一些变化. 这些变化可以通过局部的校正进行考虑, 另外一些关键点的 TB 参数还可以通过实验进一步标定. 关于第一原理紧束缚近似分子动力学方法的进展, 我们将另文报道.

结合着本文介绍的价键优选法, 以及逐步积累起来的基本原子轨道作用数据库和结构化学数据库, 将是有普适意义的结构预测与设计新方法. 以较精确的具有短程序的结构模块 (原子集团) 的从头计算为基础, 通过递推扩展来设计、连接结构模块, 从而高效简便构筑具有长程序的, 不同维数、大小和形状的纳米结构, 这就提供了一套系统地研究纳米结构演进的理论工具. 预期在物质科学领域内将发挥重要作用, 这将是我们将持续研究的方向.

- [1] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [2] Ohno K, Esfarjani K, Kawazoe Y 1999 *Computational Materials Science* (Berlin: Springer)
- [3] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [4] Wales D J 2003 *Energy Landscapes* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [5] Deaven D M, Ho K M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 288
- [6] Kresse G, Hafner J 2000 *Surface Science* **459** 287
- [7] Xiang Y, Sun D Y, Gong X G 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 2746
- [8] Yuan Z, He C L, Wang X L, Liu H T, Li J M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 628 (in Chinese) [袁喆, 何春龙, 王晓路, 刘海涛, 李家明 2005 物理学报 **54** 628]
- [9] Shen X Y, Xu Y G, He C L, Liu H T, Li J M 2005 *Eur. Phys. J. D* **34** 109
- [10] He C L, Yuan Z, Shen X Y, Xu Y G, Li J M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 162 (in Chinese) [何春龙, 袁喆, 申旭阳, 许雅歌, 李家明 2006 物理学报 **55** 162]
- [11] Fukui K 1985 *Chemical reaction and electronic orbit*, Translated by Li R S (Beijing: Science Press) (in Chinese) [福井谦一 1985 化学反应与电子轨道, 李荣森译 (北京: 科学出版社)]
- [12] Plieth W 2008 *Electrochemistry for Materials Science* (Holland: Elsevier Inc.)
- [13] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yone-mura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A 2011 *Nature Materials* **10** 682
- [14] Kohn W 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1253
- [15] Bloch F 1928 *Z. Physik* **52** 555
- [16] Hellmann H 1935 *Phys. Rev.* **56** 340
- [17] Su C R, Li J M 2002 *Science in China A* **45** 906
- [18] Jahn, H A, Teller E 1937 *Proc. Roy. Soc. A* **161** 220
- [19] Renner R 1934 *Z. Physik* **92** 172
- [20] Herzberg G, Teller E 1933 *Z. Physik Chem. Leipzig B* **21** 410
- [21] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B 2003 *Gaussian03 Revision B05* (Pittsburgh: Gaussian Inc.)
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- [24] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [25] Lee C, Yang W T, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [26] Lide D R 1998 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (79th Edition) (New York: Chemical Rubber Publishing Company)
- [27] Kittel C 2005 *Introduction to solid state physics* (8th Edition) (New York: John Wiley and Sons Ltd.)
- [28] Li Y F, Zhou Z, Zhang S B, Chen Z F 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 16739
- [29] Chen X B, He J H, Srivastava D, Li J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 263901
- [30] Bian X J, Zhu J, Liao L, Scanlon M D, Ge P Y, Ji C, Girault H H, Liu B H 2012 *Electrochemistry Communications* **22** 128
- [31] Fang X P, Hua C X, Guo X W, Hu Y S, Wang Z X, Gao X P, Wu F, Wang J Z, Chen L Q 2012 *Electrochimica Acta* **81** 155
- [32] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nature Nanotechnology* **6** 147
- [33] Mak K F, Lee C G, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [34] Wannier G H 1937 *Phys. Rev.* **52** 191
- [35] Smirnov V P, Evarestov R A, Usvyat D E 2002 *International Journal of Quantum Chemistry* **88** 642
- [36] Evarestov R A, Smirnov V P, Usvyat D E 2005 *Theor. Chem. Acc.* **114** 19
- [37] Marzari N, Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12847
- [38] Souza I, Marzari N, Vanderbilt D 2001 *Phys. Rev. B* **65** 035109
- [39] Mostofi A A, Yates J R, Lee Y S, Souza I, Vanderbilt D, Marzari N 2008 *Comput. Phys. Commun.* **178** 685

Optimum valence bond scheme for its applications to the prediction of nano-structures and the study of matter properties*

Gao Xiang^{1)2)†} Chen Xiao-Bo⁴⁾ Li Jun⁴⁾ Li Jia-Ming²⁾³⁾

1) (*Beijing Computational Science Research Center, Beijing 100084, China*)

2) (*Department of Physics and Center for Atomic and Molecular Nanosciences, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

3) (*Department of Physics and Joint Center for Inertial Fusion Science and Application of China, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

4) (*Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*)

(Received 3 December 2012; revised manuscript received 8 January 2013)

Abstract

The optimum valence bond scheme is a new theoretical method in generating the initial geometric configurations in molecular dynamics simulations of cluster systems. We will present the application of such a new method to the prediction of nano-structures and the study of matter properties, especially for the low-dimensional nano-structures, such as clusters and nano wires. The optimum valence bond scheme uses the atomic geometry of structures and the space distribution of the valence electrons (mainly the molecular orbitals near the Fermi levels, i.e., the generalized frontier orbitals) to determine the possible stable geometric configurations of nano-structures. Silicon clusters are used to demonstrate the features of the optimum valence bond scheme. Metallic clusters such as those of lithium, sodium, beryllium and magnesium are used as examples to illustrate the application of the scheme to the prediction of structures and the studies of the evolution of the material properties with the sizes of clusters. We will use the adsorption process of lithium ion and MoS nano wire to illustrate the application of the optimum valence bond scheme in the studies of the ionic conduction mechanism of the energy storage materials. We will finish the paper by summarizing the direction for further development of the optimum valence bond scheme.

Keywords: optimum valence bond scheme, cluster, nano-structure, ionic conduction

PACS: 36.40.-c, 73.22.-f, 82.45.-h

DOI: 10.7498/aps.62.093601

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11274035, 11174301), the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2010CB922900, 2011CB921501, 2012CB722700), the Ningbo Key Innovation Team, China (Grant No. 2011B82005), the Foundation for Key Program of Ministry of Education, China (Grant No. 306020), the National High-Tech ICF Committee in China and the Yin-He Super-computer Center, Institute of Applied Physics and Mathematics, Beijing, China.

† Corresponding author. E-mail: xgao@csrc.ac.cn