

# NiMg<sub>n</sub> ( $n = 1—12$ ) 团簇的第一性原理研究<sup>\*</sup>

姚建刚<sup>1)</sup> 王献伟<sup>1)</sup> 王渊旭<sup>1)†</sup> 井 群<sup>1)</sup> 罗有华<sup>1)2)</sup>

1) 河南大学计算材料科学研究所, 河南大学物理与电子学院, 开封 475004)

2) 华东理工大学理学院, 上海 200237)

(2007 年 8 月 6 日收到, 2007 年 9 月 20 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论 (DFT) 中的广义梯度近似 (GGA) 在考虑自旋多重度的情况下, 对 NiMg<sub>n</sub> ( $n = 1—12$ ) 团簇进行了构型优化、频率分析和电子性质计算. 结果表明:  $n = 1, 2$  时, 体系的基态为自旋三重态,  $n \geq 3$  时, 为单重态; Ni 原子掺杂使主团簇结构发生了明显变化.  $n \leq 8$  时, 三角双锥、四角双锥结构主导着 NiMg<sub>n</sub> 基态团簇的生长行为;  $n$  在 9—12 之间时, 主团簇 Mg<sub>n+1</sub> ( $n = 1—12$ ) 的基于三棱柱构型的基态演化行为发生了一定程度的改变;  $n \geq 6$  时, Ni 原子陷入了主团簇内部, 掺杂使体系的平均结合能增大, 能隙减小;  $n = 4, 6, 10$  是团簇的幻数; 不同尺寸团簇的 s, p, d 轨道杂化中, Ni 原子 3d, 4p 成分所起作用不同; NiMg<sub>6</sub> 基态结构具有很高的对称性 ( $O_h$ ), 很好的稳定性和化学活性, 能隙仅为 0.25 eV.

关键词: NiMg<sub>n</sub> 团簇, 几何结构, 稳定性, 化学活性

PACC: 3640, 6146, 3520

## 1. 引言

不同的金属原子由于最外层电子排布不同, 在组成团簇时表现出了结构和性质上的明显差异. 一价碱金属和贵金属的最外层电子为  $ns^1$ , 其幻数在团簇体系内呈现出了典型的量子壳层效应. 即当团簇的原子个数为 2, 8, 18, 20, 40 时, 其对应的基态团簇有很好的稳定性<sup>[1]</sup>, 而二价碱土金属 Mg 的最外层电子为  $3s^2$  的闭壳层结构导致 Mg 团簇在结构和电子性质上与一价金属团簇有很大不同. 因此, 多年来人们对 Mg 团簇的研究在理论和实验上给与了很多的关注. 结果表明,  $n \leq 8$  时, 小尺寸的 Mg<sub>n</sub> 团簇基态结构与碱金属和贵金属不同<sup>[2-6]</sup>. 尤其是  $n = 9—14$  时, 三棱柱构型主导着团簇的基态结构生长模式, 而  $n$  在 15—21 之间时, 基态团簇出现了六元环结构的演化行为<sup>[3, 4, 6]</sup>; 不同方法的第一性原理计算表明小尺寸的 Mg<sub>n</sub> 团簇的幻数为 4, 10, 20, 这种情况很好地符合了电子壳层模型<sup>[2-4, 6-8]</sup>. 而实验结果却发现当  $n$  为 5, 10, 15, 18, 20 等时, 对应的团簇稳定<sup>[9]</sup>. 可见, Mg 团簇的稳定性不仅与电子壳层结构

有关, 其他因素, 如几何结构效应对其稳定性同样有重要影响. 通过分析 Mg 团簇中 Mg 原子平均键长随尺寸增加而发生的变化, 发现 Mg<sub>n</sub> 团簇由金属向非金属表现出缓慢的过渡, 在原子个数为 20 时, 基态 Mg<sub>20</sub> 团簇表现出了金属行为 (其平均键长为 0.321 nm, 与块体 Mg 一致<sup>[6]</sup>). 以上研究成果说明了 Mg 虽为一种简单金属, 但 Mg 团簇却有着相对复杂的结构和物理化学性质. 在此情况下, 研究掺杂 Mg 团簇将是一件富有挑战性的工作. Ni 作为一种重要的过渡元素, 有着丰富的物理化学性质, 不仅可以作为永磁材料, 而且是一种重要的合金元素. 对纯 Ni 团簇的研究也一直是人们关注的重点<sup>[10, 11]</sup>. 同时, 将 Ni 掺杂到半导体硅、锗团簇中, 体系在结构、电子性质方面表现出了许多特有的性质<sup>[12, 13]</sup>. 因此, 将 Ni 掺杂到金属 Mg 团簇中, 体系会出现哪些新颖的性质是我们感兴趣的问题. 事实上, 多年来人们一直关注着镁基储氢材料的研究. 实验表明, 在金属镁中加入少量过渡元素 Ni 可以有效地改变材料的储氢性能<sup>[14]</sup>. 因此在团簇体系内研究 Ni 原子的掺杂有重要的实践意义. 对于 Fe, Co, Ni 及其掺杂团簇, 人们关注更多的是体系磁性的变化, 但本文不讨论磁性,

<sup>\*</sup> 河南大学自然科学基金 (批准号 07ZRZD005) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: wangyx@henu.edu.cn

而是通过研究体系基态结构的演化模式,对稳定存在的幻数结构,分析其稳定性和化学活性的变化规律及形成机理,这样不仅可以了解掺杂对主团簇物理化学性质的影响,而且可以为镁基储氢材料的研发与制备提供必要的理论参考。我们的计算结果表明,  $\text{NiMg}_6$  基态团簇采取的 Ni 原子位于几何中心的正八面体结构,具有  $O_h$  的高对称性,不仅稳定性很好,而且能隙(gap)在所研究的尺寸范围内有最小值,仅为 0.25 eV,又表现出了很好的化学活性。这就在理论上说明如果能将其作为制备纳米材料的物理基元,由于具有很好的化学活性,更容易与其他体系相互作用而形成新的合金材料,因而具有潜在的应用价值。另外,我们在理论上对  $\text{NiMg}_6$  基态团簇呈现的这种特性给予了解释,认为  $\text{NiMg}_6$  团簇的 s, p, d 轨道杂化中 Ni 原子 4p 成分增加与此有关。因此,研究  $\text{NiMg}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的稳定结构和电子性质,可以更好的为合金团簇的理论研究和各种镁基合金材料的制备提供有意义的借鉴。

## 2. 计算方法

采用密度泛函理论(DFT)下的广义梯度近似(GGA),用 DMOL<sup>3</sup> 软件包<sup>[15]</sup>对全部结构进行构型优化和电子性质计算。在 GGA 方案中,选择 PW91<sup>[16]</sup>方法,采用 DND 全电子基组进行计算。在计算过程中,电子结构计算以体系的能量是否收敛为判据,精度优于  $10^{-5}$  a.u., 结构优化以梯度、位移和能量是否收敛为判据,梯度和位移均优于  $10^{-3}$  a.u., 能量收敛精度优于  $10^{-5}$  a.u.. 为了验证所用方法的有效性,我们首先计算了二聚体  $\text{Mg}_2$  的平均结合能(0.0886 eV)和键长(0.3502 nm),与实验值 2.044 kcal/mol(约为 0.0886 eV), 0.3891 nm<sup>[17]</sup>符合较好,说明所用方法对该体系是合适的。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 几何结构

为了确定  $\text{NiMg}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的基态构型,我们首先用同样方法计算得到了  $\text{Mg}_n$  ( $n = 2-13$ ) 团簇的基态结构和其他亚稳态构型,与文献[6]给出的计算结果相比,基态构型是完全一致的。然后在所得  $\text{Mg}_n$  团簇平衡结构的基础上,分别用 Ni 原子在各

个位置上替换、戴帽和填充,对所得构型在 GGA 方案下进行几何优化和频率分析,对于有虚频的结果,通过结构的适当调整进行再优化,以确保得到的是稳定结构。在计算过程中,对所有构型均充分考虑了自旋多重度,但结果表明,从  $n = 3$  开始,所有基态构型均为单重态,因此本文在下面的论述中,若无特别说明,体系的结构与能量都是自旋单重态下得到的结果。为了更好地反映 Ni 原子的掺杂对主团簇基态结构的影响,图 1 同时给出了  $\text{Mg}_n$  ( $n = 2-13$ ) 团簇的基态结构和  $\text{NiMg}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的基态和其他亚稳态构型。其中  $n_a$  为  $\text{Mg}_n$  基态构型,  $n_b$  为  $\text{NiMg}_n$  基态结构,  $n_c$ ,  $n_d$ ,  $n_e$  依次为其他亚稳态结构。应当说明的是,由于缺乏相应实验数据的支持和可供比较的相关工作,随着原子个数的增加,体系的稳定结构是很多的,但本文重点关注掺杂对主团簇基态结构的影响,因此所给结果至少包括: 1) Ni 原子陷入  $\text{Mg}_n$  基态构型内部的结构; 2) 基于  $\text{NiMg}_{n-1}$  结构 Mg 原子戴帽而形成的结构,以便更好地反映  $\text{NiMg}_n$  团簇基态结构的生长行为。

二聚体  $\text{NiMg}$  的基态为自旋三重态的线型结构, Ni—Mg 键长为 0.2513 nm,与文献[12][13]给出的二聚体 NiSi, NiGe 的自旋多重度是一样的。但同时需要说明,上述文献所用方法与本文不同。而单重态,五重态  $\text{NiMg}$  的能量比基态分别高出 0.374 eV, 3.605 eV, 七重态结构收敛失败。对于  $\text{NiMg}_2$ , 分别考虑了三角形和线型结构,结果表明,自旋三重态的 Ni 原子位于中间的线型结构能量最低,为  $\text{NiMg}_2$  团簇的基态。单重态能量比它高 0.174 eV。五重态,七重态结构收敛失败。三角形结构和另一线型结构的最低能量态同样为三重态,其能量分别比基态高 0.080 eV, 0.277 eV。可以看出,在  $n = 2$  时, Ni 原子的掺杂使主团簇  $\text{Mg}_3$  基态结构发生了明显改变。从  $n = 3$  开始,所有稳定结构的最低能量态均为自旋单重态。以 Ni 原子替换  $\text{Mg}_4$  团簇基态构型(4a)的任一 Mg 原子,得到了  $\text{NiMg}_3$  的基态结构(3b),为三角锥结构。另一亚稳态构型为菱形(3c),其能量比基态高 0.318 eV。  $\text{Mg}_5$  团簇的基态为三角双锥结构(5a),以 Ni 原子替换顶部的 Mg 原子即可得到  $\text{NiMg}_4$  的基态构型(4b),其能量比 Ni 原子位于顶部的四棱锥构型(4c)低 0.232 eV。  $n = 5$  时,情况发生了很大变化,我们输入的初始构型为一 Ni 原子位于顶端的双角双锥结构,而优化结果却为(5b)所示的四棱锥结

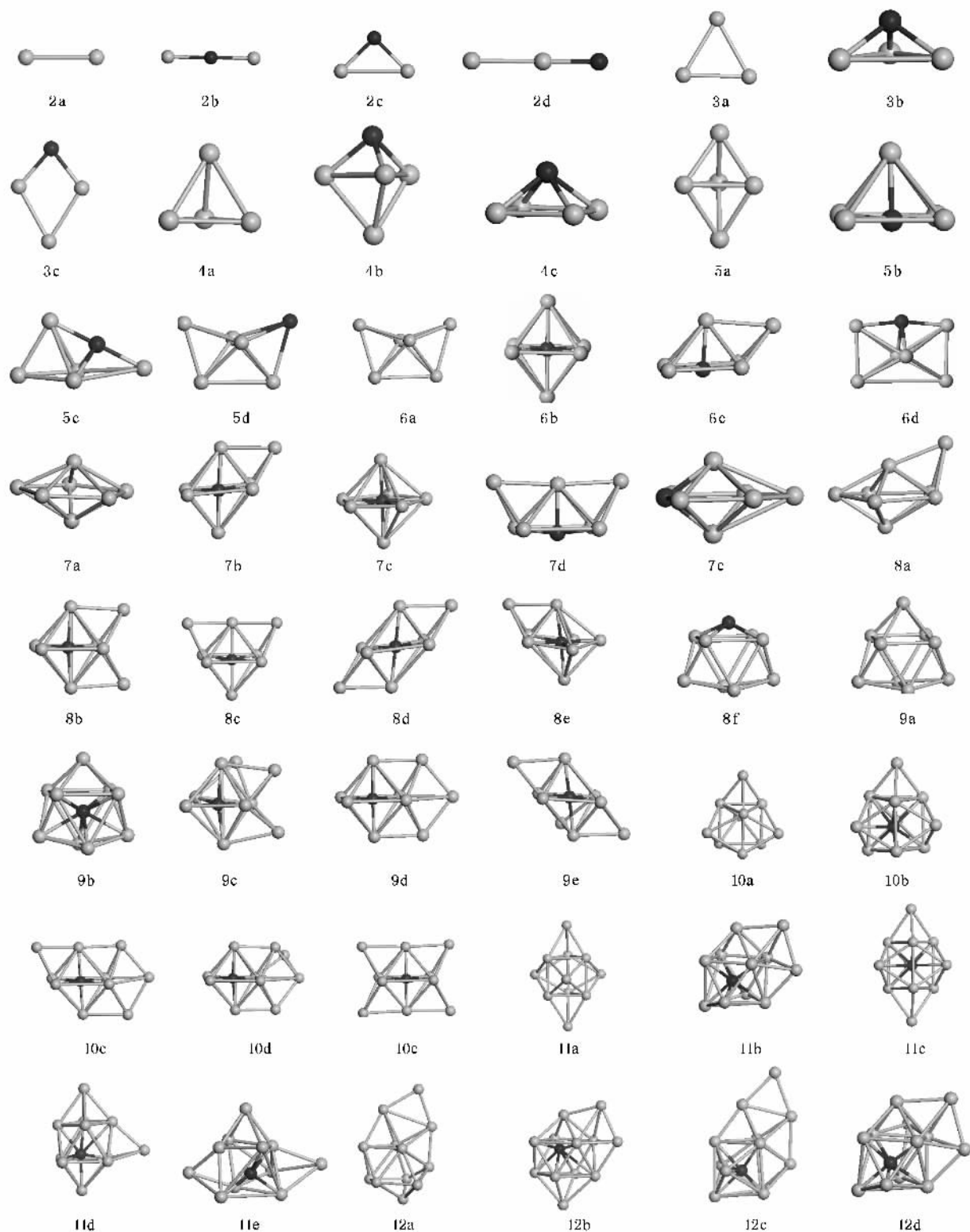


图1  $Mg_n$  ( $n=1-12$ ) 团簇的基态结构和  $NiMg_n$  ( $n=1-12$ ) 团簇基态和其他亚稳态结构 (深色球表示 Ni 原子, 浅色球表示 Mg 原子,  $na$  为  $Mg_n$  基态构型,  $nb$  为  $NiMg_n$  基态结构,  $nc, nd, ne$  依次为其他亚稳态结构)

构, Ni 原子位于四棱锥底部的中央, 与其他结构相比, 能量最低, 因此为  $NiMg_5$  的基态. 另外两个稳定

结构 (5c) 和 (5d) 分别是在  $NiMg_4$  基态结构的基础上在不同位置以 Mg 原子戴帽而形成的, 其能量比基

态分别高 0.224 eV , 0.671 eV.  $\text{NiMg}_6$  团簇的最低能量结构是在  $\text{NiMg}_5$  团簇基态结构(5b)的基础上 ,  $\text{Mg}$  原子在四棱锥底部戴帽而得到的 , 为一对称性很高 ( $O_h$ ) 的  $\text{Ni}$  原子位于几何中心的四角双锥结构(6b) ,  $\text{Mg}$  原子在(5b)结构的侧面戴帽的亚稳态结构(6c) 能量比基态高 0.251 eV , 而  $\text{Ni}$  原子在  $\text{Mg}_6$  基态结构(6a)戴帽得到的另一稳定结构(6d)能量比基态高 0.542 eV.  $\text{NiMg}_7$  的基态结构是在  $\text{NiMg}_6$  基态构型的基础上 ,  $\text{Mg}$  原子在四角双锥的一个侧面戴帽而得到的(7b) . 而将  $\text{Ni}$  原子填充到  $\text{Mg}_7$  团簇基态结构(7a) 的几何中心 , 得到的为一亚稳态结构(7c) , 其能量比基态高 0.204 eV. 将两个  $\text{Mg}$  原子同时在(5b)所示的四棱锥结构两侧戴帽 , 得到的结构(7d)比基态能量高 0.363 eV. 而将  $\text{Ni}$  原子替换  $\text{Mg}_7$  基态结构五元环上的  $\text{Mg}$  原子得到的结构(7e) , 能量比基态高 0.520 eV. 在  $\text{NiMg}_7$  基态构型的基础上 , 将  $\text{Mg}$  原子依次在各个侧面戴帽 , 可得到  $\text{NiMg}_8$  各种稳定结构. 其中(8b)所示结构能量最低 , 为基态构型. 而另外两个结构(8c)和(8d)的能量分别比基态高 0.011 eV , 0.099 eV. 同时可以看到 , 将  $\text{Ni}$  原子填充到  $\text{Mg}_8$  基态结构(8a)中间得到的又一稳定结构(8e)能量比基态高 0.348 eV. 而将  $\text{Ni}$  原子替换  $\text{Mg}_9$  基态构型顶部得  $\text{Mg}$  原子得到的结构(8f) , 其能量比基态高 0.970 eV. 以上分析可以看出 , 在  $n \leq 8$  的范围内 ,  $\text{Ni}$  原子的掺杂使主团簇的基态构型发生了明显改变. 尤其是  $n = 5, 6, 7, 8$  时 ,  $\text{NiMg}_n$  的基态结构是基于四角锥和四角双锥结构得到的 , 在主团簇基态结构的基础上得到的却是一亚稳态构型.  $n = 9, 10$  时 , 这种情况发生了改变 ,  $\text{NiMg}_9$  的基态结构(9b)是将  $\text{Ni}$  原子填充到  $\text{Mg}_9$  团簇基态构型的中间得到的. 其他亚稳态结构(9c) (9d) (9e) 的能量分别比基态高 0.166 eV , 0.312 eV , 0.374 eV. 同样将  $\text{Ni}$  原子填充到  $\text{Mg}_{10}$  基态结构的中间得到的构型(10b)为  $\text{NiMg}_{10}$  的基态结构. 而基于四角双锥结构得到的构型(10c) (10d) (10e) 能量分别比基态高 0.679 eV , 0.743 eV , 0.927 eV.  $n = 11$  时 , 结构演化行为又发生了改变. 将  $\text{Ni}$  原子嵌入  $\text{Mg}_{11}$  团簇的内部得到的构型(11c)并不是能量最低结构 , 与  $\text{NiMg}_{11}$  基态结构(11b)相比能量高出 0.148 eV. 其他稳定结构(11d) , (11e) 的能量比基态高 0.268 eV , 0.624 eV. 与  $\text{NiMg}_{11}$  情况相似 ,  $\text{Ni}$  原子位于  $\text{Mg}_{12}$  结构内部的构型(12c)只是  $\text{NiMg}_{12}$  团簇的一个亚稳态结构 , 其能量比基态结

构(12b)高 0.27 eV. 另一结构(12d)能量比基态高 0.340 eV. 图 1 给出的  $\text{Mg}_n$  ( $n = 9-13$ ) 团簇基态构型都是基于三棱柱结构的生长模式 , 这与文献 [6] 报道的结果是完全一致的. 但以上分析表明 ,  $\text{Ni}$  原子掺杂后得到的结果并不严格遵循这种生长模式 , 而是有一定的尺寸依赖性. 说明掺杂对主团簇的结构演化行为产生了重要影响.

通过以上分析 , 可以得到以下结论 :  $\text{Ni}$  原子掺杂使主团簇基态构型发生了显著改变 ,  $n \leq 8$  时 , 三棱锥 , 四棱锥结构主导着团簇基态结构的生长模式 , 这与主团簇基态结构根本不同 ;  $n = 9-12$  时 , 主团簇的基于三棱柱结构的生长行为发生了一定程度的改变.  $n \geq 6$  时 ,  $\text{Ni}$  原子陷入了主团簇内部.

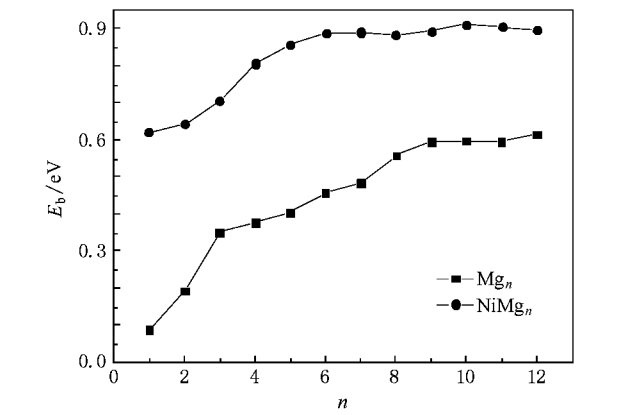


图 2  $\text{Mg}_{n+1}$  ( $n = 1-12$ ) 和  $\text{NiMg}_n$  ( $n = 1-12$ ) 的基态团簇的平均结合能  $E_b(n)$  随尺寸的变化规律

### 3.2. 稳定性

为了研究团簇的稳定性 , 图 2 给出了  $\text{NiMg}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的平均结合能随尺寸的变化规律. 平均结合能是反映团簇稳定性的主要依据 , 其公式定义如下 :

$$E_b(n) = \frac{nE(\text{Mg}) + E(\text{Ni}) - E(\text{NiMg}_n)}{n+1}.$$

同时图中也给出了  $\text{Mg}_{n+1}$  ( $n = 1-12$ ) 团簇平均结合能的变化趋势 , 以便更好的反映掺杂对主团簇稳定性的影响. 可以明显的看出 , 掺杂以后 , 体系的平均结合能显著增大 , 尤其是在  $n = 4, 5, 6, 7$  时 , 增值约为 0.4 eV.  $n = 6$  时达到最大. 显然 , 该尺寸团簇采取的基于四角双锥的结构演化行为对稳定性的增强产生了直接的影响.

为了进一步讨论团簇的相对稳定性 , 图 3 给出了  $\text{NiMg}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的有限二阶能量差随体

系尺寸变化规律. 其公式定义如下:

$$\Delta_2 E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n),$$
  
其中  $E(n)$  为体系的总能量.

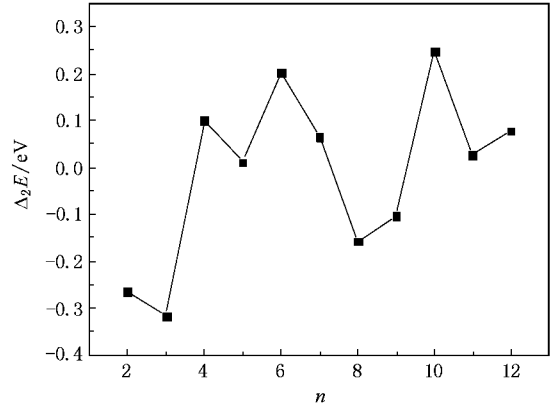


图 3  $\text{NiMg}_n$  ( $n = 1-12$ ) 基态团簇的有限二阶能量差分  $\Delta_2 E$  随尺寸的变化规律

众所周知  $\Delta_2 E$  是反映团簇稳定性的一个很敏感的量,其值越大,说明对应的团簇越稳定. 由图中可以看出,随着体系尺寸的增大,团簇的  $\Delta_2 E$  呈现出峰谷振荡变化, $n = 4, 6, 10$  时各对应一峰值,说明  $\text{NiMg}_4, \text{NiMg}_6, \text{NiMg}_{10}$  团簇与其近邻相比,稳定性好. 如前文所述,对于小尺寸纯 Mg 团簇而言,第一性原理计算表明  $\text{Mg}_4, \text{Mg}_{10}$  的稳定性好<sup>[2-4, 6-8]</sup>, 我们的计算结果也同样说明了这一点(结果未给出). 但掺杂以后体系出现的幻数 4, 6, 10 的结果,不能简单地用电子壳层模型给予解释. 应考虑其他因素的影响,下文将给予解释.

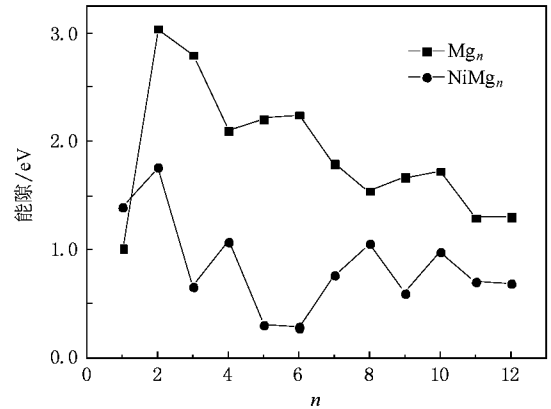


图 4  $\text{Mg}_{n+1}$  ( $n = 1-12$ ) 和  $\text{NiMg}_n$  ( $n = 1-12$ ) 基态团簇的能隙 (gap) 随尺寸的变化规律

图 4 给出了  $\text{Mg}_{n+1}$  ( $n = 1-12$ ) 和  $\text{NiMg}_n$  ( $n = 1-$

12) 基态团簇最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 的能级之差——能隙 (Gap) 随尺寸增加发生的变化. 能隙的大小反映了电子从 HOMO 向 LUMO 发生跃迁的能力,在一定程度上代表了团簇的化学活性. 分析图中两者的变化趋势,可以看出以下特点:  $\text{Mg}_{n+1}$  和  $\text{NiMg}_n$  基态团簇的能隙都随尺寸增大总体上呈减小趋势;与主团簇相比,掺杂以后体系的能隙明显减小,说明 Ni 原子的掺杂增强了体系的化学活性;文献 [13] 在研究  $\text{NiGe}_n$  ( $n = 1-13$ ) 团簇的电子性质时发现, Ni 原子的掺杂使体系的平均结合能增大,但能隙与主团簇  $\text{Ge}_{n+1}$  相比也增大,可见 Ni 原子掺杂到不同体系中,体系表现出的性质是不同的. 有趣的是,文献 [18] 报道了将过渡元素 Co 掺杂到同是二价碱土元素的 Be 团簇中,  $\text{CoBe}_N$  ( $N = 1-12$ ) 团簇表现出的规律与  $\text{NiMg}_n$  团簇相似. 但进一步研究发现,  $n = 4, 10$  时,  $\text{NiMg}_n$  团簇能隙各对应一峰值,说明  $\text{NiMg}_4$  和  $\text{NiMg}_{10}$  团簇化学活性较弱,这与上文所述的幻数效应是一致的. 但  $n = 6$  时,能隙却急剧减小,其值约为 0.25 eV,说明  $\text{NiMg}_6$  具有很好的化学活性,这与  $n = 4, 10$  时的情况相反.

可以看出,与主团簇相比,掺杂团簇的平均结合能明显增大,但能隙却随之减小,尤其是  $n = 6$  时团簇表现的电子特性值得关注. 因此,我们结合团簇的分裂能  $D(n, n-1)$  和垂直电子亲和势 (VEA) 对此作进一步探讨.

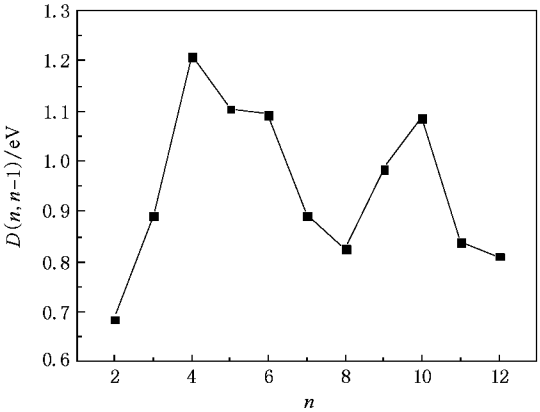


图 5  $\text{NiMg}_n$  ( $n = 1-12$ ) 基态团簇的分裂能  $D(n, n-1)$  随尺寸的变化规律

$\text{NiMg}_n$  的分裂能定义如下:

$$D(n, n-1) = E(n-1) + E(\text{Mg}) - E(n),$$
  
其中  $E(n)$  为体系的总能量.  $D(n, n-1)$  的值越

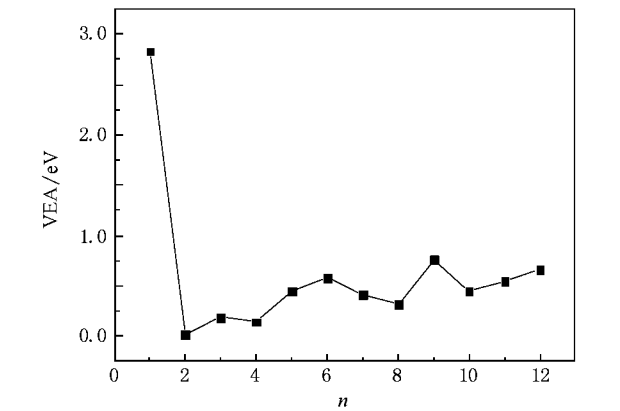


图6 NiMg<sub>*n*</sub>(*n* = 1—12)基态团簇的垂直电子亲和势(VEA)随尺寸的变化规律

大,同样可以说明团簇的稳定性好.垂直电子亲和势(VEA)指的是结构弛豫以后,团簇得到一个电子时所放出的能量.其值越大,越容易得到电子,化学活性就好.图5,图6分别给出了两者随团簇尺寸增大的变化趋势.可以看出, $n=4,5,6,10$ 时, $DK(n,n-1)$ 的值比其他团簇要大,说明相应团簇有较好的稳定性.这与有限二阶能量差分得出的结论基本一致.从垂直电子亲和势的变化规律可以看出,除 $n=1$ 外,整体上随尺寸增大而增大,说明团簇尺寸越大,越容易得到电子,化学活性越好.特别是与近邻相比, $\text{NiMg}_4$ , $\text{NiMg}_{10}$ 对应一谷值,而 $\text{NiMg}_6$ 对应的却是一峰值,三者反映出的化学活性的特征与能隙的变化同样是一致的.

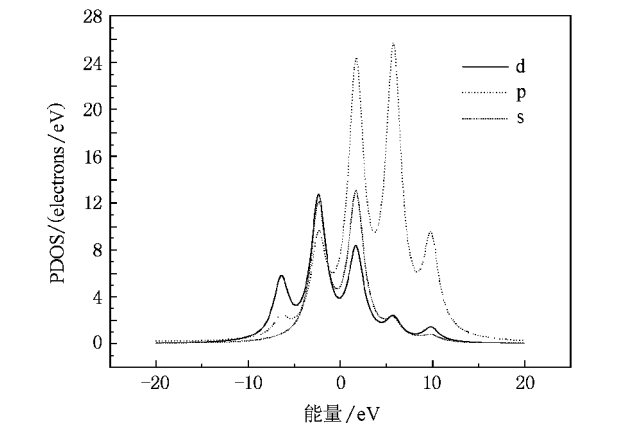


图7 NiMg<sub>4</sub>团簇基态结构的s,p,d轨道态密度

下面,我们通过分析团簇总的s,p,d轨道的态密度和Ni原子3d,4s,4p轨道电荷布居数随*n*的变化趋势对体系在稳定性和化学活性上呈现的特点进

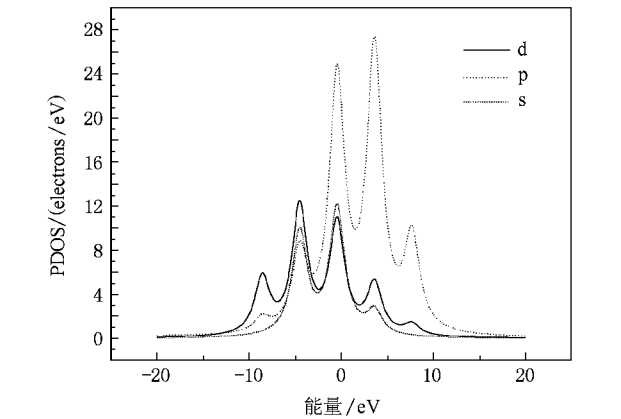


图8 NiMg<sub>6</sub>团簇基态结构的s,p,d轨道态密度

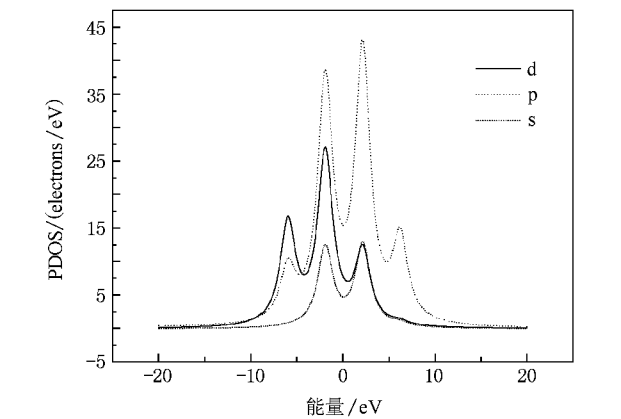


图9 NiMg<sub>10</sub>团簇基态结构的s,p,d轨道态密度



表1 NiMg<sub>*n*</sub>(*n* = 1—12)团簇基态结构的对称性,Ni原子得到的电荷和Ni原子3d,4s,4p轨道电荷布居数

团簇	对称性	Ni原子电荷	3d	4s	4p
NiMg	<i>C</i> <sub>∞<i>v</i></sub>	−0.215	8.850	1.319	0.045
NiMg <sub>2</sub>	<i>D</i> <sub>∞<i>h</i></sub>	−0.280	8.870	1.307	0.102
NiMg <sub>3</sub>	<i>C</i> <sub>3<i>v</i></sub>	−0.259	9.279	0.752	0.207
NiMg <sub>4</sub>	<i>C</i> <sub>3<i>v</i></sub>	−0.324	9.291	0.880	0.149
NiMg <sub>5</sub>	<i>C</i> <sub>s</sub>	−0.484	9.257	0.885	0.337
NiMg <sub>6</sub>	<i>O</i> <sub><i>h</i></sub>	−0.596	9.220	0.967	0.406
NiMg <sub>7</sub>	<i>C</i> <sub>3<i>v</i></sub>	−0.550	9.244	0.907	0.396
NiMg <sub>8</sub>	<i>C</i> <sub>2<i>v</i></sub>	−0.561	9.239	0.925	0.393
NiMg <sub>9</sub>	<i>C</i> <sub>2<i>v</i></sub>	−0.738	9.130	1.298	0.308
NiMg <sub>10</sub>	<i>C</i> <sub>s</sub>	−0.729	9.189	1.222	0.311
NiMg <sub>11</sub>	<i>D</i> <sub>3<i>h</i></sub>	−0.728	9.147	1.252	0.327
NiMg <sub>12</sub>	<i>C</i> <sub>s</sub>	−0.744	9.121	1.280	0.340

行解释. 表 1 给出了  $\text{NiMg}_n$  ( $n = 1-12$ ) 基态团簇的对称性和轨道电荷布居数. 图 7, 8, 9 分别给出了  $\text{NiMg}_4$ ,  $\text{NiMg}_6$ ,  $\text{NiMg}_{10}$  团簇的轨道态密度, 可以看出, 三种情况下, 在费米面及其附近均有强烈的  $s, p, d$  杂化现象, 特别是  $\text{NiMg}_6$  的轨道杂化几乎就发生在费米面上, 其他团簇也有类似情况. 而且随着尺寸增大, 轨道杂化逐步向低能端移动, 这样更有利于团簇的稳定. 很显然,  $s, p, d$  轨道杂化是导致掺杂团簇平均结合能增大和能隙减小的重要原因. 这个结论在实践中有重要意义. 在金属中掺杂过渡元素, 可以有效地改变体系的稳定性和化学活性, 更好地制备各种合金材料.

但是, 图 7, 8, 9 给出的是 Ni, Mg 原子总的态密度, 为了更好的反映 Ni 原子内部和 Ni-Mg 原子间的具体电荷转移情况, 我们来看 Ni 原子所带电荷及 Ni 原子 3d 4s 4p 轨道的密立根布居数随尺寸的变化情况, 以更好地说明体系的轨道杂化.

自由 Ni 原子最外层电子排布为  $3d^8 4s^2$ , 由表 1 中的数据可以看出, 在  $\text{NiMg}_n$  团簇中, Ni 原子的 4s 轨道失去了电子, 3d, 4p 轨道得到了电子, 因而在 Ni 原子内部形成了  $sp-d$  杂化. 而且由于 3d 4p 轨道得到的电子数大于 4s 轨道失去的电子数, 说明 Mg 原子也向 Ni 原子转移了电子. 这是可以理解的. 因为 Ni 原子的电负性 (1.91) 大于 Mg 原子电负性 (1.31), 因而 Ni 原子是电子的受体. 以上分析进一步说明了电荷转移, 即  $s, p, d$  轨道杂化不仅发生在 Ni-Mg 原子之间, 而且 Ni 原子内部也有较强的杂化现象. 进一步观察会发现, Ni 原子内部的杂化比 Ni-Mg 原子间的杂化要强. 以  $\text{NiMg}_4$  为例, 4s 轨道失去了 1.12 个电子, 而 Ni 原子得到的电子数为 0.324 个, 即 Ni 原子 3d 4p 轨道得到的电子数主要来源于内部的 4s 轨道. 其他团簇也有类似情况. 不过, 这种趋势随尺寸增大逐步减弱.

我们进一步观察表中所给数据的变化趋势, 发现在不同的尺寸其变化规律不同. 而在这些尺寸范围内, 体系的基态结构恰好有不同的结构演化模式. 从  $n = 9$  开始, Ni 原子得到电荷数增加较多, 说明此时 Ni-Mg 原子间相互作用增强. 很显然, 这与体系在该尺寸出现三棱柱构型有关. 在  $n = 6, 7, 8$  时, 4s 轨道电子数减少较多, 相应的 4p 轨道电子数明显增加, 在  $n = 6$  时电子数最多, 说明此时  $\text{NiMg}_6$  团簇的

$s, p, d$  杂化中, Ni 原子 4p 轨道成分增加. 显然, 在这个尺寸范围内, 团簇的基态构型是基于四角双锥的高对称性结构, 而这种构型更有利于 Ni 原子 p 轨道参与成键<sup>[19]</sup>.

最后, 我们来讨论  $n = 4, 6, 10$  时体系的幻数行为和能隙特征与 3d 4p 轨道布居数关系. 幻数说明相应团簇与近邻相比稳定性好, 如上文所述,  $\text{NiMg}_4$ ,  $\text{NiMg}_{10}$  团簇不仅稳定性好, 而且能隙值也大, 这与  $\text{NiGe}_n$  团簇中  $\text{NiGe}_{10}$  呈现的性质相似<sup>[13]</sup>. 观察 3d 轨道的电荷数, 发现与近邻相比,  $n = 4, 10$  时, 其值明显增大, 说明  $\text{NiMg}_4$ ,  $\text{NiMg}_{10}$  反映的稳定性和能隙的特点与 Ni 原子 3d 轨道成键作用增强有关. 而  $\text{NiMg}_6$  却不是如此, 其稳定性好, 能隙却很小, 其原因应该来源于上文所述的 Ni 原子 4p 轨道成键能力的增强. 应当说明, 图 7 态密度反映的杂化是 Ni, Mg 原子总的  $s, p, d$  成分, 而这里给出是 Ni 原子的 3d 4p 布居数增加, 两者并不矛盾.

综上所述,  $\text{NiMg}_6$  团簇的基态结构不仅对称性高 ( $O_h$ ), 而且有很好的稳定性和化学活性, 能否作为制备纳米材料的物理基元是我们感兴趣的问题. 当然, 这里仅作的是理论上的分析, 结果正确与否有待实验论证.

## 4. 结 论

采用密度泛函理论中的广义梯度近似 (GGA), 在考虑自旋多重度的情况下, 对  $\text{NiMg}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇进行了结构优化和电子性质计算. 结果表明, 掺杂使主团簇  $\text{Mg}_{n+1}$  ( $n = 1-12$ ) 基态结构和电子性质发生了显著变化.  $n = 1, 2$  时, 体系的基态构型为自旋三重态,  $n \geq 3$  时, 为自旋单重态.  $n \leq 8$  时, 三角双锥, 四角双锥构型主导着团簇基态结构的生长行为;  $n = 9-12$  时, 主团簇基于三棱柱构型的生长模式发生了改变. 从  $n = 6$  开始, Ni 原子陷入了主团簇内部. 掺杂使体系的平均结合能增大, 能隙减小;  $n = 4, 6, 10$  是团簇的幻数; 不同尺寸的团簇, 由于其基态采取的结构生长行为不同, 在  $s, p, d$  轨道杂化中, Ni 原子的 3d 4p 成分是不同的;  $\text{NiMg}_6$  团簇基态结构具有  $O_h$  的高对称性, 导致 Ni 原子 4p 轨道参与成键能力增强, 因而同时具有好的稳定性和化学活性.

- [ 1 ] Wang G H 2003 *Cluster Physics* ( Shanghai : Shanghai Scientific and Technical Press ) p88 ( in Chinese ) [ 王广厚 团簇物理学 2003 ( 上海 : 上海科学技术出版社 ) 第 88 页 ]
- [ 2 ] Kumar V , Car R 1991 *Phys. Rev. B* **44** 8243
- [ 3 ] Acioli P H , Jellinek J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 213402
- [ 4 ] Jellinek J , Acioli P H 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 10 919
- [ 5 ] Kohn A , Weigend F , Ahlrichs R 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 711
- [ 6 ] Lyalin A , Soloviyov I , Soloviyov A , Greiner W 2003 *Phys. Rev. A* **67** 063203
- [ 7 ] Reuse F , Khanna S N , de Coulon V , Buttet J 1990 *Phys. Rev. B* **11** 743
- [ 8 ] Akola P , Ryttonen K , Manninen M 2001 *Eur. Phys. J. D* **16** 21
- [ 9 ] Diederich Th , Doppner T , Braune J , Tiggesbaumker J , MeiwesBroer K H 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4807
- [ 10 ] Reuse F A , Khanna S N , Bernel S 1995 *Phys. Rev. B* **52** 11650
- [ 11 ] Luo C L , Zhou T H , Zhang Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 54 ( in Chinese ) [ 罗成林、周廷怀、张 益 2000 物理学报 **49** 54 ]
- [ 12 ] Holtz R L , Ren Z Y , Li F , Guo P , Han J G 2005 *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **718** 165
- [ 13 ] Wang J , Han J G 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7820
- [ 14 ] Imam M A , 1999 *J. Mater. Sci.* **34** 2655
- [ 15 ] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [ 16 ] Khanna S N , Rao B K , Jena P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 016803
- [ 17 ] Ruetter F , Sanchez M , Anez R , Bermudez A , Sierraalta A 2005 *J. Mole. Struct. THEOCHEM* **729** 26
- [ 18 ] Wang Q L , Ge G X , Zhao W J , Lei X L , Yan Y L , Yang Z , Luo Y H 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 3219 ( in Chinese ) [ 王清林、葛桂贤、赵文杰、雷雪玲、阎玉丽、杨 致、罗有华 2007 物理学报 **56** 3219 ]
- [ 19 ] Zhou G D , Duan L Y 2002 *Basis of Structure Chemistry* ( Beijing : Beijing University Press ) p36 ( in Chinese ) [ 周公度、段连运 2002 结构化学基础 ( 北京 : 北京大学出版社 ) 第 36 页 ]

## First-principles study of the $\text{NiMg}_n$ ( $n = 1-12$ ) clusters<sup>\*</sup>

Yao Jian-Gang<sup>1)</sup> Wang Xian-Wei<sup>1)</sup> Wang Yuan-Xu<sup>1)</sup> Jing Qun<sup>1)</sup> Luo You-Hua<sup>1 2)</sup>

<sup>1)</sup> *Institute of Computational Materials Science , School of Physics and Electronics , Henan University , Kaifeng 475004 , China*

<sup>2)</sup> *School of Science , East China University of Science and Technology , Shanghai 200237 , China*

( Received 6 August 2007 ; revised manuscript received 20 September 2007 )

### Abstract

The geometrical structure , frequency and electronic properties of the  $\text{NiMg}_n$  ( $n = 1-12$ ) clusters have been studied with the generalized gradient approximation ( GGA ) based on the density functional theory ( DFT ) with the consideration of spin multiplicity. The results indicate that : when  $n$  is 1 or 2 , the spin multiplicity of the ground state structures of the clusters is triplet while it is singlet from  $n \geq 3$ . The ground state structures of the host clusters are changed obviously due to the encapsulation of Ni atom for  $n \leq 8$  , the growth patterns of the ground state structures of the  $\text{NiMg}_n$  clusters are dominated by the trigonal bipyramidal , as well as the octahedron structures. The evolution behaviors of the ground state structures based on the trigonal prism of the host clusters are partly modified from  $n \geq 9$ . The Ni atom completely falls into the center of the host clusters as  $n \geq 6$ . The doping of Ni atoms increases the average binding energy , but reduces the energy gap of the host clusters.  $n = 4$  , 6 and 10 are the magic numbers. The 3d and 4p orbitals of the Ni atom for different sized clusters play distinct roles in the s-p-d orbital hybridization. The  $\text{NiMg}_6$  cluster with higher symmetry  $O_h$  not only possesses improved stability , but also has the smallest energy gap ( just about 0.25 eV ) of all of the  $\text{NiMg}_n$  clusters.

**Keywords :**  $\text{NiMg}_n$  , geometrical structures , stability , chemical activity

**PACC :** 3640 , 6146 , 3520

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Henan University , China ( Grant No.07ZRZD005 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : wangyx@henu.edu.cn