

钴原子团簇电子结构的理论研究

黎 军 仝晓民 李家明

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1994年8月8日收到)

应用多重散射自洽场理论对钴原子团簇 ($N = 3-13$) 的电子结构进行了理论研究。通过电离阈值在不同构型、不同组态的理论值与实验值的对比, 初步探讨了合适的电子组态及团簇构型。根据电子组态的局域 $3d$ 价电子布局, 发现钴团簇的平均原子磁矩, 总体来说随原子数增加而下降。根据团簇构型, 推测了钴原子团簇的稳定性及多种生长方式。

PACC: 3640D

1 引 言

近10多年来, 由于实验技术的不断提高和计算技术的迅速发展, 原子团簇的研究正逐步成为一个新的学科生长点。原子团簇所处理的对象是具有确定原子组元而且数目确定的量子多体系统, 涉及到原子分子物理、凝聚态物理、量子化学、表面科学、材料科学甚至核物理等学科的概念和方法^[1]。原子团簇的研究不仅可使人们了解到孤立原子作为基石, 通过介观层次^[2,3]逐步演化成凝聚态结构的规律, 而且有助于人们理解介观层次的量子相干现象所遵循的规律。这将直接推动原子工程^[4]、纳米技术^[5,6]、催化反应^[7]、晶体生长^[8,9]、电子技术^[10,11]等相关应用科学的进步。

团簇的特征, 表现为其结构和物性不仅与组元种类而且与组元数目密切相关。作为原子的复合体, 团簇在哪些方面还保持着原子的特征? 随着原子数的增多, 会出现哪些不同于原子的性质? 这些性质如何随原子数变化? 为什么会有这样的变化? 这些问题都是团簇物理试图澄清的。解答这些问题一个重要途径, 就是以理论和实验相结合的方式, 分析和理解团簇的电子结构。这也是进一步探讨团簇动力学过程的基础。

近年来对钴团簇的第一电离阈值取得了比较可靠的实验结果^[12], 因此我们采用多重散射自洽场理论, 对钴原子团簇 ($N = 3-13$) 的电子结构进行了理论研究。具体来讲, 根据 Koopmans 定理, 将最高占据分子轨道能近似为团簇的第一电离阈值, 研究了钴原子团簇 ($N = 3-13$) 的第一电离阈值。发现电离阈值不仅随原子数 N 变化, 而且与电子组态和几何构型有关。通过理论计算与实验值^[10,12]对比, 可获得钴原子团簇可能的几何构型和电子组态。从获得的几何构型, 进一步推测了钴原子团簇的稳定性及多种生长方式。根据电子组态, 可决定填充到局域 $3d$ 轨道上的电子占有数, 从而推测出该原子的最大电子总自旋(即原子磁矩), 发现钴团簇的平均原子磁矩, 总体来说随原子数增加而下

降。一般处于钴团簇内部的原子,平均原子磁矩较小;钴团簇表面的原子,平均原子磁矩较大。 Co_{13} 是一个有趣的团簇,具有对称性为 I_h 和 D_{3h} 的两种可能构型。这两种构型的平均原子磁矩相同,接近大块结构的能带计算值,与文献[12]采用局域密度泛函方法得到的结论一致,但两者的分子轨道有显著的差别:对称性为 I_h 时较多的 3d 原子轨道为局域 3d 轨道;而对称性为 D_{3h} 时局域 3d 轨道数目减少,因较多的 3d 原子轨道参与杂化形成非局域的巡游分子轨道。

2 理论方法

首先根据玻恩-奥本海默近似得到固定核构形下电子部分的哈密顿量^[13],再通过独立电子近似^[14],得到自治层次的电子哈密顿量 $H_0 = \sum_{i=1}^N h_i$, 其中 $h_i = -\nabla^2 + V_{\text{eff}}$ 为单电子哈密顿量。为方便求解,对作用势 V_{eff} 引入圆球分区近似^[15,16],即将作用势 V_{eff} 划为三个区域。以团簇中各原子核为球心,以原子共价键长为直径的原子球构成第 III 区。所有原子球的包络球称为外球,外球以外的区域称为第 I 区。外球和原子球之间的球隙区称为第 II 区。电子在各区受到的局域势取如下近似:第 III 区和第 I 区的分子势为相应球心的球对称势,第 II 区则为常数势。在作用势 V_{eff} 中考虑了整个团簇中电子与核库仑吸引作用、电子与电子的库仑排斥作用以及电子与电子的交换作用等。对交换作用采用 Slater 交换近似^[14],并在长程区作库仑尾巴修正^[17]。核与核的库仑作用只对电子总能量提供常数贡献。

分子轨道波函数 φ_m 在空间各区表示为

$$\varphi_{\text{I}}^{\tau\sigma}(r) = \sum_{l \in L_1} \sum_{\alpha} C_{\alpha,l}^{\tau\sigma} F_l(r_1) \sum_{m'} x_{l,m'}^{\tau\sigma,\alpha}(1) y_{lm'}(\theta_1) \quad \text{I 区} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{II}}^{\tau\sigma}(r) = & \sum_{n \neq 1} \sum_{l \in L_n} \sum_{\alpha} B_{\alpha,l}^{\tau\sigma} R_l(kr_n) \sum_{i \in P_n} \sum_{m'} \chi_{l,m'}^{\tau\sigma,\alpha}(i) y_{lm'}(\theta_i) \\ & + \sum_{l \in L_1} \sum_{\alpha} B_{\alpha,l}^{\tau\sigma} R_l(kr_1) \sum_{m'} \chi_{l,m'}^{\tau\sigma,\alpha}(1) y_{lm'}(\theta_1) \quad \text{II 区} \quad (2) \end{aligned}$$

$$\varphi_{\text{III}}^{\tau\sigma}(r) = \sum_{n \neq 1} \sum_{l \in L_n} \sum_{\alpha} C_{\alpha,l}^{\tau\sigma} R_l(r_n) \sum_{i \in P_n} \sum_{m'} x_{l,m'}^{\tau\sigma,\alpha}(i) y_{lm'}(\theta_i) \quad \text{III 区} \quad (3)$$

$B_{\alpha,l}^{\tau\sigma}, B_{\alpha,l}^{\tau\sigma}, C_{\alpha,l}^{\tau\sigma}, C_{\alpha,l}^{\tau\sigma}$ 为展开系数,由匹配边界条件决定^[17], $n = 2, 3, \dots$, 反映不同等价类原子及不同分波对分子轨道的贡献, τ 为分子轨道所属对称点群的不可约表示, σ 为该不可约表示维数的序号, $\sum_{n \neq 1}$ 为对不同等价类的原子球求和, $\sum_{i \in P_n}$ 为对等价类 n 的所有原子球求和, $\sum_{l \in L_n}$ 为对等价类 n 的原子球中电子波函数的 l 分波求和, l 分波即为 $SO(3)$ 群下不可约表示 l 的基函数。当 l 分波根据点群不可约表示来分析时,对于相同的不可约表示 τ , 可能出现多次重复, $\sum_{\alpha}$ 为对该重复数求和, $\chi_{l,m'}^{\tau\sigma,\alpha}(i)$ 为对称适化系数, $y_{lm}(\theta_i)$ 在这里为实球谐函数^[17]。径向部分 $R_l(r_n)$ 反映了分子轨道沿广义的“径向”

方向激发的动力学特征。

从 H_0 出发, 由一定的试探势, 求解出分子轨道波函数及电荷密度分布。由电荷密度分布求得对应的分子势。在新的分子势下, 再次迭代求解分子轨道波函数及电荷密度分布。如此反复迭代, 直到相邻两次迭代产生的势以及轨道波函数的相对误差处在所要求的精度范围内。这样就得到了分子自洽势, 同时求得此自洽势下近似描述团簇中电子结构的分子轨道波函数和相应的轨道能^[15,17-19]。

3 计算结果与讨论

1. 电离阈值与电子组态和几何构型的关系

应用多重散射自洽场理论, 计算出钴团簇 ($N = 3-13$) 的自洽势和该自洽势下的分子轨道及相应轨道能。考察分子轨道在各球区的电荷密度分布以及 III 区组合系数 $C_{\alpha,i}^s$, 发现存在两类分子轨道。一类是巡游分子轨道, 是一种多中心的价键轨道, 电荷分布在所有球区, 球间区电荷密度较大, 组合系数 $C_{\alpha,i}^s$ 包含各个原子的 s 波, d 波甚至 p 波。另一类是局域分子轨道, 电荷主要分布在个别的等价原子球区, 球间区电荷密度较小, 组合系数 $C_{\alpha,i}^s$ 以个别原子的 d 波为主, 类似“3d 原子轨道”。而且配位数小的原子, 相应的分子轨道(如局域 3d 轨道)能级较高。类似于钴原子, 按能级次序依次填充所有分子轨道时, 局域 3d 轨道虽然比较深, 却不一定填满。因为假如较多电子占据局域 3d 轨道, 强关联局域轨道间的电子排斥作用会使总能量变大, 即所谓的组态竞争。虽然精确计算这种强关联对总能量的贡献, 目前还是有待解决的课题, 但是我们仍然能用密度泛函方法估算总能量, 并作为参考探讨钴团簇的生长方式。由于存在上述的组态竞争, 因此我们在不同构型下, 计算了多个组态。根据 Koopmans 定理, 将最高占据轨道 (HOMO) 的轨道能近似为电离阈值。

图 1 为原子数 $N = 3-13$ 的计算电离阈值与实验值的对比图, 其中实线为文献[10]的电离阈值实验值, 原子数 $N = 4, 5, 6$ 处的虚线为文献[11]给出的电离阈值实验值的下限, 同一原子数 N 处, 不同符号标识不同几何构型的电离阈值计算值。我们考虑的堆集方式包括: 无规密堆型方式(图 1 中用菱形标识)、四面体密堆型方式(正方形)、六角密堆型方式(“hcp”, 向上三角形)、面心立方密堆型方式(“fcc”, 向下三角形)以及其它堆集方式(以圆形标识, 如 $\text{Co}_3(C_{2v})$, $\text{Co}_4(D_{4h})$, $\text{Co}_5(C_{4v})$, $\text{Co}_6(C_{2v})$, $\text{Co}_7(C_{3v})$, $\text{Co}_8(T_d)$,

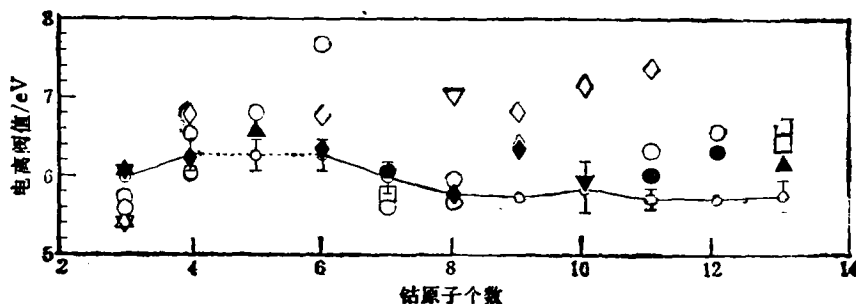


图 1 不同几何构型和电子组态下 Co_n ($n = 3-13$) 的电离阈值计算值以及实验值

$\text{Co}_{11}(\text{D}_{3h})$ 以及 $\text{Co}_{12}(\text{I}_h)$)). 同种符号则标识不同组态的电离阈值计算值 (例如实心符号代表最接近实验值)。由图 1 可知, 电离阈值不仅随原子数 N 变化, 而且也随电子组态和几何构型变化。

将我们的计算值与实验值^[10,12]对比, 可推测较合适的电子组态和几何构型。例如, 对于 Co_3 , 我们计算了对称性为 D_{3h} , T_d 和 D_{2d} 的三种构型, 比较不同组态下的电离阈值计算值, 发现在 D_{3h} 构型时有一电子组态对应的电离阈值计算值最接近实验值, 所以 D_{3h} 构型是 Co_3 较合适的几何构型, 该电子组态是较合适的电子组态。对其他 Co_n , 通过类似的分析, 可推测出合适的几何构型 (见图 2)。

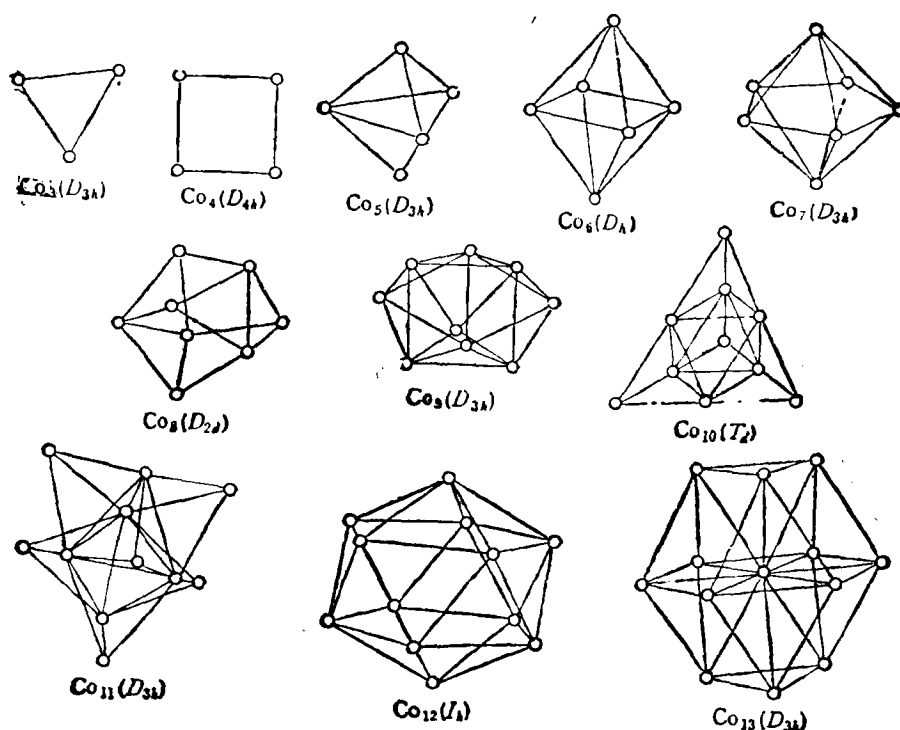
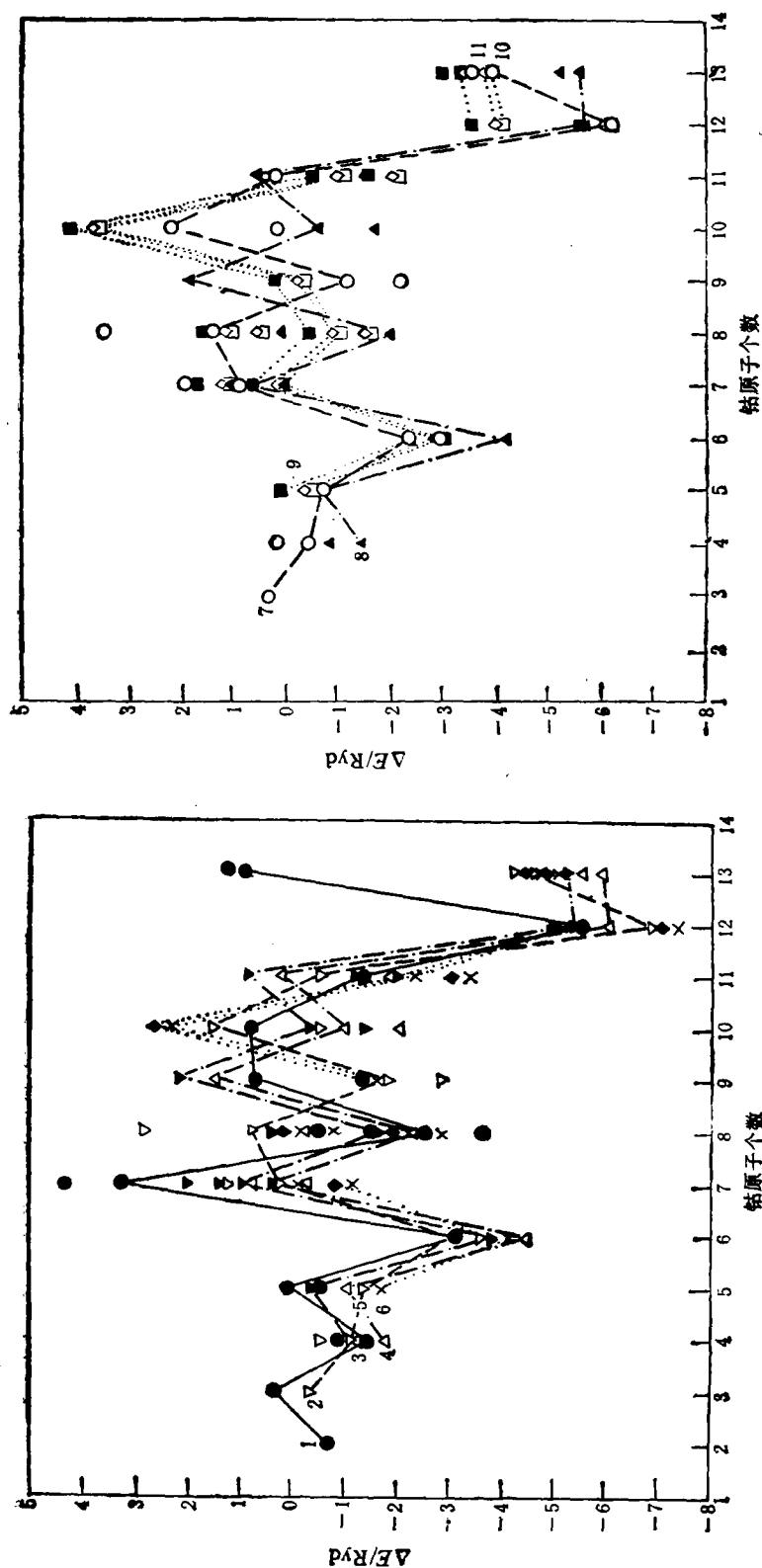


图 2 钴团簇 ($N = 3-13$) 理论计算的合适几何构型

2. 钴团簇的平均原子总自旋数随 N 的变化

钴原子有 9 个价电子, 电子组态为 $3d^7 4s^2$, 局域自旋数 S 为 3 (以 $1/2$ 为单位, 以下皆同), 大块结构的未抵消的自旋数则为 1.7^[10]。在钴团簇中, 可以观察到, 总自旋数总体上随钴原子数增加而下降, 逐步过渡到大块结构的值。

从局域 $3d$ 轨道上电子的分布, 可以推测钴团簇平均原子磁矩的大小。采用钴原子局域自旋数 S 来表示局域 $3d$ 轨道上未配对的电子数, 其数值反映该原子的原子磁矩大小。所有钴原子局域自旋数 S 的平均值 $\bar{S}$ 反映钴团簇的平均原子磁矩的大小。钴团簇的平均自旋数 $\bar{S}$ 随钴原子数增加, 总体来说下降的 (见表 1)。小的钴团簇大多处于高自旋态。一般处于钴团簇内部的原子, 局域自旋数 S 较小, 对应于原子磁矩较小; 处于钴



(a) 曲线 1 为 $\text{Co}_{n-1} + \text{Co} \rightarrow \text{Co}_n$; 曲线 2 为 $\text{Co}_{n-1} + 2\text{Co} \rightarrow \text{Co}_n$; ΔE
 曲线 3 为 $\text{Co}_{n-1} + \text{Co}_2 + \text{Co} \rightarrow \text{Co}_n$; 曲线 4 为 $\text{Co}_{n-1} + 3\text{Co} \rightarrow \text{Co}_n$; ΔE
 曲线 5 为 $\text{Co}_{n-1} + \text{Co}_2 + \text{Co} \rightarrow \text{Co}_n$; 曲线 6 为 $\text{Co}_{n-1} + 4\text{Co} \rightarrow \text{Co}_n$ ΔE
 (b) 曲线 7 为 $\text{Co}_{n-1} + \text{Co}_2 \rightarrow \text{Co}_n$; 曲线 8 为 $\text{Co}_{n-1} + \text{Co}_3 \rightarrow \text{Co}_n$; ΔE
 曲线 9 为 $\text{Co}_{n-1} + 2\text{Co}_2 \rightarrow \text{Co}_n$; 曲线 10 为 $\text{Co}_{n-1} + \text{Co}_4(T_d) \rightarrow \text{Co}_n$; ΔE
 曲线 11 为 $\text{Co}_{n-1} + \text{Co}_4(D_{2d}) \rightarrow \text{Co}_n$ ΔE

图3 钴团簇不同结合方式下的结合能

团簇表面的原子,局域自旋数 S 较大,对应于原子磁矩较大。

表 1 钴团簇中钴原子局域自旋数 S 和平均自旋数 $\bar{S}$

团簇	Co ₃	Co ₄	Co ₅	Co ₆	Co ₇	Co ₈	Co ₉	Co ₁₀	Co ₁₁	Co ₁₂	Co ₁₃
对称性	D_{3h}	T_d	D_{3h}	O_h	D_{3h}	D_{2d}	D_{3h}	T_d	D_{3h}	I_h	D_{3h}
S 内球	2.67	2.25	2.00	1.67	2.40	2.00	2.00	1.83	1.67	1.75	2.00
S 球隙			2.00		2.50	2.25	2.00	2.00	2.00		1.50
S 外球									1.83		1.83
$\bar{S}$ 平均值	2.67	2.25	2.00	1.67	2.43	2.13	2.00	1.90	1.82	1.75	1.69

这里重点讨论 Co₁₃ 的结构。计算表明, Co₁₃ 有两种可能构型: 其对称性分别为 I_h 和 D_{3h} 。两者的总能量估计值十分接近, 但 D_{3h} 的估计值稍低。由于前面提到的原因这两者的总能量估计值只能作为参考。两者的平均自旋数 $\bar{S}$ 均为 1.69, 已接近能带理论计算大块结构时的未抵消自旋数 1.7^[20]。文献[12]采用局域密度泛函方法计算 Co₁₃(D_{3d}) 的值为 1.66。关于 I_h 和 D_{3d} 两种结构, 其分子轨道则有显著的差别: 对称性为 I_h 时较多的 3d 原子轨道为局域 3d 轨道; 而对称性为 D_{3h} 时局域 3d 轨道数目减少, 因较多的 3d 原子轨道参与杂化形成非局域的巡游分子轨道。

3. 钴团簇的几何结构及生长方式

通过估计的总能量, 进一步探讨了钴团簇的各种结合方式。

图 3 中曲线 1—11 反映在图 2 所示构型下的 Co_{*n*} 在不同结合方式下(还包括分解成正四面体 Co₄ 的结合方式)的结合能, 如 $\Delta E = E_n - E_{n-1} - E_1$, 散布点则为其他构型的 Co_{*n*} (即 Co₄(T_d), Co₅(C_{4v}), Co₇(C_{3v}), Co₈(T_d) 以及 Co₁₃(I_h)) 在不同结合方式下的结合能。曲线在 Co_{*n*} 处的结合能越低, 则该 Co_{*n*} 结构应越稳定。若通过 Co_{*n*} 处的曲线越多, 表明 Co_{*n*} 结构的生长途径较多。综合图 3(a) 和 (b), 可以看出, Co₆ 和 Co₁₂ 是比较稳定的钴团簇。可以按照图 3 所示方式推测 Co_{*n*} 的多种生长途径。但我们的讨论是就结合能而言, 没有考虑形成 Co_{*n*} 的反应途径中可能存在的势垒; 该势垒的存在与否将强烈地影响其动力学反应速率, 而反应速率也是一个判断团簇稳定性的重要因素。Co₉ 和 Co₁₃ 在大多数曲线上结合能比较低, 是相对稳定的。但是 Co₈ 在曲线 2 或 7 所代表的结合方式下, 是不稳定的, 会按箭头相反的方向分解。该分解速率决定着 Co₈ 的亚稳定性。若分解速率很小, 则 Co₈ 是亚稳定的, 将是钴团簇生长过程的一个重要环节。类似地, 在曲线 1 上 Co₁₃ 是不稳定的且可能分解为 Co₁₂ 和 Co。从 Co₁₃ 和 Co₁₂ 两者的构型来看, Co₁₃ 分解成 Co₁₂ 时, 须从内部放出一个 Co, 可能存在势垒, 将使 Co₁₃ 成为亚稳态结构。

[1] 冯端、金国钧, 凝聚态物理学新论(上海科学技术出版社, 上海, 1992)。

[2] M. A. Kastner, *Rev. Mod. Phys.*, **64**(1992), 849。

[3] B. L. Altshuler and P. A. Lee, *Physics Today*, Dec. (1988), 36。

[4] M. G. Lagally, *Physics Today*, Nov. (1993), 24。

[5] H. Takagi et al., *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 2379。

- [6] V. Lehmann *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 856.
- [7] 赖伍江, 化学物理学报, **6**(1993), 306.
- [8] M. R. Hoare, P. Pal, *Adv. Phys.*, **24**(1975), 645.
- [9] J. J. Burton, *Can. Rev.-Sci. Eng.*, **9**(1974), 209.
- [10] Shihe Yang and M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.*, **93**(1990), 1533.
- [11] E. K. Parks *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **92**(1990), 3813.
- [12] Zhiqiang Li and Binglin Gu, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 13611.
- [13] M. Born, K. Huang, *Dynamic Theory of Crystal Lattice* (Oxford, Clarendon Press, 1954).
- [14] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids* (McGraw-Hill, New York, Vol.4, 1974).
- [15] K. H. Johnson, in *Advance in Quantum Chemistry* (Academic Press, New York, Vol. 7, 1973).
- [16] D. Dill, J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.*, **61**(1974), 692.
- [17] 潘晓川、梁晓玲、李家明, 物理学报, **36**, (1987), 426.
- [18] J. C. Slater and K. H. Johnson, *Phys. Rev.*, **B5**(1972), 844.
- [19] K. H. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **45**(1966), 3085.
- [20] 戴道生、钱昆明, 铁磁学(上)(科学出版社, 北京, 1987).

THEORETICAL STUDY ON ELECTRONIC STRUCTURE OF COBALT CLUSTERS

LI JUN TONG XIAO-MIN LI JIA-MING

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 8 August 1994)

ABSTRACT

Based on multiple-scattering self-consistent-field method, we have investigated the electron structure of Co_n cluster ($n = 3-13$). Comparing the calculated ionization potentials for different geometries and electron configurations with the experimental values, we can study the appropriate electron configuration and geometric structure of Co_n . From the occupation of local 3d valence electron in configuration, we found, generally speaking, that the average atomic magnetic moment of Co clusters decreases as the number of atoms increases. From the geometry of cobalt clusters, we also surmise the various formation of Co_n cluster.

PACC: 3640D