

钒团簇的几何和电子结构 ——从分子到体相性质的演化*

丁长庚 杨金龙 李群祥

(中国科学技术大学选键化学开放实验室,合肥 230026)

(2001 年 2 月 23 日收到,2001 年 4 月 23 日收到修改稿)

基于密度泛函理论,优化了钒团簇 V_n ($n = 2-9, 13, 15, 19, 27, 51$) 的几何结构,通过研究键长、配位数、平均结合能、电离势、电子亲和能、总的态密度和平均磁矩随着尺寸的变化规律,从理论上揭示了 $n \leq 9$ 的钒团簇电子结构具有分立特征的分子行为和很强的尺寸效应, $13 \leq n \leq 19$ 是从分子向体相态结构变化的过渡区域, V_{27} 和 V_{51} 的态密度已趋向于体相的三峰结构,说明它们已接近大块钒的性质.

关键词:钒团簇,密度泛函理论,电子结构

PACC:3640,6146,3520

1 引 言

近年来,人们通过对团簇的系统研究,以期望揭示凝聚态物质的形成机理.我们知道,当团簇的尺寸较小时,每增加一个原子,团簇的结构将发生变化,即所谓重构.而当团簇的大小达到了一定的尺寸时,则变成大块的固体结构,此时除了表面原子存在弛豫外,增加原子数则不再发生重构,其性质也不再发生显著改变.另一个人们关心的问题,是固体的电子能带结构是如何发展的,金属团簇必须到多大时,其行为才像具有自由电子的金属,随着原子数目的增加,怎样从分立能级结合成能带,等等.所有这些问题都将有赖于原子分子团簇的生长技术、储存技术和探测技术的改进和完善,有赖于理论研究的深入.

但是,我们至今对这方面的认识还相当贫乏,除了对简单的碱金属团簇外,还没有找到对金属团簇的电子结构及其随尺寸演化规律统一的理论描述.这是其他金属团簇特别是过渡金属团簇极其复杂的特性所致.由于许多实验物理学家对钒团簇的性质进行了大量的研究,这就为我们的理论研究提供了丰富的实验资料^[1-3].众所周知,大块的固体钒是具有体心立方(bcc)晶体结构的顺磁材料,因而大多

数研究者将研究的重点集中在钒团簇的磁性上,探索其磁性是怎样随着尺寸的增大演化到体材料的顺磁结构的,如 Douglass 等人^[1]对 V 团簇进行了 Stern-Gerlach 测量,发现 V_9 和 V_{99} 分别有 0.59 和 $0.18 \mu_B$ 的磁矩. Su 等人^[2]通过实验得到了钒团簇的键离解能. Wang 小组^[3]用光电子谱(PES)技术揭示了 V_n 团簇电子结构的演化规律,他们发现小团簇具有强烈依赖于尺寸的、与分子类似的性质,从 V_{13} 到 V_{17} 的电子结构是从分子性质到固体性质的过渡区域.理论上, Salahub 和 Messmer^[4]用自旋极化自洽场(SCF)- $X\alpha$ -SW 方法计算了钒团簇的性质,他们发现 V_{15} 的磁性已经与大块钒的相似. Lee 和 Callaway^[5]用高斯轨道基和局域密度泛函方法研究了 bcc 对称性下的 V_9 和 V_{15} 的电子结构和磁性,他们对 V_9 得到了 $0.33 \mu_B$ 的结果. Zhao 等人^[6]用他们发展的一种紧束缚势方法研究了钒团簇,发现从 V_4 开始,基态是三维构型,小尺寸的钒团簇具有反铁磁性并且其磁矩随着尺寸的增加而单调地减小. Grönbeck 和 Rosén^[7]研究了 V_n ($n = 2-8$) 团簇的几何和电子性质,发现所有 $n \geq 5$ 的团簇都具有三维结构,并且所有的团簇在基态时都具有低磁矩. Wu 等人^[8]在梯度修正的情形下用密度泛函方法研究了 V_n 和 V_n^+ ($n = 2-9$) 的性质,他们发现基态构型都具

* 国家自然科学基金(批准号:10074058,20025309),王宽诚博士后奖励基金和国家重点基础研究发展规划(批准号:G1999075305)资助的课题.

有最大的平均配位数,每个 V 原子的平均磁矩随着 n 的变化发生振荡,其上限仅为 $0.33 \mu_B/\text{atom}$.

国内也有一些课题组对小的金属团簇作了一些理论研究工作,如利用生物进化算法和紧束缚近似下退火方法分别计算过钒和镍原子团簇基态能量和几何构型^[9,10]. 由于计算方法和条件的进步,我们认为现在已到了从理论上研究随着尺寸的增大,钒团簇的性质是怎样演化的时候了.

本文介绍了我们的计算方法,系统地计算了 V_n ($n = 2-9, 13, 15, 19, 27, 51$) 团簇的几何和电子性质. 从几何结构、平均最近邻距离、平均配位数、结合能、电离势、电子亲和能、态密度和磁性等方面,研究了钒团簇从分子向大块的体材料性质的演化规律.

2 计算方法

本文采用的理论方法是基于密度泛函方法的局域自旋密度近似(LSDA)和广义梯度近似(GGA). 全部构型优化和电子结构计算均采用了 Dmol 软件包^[11]. 在 LSDA 方案中,我们选择 VWN 局域关联函数,这是 Vosko, Wilk 和 Nusair^[12]根据 Ceperley-Alder 用当今最精确的 Monte-Carlo 方法计算均匀电子气^[13]所得到的交换和关联能密度的结果提出的. 所用的基采用带极化的双数值原子基组(DNP). 虽然 LSDA 在研究团簇的性质相当成功,然而,它也有一些明显的缺陷,例如,过低估计团簇平衡时的键长和过高估计体系的结合能. 近年来,GGA 方案被广泛用来修正这些缺陷^[14,15]. 我们的 GGA 计算采用了 Becke^[16]的交换梯度修正和 Perdew-Wang^[17]关联梯度修正. 所有的计算都是在 FINE 网格散点下完成的,并使用了冻芯近似以节省计算机时. 自洽过程以体系的能量和电荷密度分布是否收敛为依据,精度均优于 10^{-6} a. u. . 用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 算法完成几何优化^[18],收敛精度对于梯度和位移优于 10^{-3} a. u. ,对于能量收敛精度优于 10^{-5} a. u. .

为了节省机时,我们的优化分两个步骤. 首先用 LSDA 方法对 V_n 的几何构型进行了优化,对于给定尺寸的钒团簇,我们就各种不同的拓扑构型分别进行结构优化,并认为结合能最大的结构为基态结构. 对于 V_2 , V_3 和 V_4 的基态结构,对几种可能的对称构型进行了键长优化,确定其基态构型和尺寸. 例如,对于 V_4 团簇,我们研究了 $D_{\infty h}$, C_{2h} , C_{2v} , D_{2h} 和 T_d 等构型,发现 C_{2h} 的结合能最大. 然而随着原子数的

增加,团簇可能构型的数目急剧增加,要考虑所有可能的构型已经不可能,对此我们只能尽可能多地选取不同的构型进行优化. 如对于 V_{51} 团簇,我们优化了 I_h 和 bcc 结构(分别对应于二十面体生长方案和体相几何结构),结果表明 bcc 结构更稳定. 第二步,在 LSDA 优化的基础上,对结合能最大的各构型分别用 GGA 方案,再进行优化.

3 结果与讨论

3.1 钒团簇 V_n 的几何结构

研究团簇性质的第一步是确定它的几何结构. 我们对 V_n ($n = 2-9, 13, 15, 19, 27, 51$) 的构型进行了优化,其结果如图 1 所示.

对 V_2 , 我们的 GGA 结果表明其键长为 0.1805 nm, V_3 的三个原子构成等腰三角形,其键长分别为 0.1957 nm(底边)和 0.2251 nm(腰). V_4 的最低能量结构与 Grönbeck 和 Rosén 的结果^[7]一致,其构型为平行四边形,边长分别为 0.1849 和 0.2483 nm,这与 Zhao 等人^[6]和 Wu 等人^[8]预言 V_4 的基态为四面体结构不同. 从 V_5 开始的基态是三维结构,如 V_5 的构型是三角双锥, V_6 具有 C_{2v} 的对称性, V_7 是一个畸变的五角双锥,这些构型都与 Grönbeck 和 Rosén 预言的相同. 过去不少人假定 V_{13} 具有 bcc 结构,也有人认为 V_{13} 可能是 I_h 结构^[6],我们优化计算证明,稍稍畸变的 bcc 结构比 I_h 结构更稳定,两者的 LSDA 结合能之差达 0.44 eV. V_{15} , V_{27} 和 V_{51} 的稳定构型是 O_h , V_{19} 的基态是 C_{2h} .

为了研究钒团簇的最近邻键长的演化行为,我们定义平均最近邻距离

$$R = \frac{1}{n_b} \sum R_{ij},$$

其中 R_{ij} 为原子 i 和原子 j 间的距离(若 R_{ij} 小于某个截断值(R_{cutoff})时就认为两个原子彼此互为最近邻,否则就认为它们不是最近邻的两个原子. 这里的截断值为 0.284 nm,比对应的体材料的键长大 12%), n_b 为原子间距在 R_{cutoff} 以内的总数. 计算结果如表 1 和图 2 所示,由此可以看到,除 V_8 外,平均最近邻距离随着团簇的尺寸的增加而增加. 当团簇包含 15 个原子时已达到了体材料的键长 0.254 nm,说明团簇的平均最近邻距离演化成体材料的对应值相当迅速.

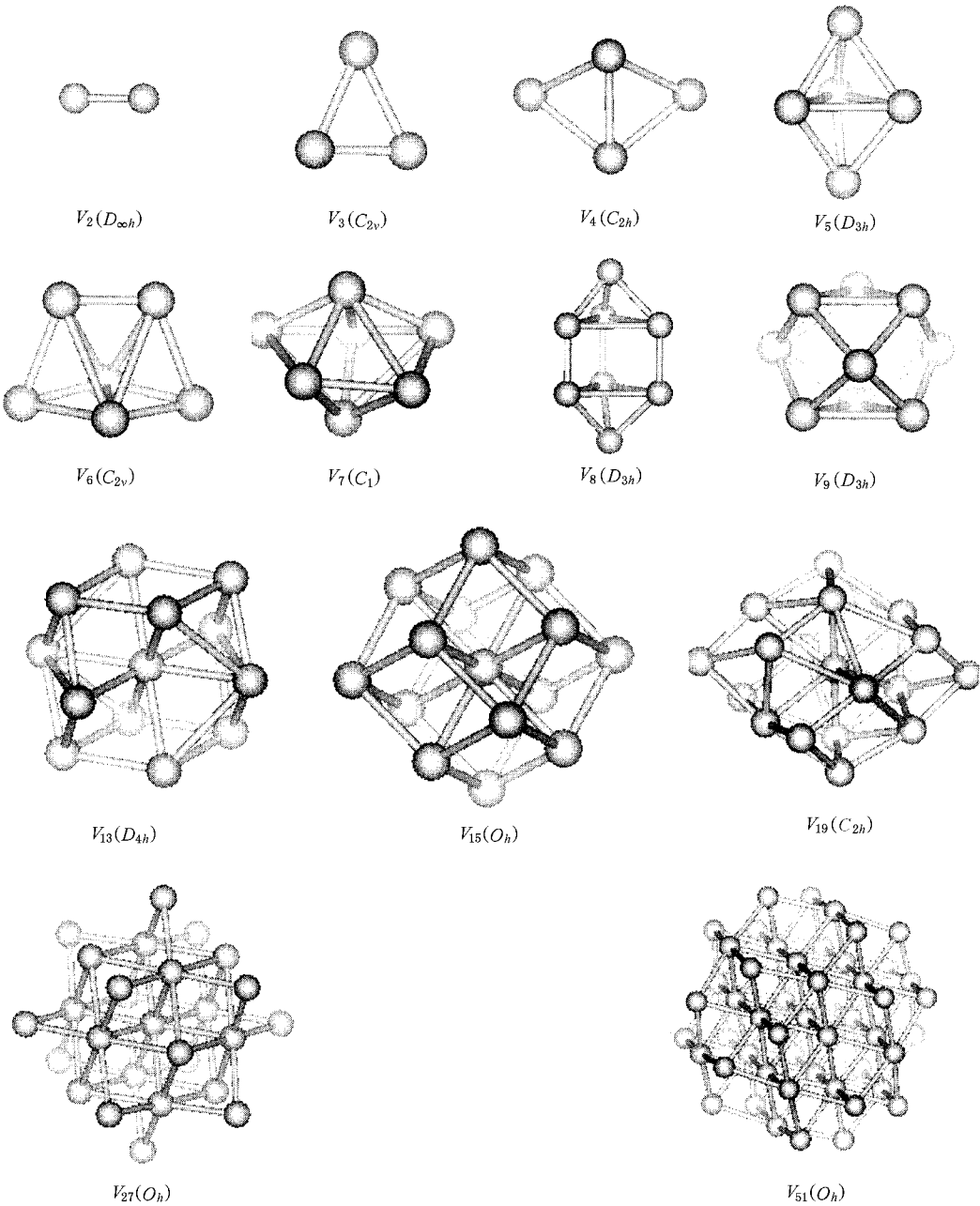


图 1 钒团簇的基态构型

表 1 团簇 V_n 的平均最近邻间距 R 和平均配位数 NC

n	2	3	4	5	6	7	8	9	13	15	19	27	51
R/nm	0.181	0.215	0.223	0.236	0.240	0.240	0.237	0.242	0.253	0.254	0.252	0.255	0.257
NC	1.00	2.00	2.50	3.60	4.00	4.29	3.75	4.67	6.15	6.67	5.89	5.93	7.14

现在我们定义另外一个物理量 :团簇的平均配位数

$$NC = \frac{1}{n} \sum N_i ,$$

其中 N_i 是第 i 个原子周围的最近邻的原子数 ,求和

遍及所有原子 , n 为该团簇的原子总数 .我们注意到 ,在平均配位数作为团簇尺寸的函数关系中(见图 2) ,在 $n = 5$ 和 13 两个位置有着显著的变化 .在 $n = 5$ 时 ,构型开始变成三维 ,其平均配位数从 2.53 跳到 3.12 .而在 $n = 13$ 则对应于从团簇的分子特征向

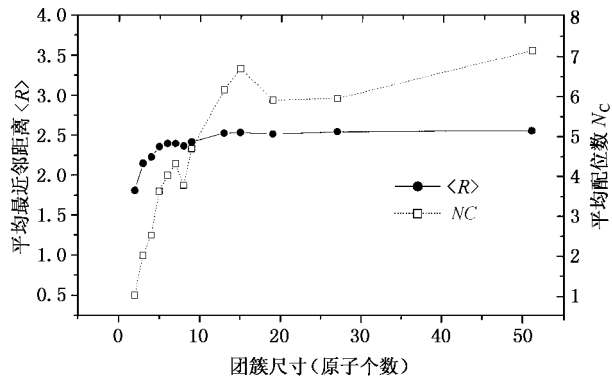


图2 钒团簇的平均最近邻间距和平均配位数

体相转变的开始点,其平均配位数增至 6.15. 但与平均最近邻距离的演化不同,平均配位数的演化比较缓慢,到 $n = 51$ 时,也仅达到 7.14. 这个结果是由于团簇表面原子配位数较少引起的.

3.2 钒团簇的结合能、电离势和电子亲和能

我们在图 3 中绘制了钒团簇的平均结合能. 为了与实验值相比较,我们同时给出了 Su 等人的实验值. 从图中可以看到,我们的理论值比 Su 等人得到

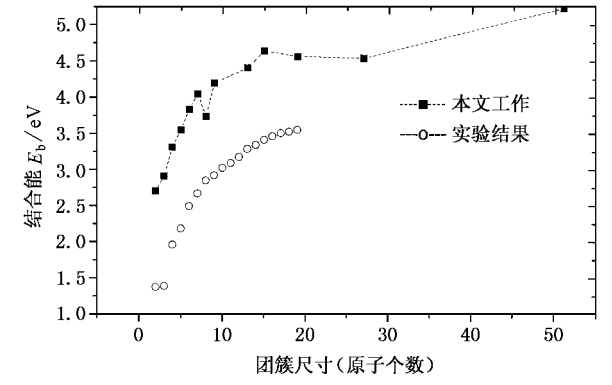


图3 钒团簇的平均结合能 E_b /atom

的实验值偏大,但总的趋势是一致的. 我们的理论所得到的最大体积的团簇 V_{51} 的平均结合能为 5.23 eV/atom,已经很接近体相的相关能 (Cohesive energy) 5.31 eV/atom. 此外,从表 2 可以得出团簇的稳定性随着平均配位数的增加而增加,这与 Stave 等人总结出的过渡金属团簇的一般规律一致^[19]. 团簇的电离势 IP 可以通过测量中性和正离子基态能量之差得到. 如果正离子保持中性团簇的基态几何构型,得到的是垂直电离势;如果正离子用自己的基态几何构型,则得到的是绝热电离势. 所以,垂直电离势总

表 2 团簇 V_n 的结合能 E_b , 电子亲和能 EA 和电离势 IP				
n	E_b /eV	E_b (eV·atom ⁻¹)	IP /eV	EA /eV
2	5.40	2.70	6.52	0.06
3	8.73	2.91	5.69	0.63
4	13.25	3.31	5.62	1.10
5	17.74	3.55	5.33	0.94
6	23.01	3.83	5.47	1.11
7	28.34	4.05	5.73	1.07
8	29.88	3.74	5.18	1.22
9	37.79	4.20	4.94	1.17
13	57.26	4.40	4.90	1.52
15	69.62	4.64	4.94	1.73
19	86.70	4.56	4.93	1.90
27	122.58	4.54	4.60	1.94
51	256.13	5.23	4.49	2.29

是大于对应的绝热电离势,两者之差是结构弛豫所得到的能量. 我们在表 2 和图 4 中给出了钒团簇的绝热电离势. 我们知道,金属液滴模型被广泛地用来描述金属团簇的性质,根据这个模型,电离势 $IP = FW - \beta(e^2/R)$, 这里 R 是团簇的有效半径, FW 是对应的体材料的功函数, β 是一个常数. 图 4 中还插入了 IP 与 $n^{-1/3}$ 之间的关系(正比于 $1/R$). 从 V_9 开始,我们可以用外推法得到在无限大体积团簇的 IP 为 3.88 eV,这与大块钒的功函数 4.3 eV 比较接近.

团簇的电子亲和能 EA 是团簇尺寸的函数,它有助于人们揭示 V_n 团簇的演化规律. 从表 2 和图 5 可以看出,从 V_2 到 V_9 的小尺寸团簇的 EA 展示了很强的尺寸依赖性. 例如, V_4 的 EA 值局域极大,而 V_5 的值为局域极小,这与 Wang 小组的实验结果一致^[31]. 从 V_{15} 开始, EA 值变得光滑起来,这表示钒团簇已从分子性质向大块的材料的体性质过渡.

3.3 钒团簇的电子结构和磁性

为了更好地研究钒团簇的电子结构随着尺寸增大而演化的细节,我们在图 6 中绘出了它们的态密度 (DOS). 这里态密度 DOS 是用分立能级进行洛伦兹展宽,并加以求和而成的,展开宽度选为 0.2 eV. 由此图可以看出, DOS 能分为三个区域: 1) $n = 2-9$, 显示它们具有扩展的分立特征的分子行为和很强的尺寸效应; 2) $n = 13, 15$ 和 19, 是从分立特征向体相 DOS 的三峰结构的过渡区域; 3) $n = 27$ 和 51 的态密度, 则逐渐趋于体相的 DOS, 为了对比方便起

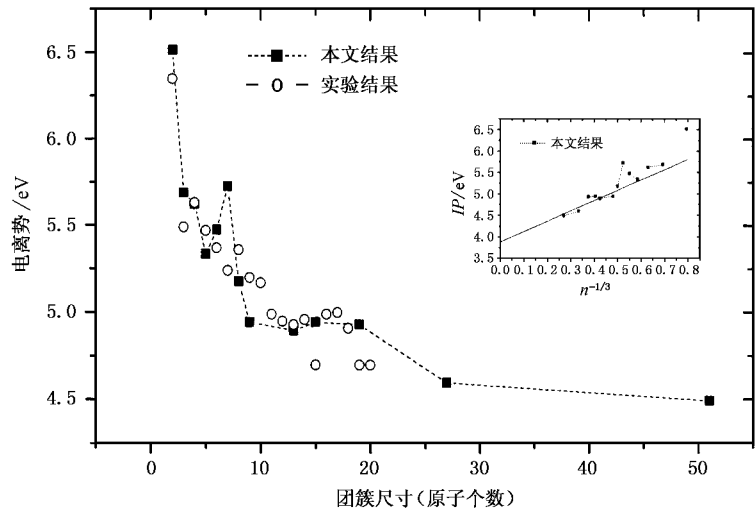


图 4 钒团簇的绝热电离能 IP 图中插入的是 IP 与 $n^{-1/3}$ 的关系曲线

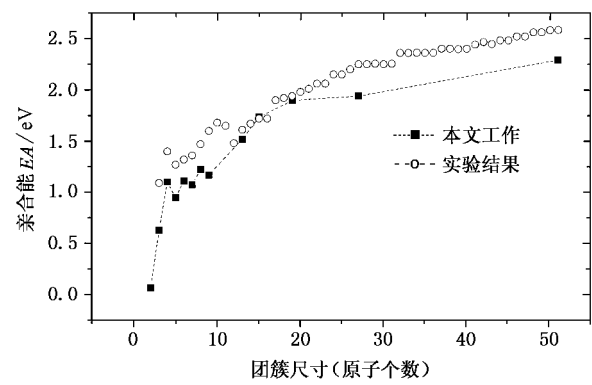


图 5 钒团簇的绝热电子亲和能 E_a

见,在图 6(b)中,同时绘制了体相的态密度.这与 Wang 小组通过测定钒团簇的光电子谱而推出的结论符合得相当好^[3].

由图 6 我们还可以讨论钒团簇的价带宽度 (VBW)与团簇大小的关系,这个关系比较简单,从 V_{19} 开始,VBW 值的增加变得很缓慢,也暗示 V_{19} 以后,团簇的性质已接近体相.

我们的计算结果表明钒团簇具有低磁矩,这一点与 Grönbeck 和 Rosén 的结果^[7]一致,但同 Liu 等人^[20]和 Lee 等人^[5]的观点不同.图 7 给出了平均磁矩随着 n 的变化关系,它表示当 $n \leq 13$ 时,平均磁矩的数值与尺寸的关系呈现振荡的现象,反映了团簇的分子行为;当 $n \geq 15$ 时,平均磁矩与尺寸 n 的关系就变得很平滑,说明这时钒团簇磁性质也已从分子向大块的材料的体性质过渡.

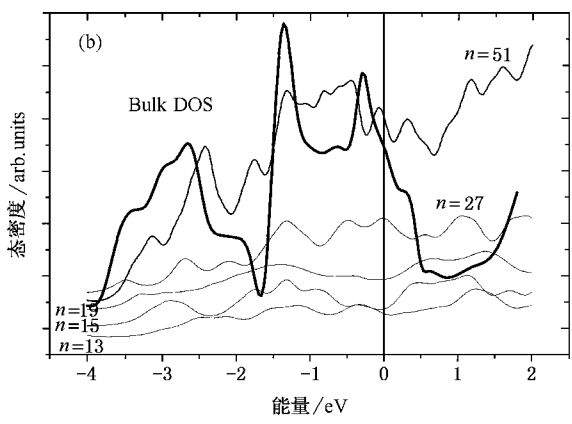
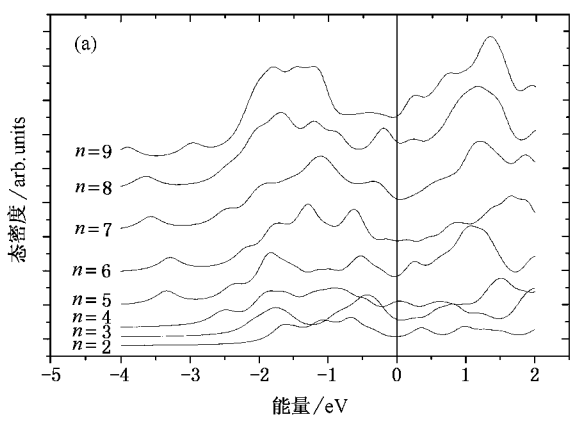


图 6 钒的团簇及体相的态密度 (DOS)

4 结 论

本文在 GGA 的框架下,研究了 V_n ($n = 2-9$,

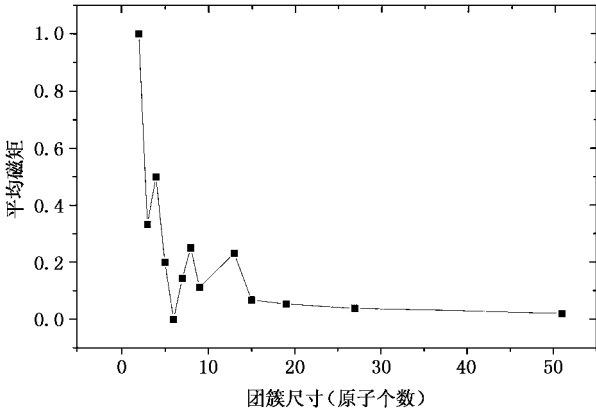


图 7 钒团簇的平均磁矩

13, 15, 19, 27, 51) 团簇的几何和电子性质. 主要结论如下:

1. 钒团簇 V_n 在 $n \geq 5$ 时, 均为三维结构; V_{13} ,

V_{15} , V_{19} , V_{27} 和 V_{51} 都具有 bcc 结构.

2. 计算了钒团簇的平均结合能、电离势和电子亲和能, 发现 V_{51} 的结合能值为 5.31 eV/atom, 已很接近体相的数值, 用外推法所得到的无限大体积的钒团簇的电离势为 3.88 eV, 稍低于大块钒的功函数(4.3 eV).

3. 我们的结果表明所有钒团簇均具有低磁矩, 如 V_9 的磁矩为 $1 \mu_B$, 同 Douglass 等人^[1]的实验符合得很好.

4. 钒团簇的平均结合能、电离势、电子亲和能、总的态密度和平均磁矩随着尺寸的变化规律均表明, $n \leq 9$ 的钒团簇具有分子特征, 从 $n \geq 13$ 开始, 钒团簇的性质从分子向体相过渡; V_{27} 和 V_{51} 的性质已接近大块钒的性质, 这与 Wang 等人^[3]的实验结果符合得很好.

[1] D. C. Douglass, J. P. Bucher, L. A. Bloomfield, *Phys. Rev.*, **B45** (1992), 6341.

[2] C. X. Su, D. A. Hales, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993), 6613.

[3] H. Wu, S. R. Desai, L. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996), 2436.

[4] D. R. Salahub, R. P. Messmer, *Surf. Sci.*, **106** (1981) A15.

[5] K. Lee, J. Callaway, *Phys. Rev.*, **B48** (1993), 15358.

[6] J. Zhao, X. Chen, Q. Sun, F. Liu, G. Wang, K. D. Lain, *Physica*, **B215** (1995), 377.

[7] H. Grönbeck, Rosén, *J. Chem. Phys.*, **107** (1997), 10620.

[8] X. Y. Wu, A. K. Ray, *J. Chem. Phys.*, **110** (1999), 2437.

[9] W. X. Zhang, L. Liu, Y. F. Li, *Acta Physica Sinica* **48** (1999), 642 [in Chinese] 张文献、刘磊、李郁芬, *物理学报* **48** (1999), 642.

[10] C. L. Luo, Y. H. Zhou, Y. Zhang, *Acta Physica Sinica*, **49** (2000) 54 [in Chinese] 罗成林、周延怀、张益, *物理学报*, **49** (2000), 54].

[11] Dmol, v960, Biosym Technologies, San Diego, CA. 1996.

[12] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58** (1980), 1200.

[13] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980), 556.

[14] V. Ozoliņš, M. Körling, *Phys. Rev.*, **B48** (1993), 18304.

[15] C. G. Ding, J. L. Yang, Q. X. Li, Ke-lin Wang, F. Toigo, *Phys. Lett.*, **A256** (1999), 417.

[16] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988), 1053.

[17] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, **B54** (1992), 13244.

[18] R. Fletcher, *Practical methods of optimization*, Vol.1 (Wiley, New York, 1980).

[19] M. S. Stave, A. E. DePristo, *J. Chem. Phys.*, **97** (1992), 3386.

[20] F. Liu, S. N. Khanna, P. Jena, *Phys. Rev.*, **B43** (1991), 8179.

GEOMETRICAL AND ELECTRONIC STRUCTURES OF VANADIUM CLUSTERS , AND THEIR EVOLUTION FROM MOLECULAR TO BULK PHASE^{*}

DING CHANG-GENG YANG JIN-LONG LI QUN-XIANG

(*Open Laboratory of Bond Selective Chemistry , Univeristy of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China*)

(Received 23 February 2001 ; revised manuscript received 23 April 2001)

ABSTRACT

We have optimized the geometrical structures of the vanadium clusters V_n and discussed their evolution with cluster sizes in the average nearest-neighbor distances , coordination numbers , binding energies , ionization potential , electron affinities , density of states , valence band width , and magnetic moments using the density functional theory . We found that the clusters from V_2 to V_9 have distinctly molecular behaviour with dramatic size variations ; V_{13} , V_{15} , and V_{19} are the transition regions from the molecular features to the bulk structures , and V_{27} and V_{51} possess almost the bulk properties .

Keywords : Vanadium cluster , density functional theory , electronic structure

PACC : 3640 , 6146 , 3520

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundations of China (Grant Nos. 10074058 , 20025309) , Wang Kuancheng Post-doctoral Fund and the NKBRF of China (Grant No. G1999075305) .