

C@Al₁₂团簇吸附 H 的密度泛函理论研究^{*}

卢其亮[†] 罗其全 陈莉莉

(安徽大学物理与材料科学学院, 合肥 230039)

(2008 年 5 月 20 日收到, 2008 年 7 月 27 日收到修改稿)

利用密度泛函理论的方法研究了 C@Al₁₂H_n ($1 \leq n \leq 7$) 团簇的结构和稳定性. n 为偶数的 C@Al₁₂H_n 具有更高的稳定性, 大的 HOMO-LUMO 能隙、H 原子的结合能以及高的垂直电离势表明这些团簇具有很高的物理和化学稳定性. 最高占据分子轨道电荷密度分析显示, 偶数 n 的 C@Al₁₂H_n 团簇中, 一对 H 原子倾向于占据相反的位置. 变形电荷密度分析表明 H 原子与主体 C@Al₁₂ 之间的结合表现为共价键的特征. 对奇数 n 的 C@Al₁₂H_n 都具有 $1\mu_B$ 的磁矩.

关键词: C@Al₁₂ 团簇, 氢吸附, 结构与性质, 密度泛函理论 (DFT)

PACC: 3640B, 3640C, 7115M

1. 引言

团簇的微结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了一条新的途径, 因而得到广泛的关注^[1-4]. 人们研究团簇的一个目的是用团簇组装具有特定性质的纳米材料. 铝团簇由于其奇异的性质, 近年来引起人们极大的兴趣. 团簇吸附某些原子、分子或基团会形成稳定的团簇化合物, 这为发展具有特殊性能的纳米模块提供了可能.

最近, 由于 Al 团簇吸附 H 能形成稳定的铝团簇氢化物而具有作为储氢材料的潜在应用价值, 因而对 Al 团簇反应活性的研究引起人们很大的兴趣. 其中 Al₁₃ 团簇作为一个著名的幻数团簇, 它与 H 的反应吸引了很多的研究^[5-11]. 然而, 我们认为, 中性的 Al₁₃ 团簇由于其不稳定的化学性质, 当 H 释放以后, Al₁₃ 主体的结构将很难保持, 不适合作为储氢的纳米模块, 而负性的 Al₁₃⁻ 由于库仑排斥作用同样也不能作为储氢模块. Gong 等人研究了四价的 C 原子掺杂的 Al 团簇. 根据凝胶模型, C@Al₁₂ 团簇本身由于具有 40 个价电子封闭的满电子壳层而非常稳定^[12, 13]. 因此如果 C@Al₁₂ 能吸附 H 而形成稳定的氢化物, 那么作为一个储氢纳米模块, 可以保证充氢和放氢循环过程的长寿命周期. 基于这些考虑, 本文采用密度

泛函理论 (DFT) 研究了 C@Al₁₂ 团簇吸附 H 的结构与性质.

2. 理论方法

第一性原理计算全部采用全电子密度泛函理论的 Dmol3 软件包完成^[14]. 在广义梯度近似 (GGA) 中, 交换关联势采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式^[15]. 采用极化的双数值原子基组 (DNP) 完成全电子自旋无限制的计算. 自洽场计算总能量和电荷密度的收敛标准设置为 10^{-6} a. u., 几何结构优化的收敛标准设置为力变化 0.004 Hartree/Å (1 Hartree = 27.21 eV) 和原子位移 0.005 Å, 总能量收敛于 2×10^{-5} Hartree. 为了加速自洽场收敛我们使用了 DIIS 方法. 由于分数型的轨道占据可能会给出不可信的最高占据分子轨道-最低非占据分子轨道能隙值 (HOMO-LUMO gap, E_g), 所以轨道计算中使用的 smearing 标准为 0. 团簇的原子电荷经由 Mulliken 布居分析获得^[16]. 同时使用振动频率分析来核对结构是否处于稳定态而非过渡态结构. 在 Dmol3 软件包中, 频率是通过有限差分来评估的.

3. 结果与讨论

为了验证本文计算方法的可靠性, 我们计算了

^{*} 安徽省高等学校青年教师科研资助计划 (批准号: 2006jq1029zd), 安徽省信息材料与器件重点实验室 (安徽大学) 开放基金和安徽省自然科学基金 (批准号: J90414186) 资助的课题.

[†] E-mail: qllufd@vip.sina.com

AlH 分子的键长和结合能, 结果分别为 1.689 Å 和 3.083 eV, 这与文献 [8] 中 1.67 Å 和 3.150 eV 的结果符合得很好. 我们还把 C@Al₁₂ 的计算结果与别人的结果做了对比, 计算得到的 C—Al 平均键长为 2.544 Å, 总结合能为 39.73 eV, E_g 为 2.27 eV, 文献 [12] 得到的相应值分别为 2.54 Å, 38.83 eV, 1.96 eV. 二者符合得也很好, 说明我们所以选用的方法是比较合适的.

首先分析单个 H 原子在 C@Al₁₂ 团簇上不同吸附形式的能量趋势. 吸附有三种可能的形式: 顶位, 桥位和空位(分别对应 H 原子与一个、两个和三个 Al 原子结合). 计算得到这三种形式下体系的总结合能分别为 41.78 eV, 41.14 eV 和 40.91 eV, 显然 H 原子倾向于以顶位形式吸附在 C@Al₁₂ 团簇表面上.

所以在后面的计算中, H 原子的位置将优先考虑顶位形式.

图 1(a) 给出了 C@Al₁₂H_n ($1 \leq n \leq 7$) 的几何结构. 所有这些团簇的频谱都没有虚频, 表明这些团簇都是稳定的. 基态的 C@Al₁₂ 结构是具有 I_h 对称性的二十面体结构, 其表面 Al 原子间的平均键长为 2.675 Å. 当吸附一个 H 原子后, 吸附 H 的那个 Al 原子与其最近邻 5 个原子的键长为 2.722 Å, 沿 H—Al 键俯瞰, 两个五边形之间的 Al—Al 键长 2.676 Å, H 原子对面的处在顶点位置的 Al 与其最近邻 5 个原子的键长为 2.651 Å. 这些数据表明吸附 H 原子后, 主体 C@Al₁₂ 的体积有所扩张. 根据第 2 个 H 原子在 C@Al₁₂H 表面不同的顶位位置, C@Al₁₂H₂ 有 3 个能量相近的异构体. 1) H 在与吸附第一个 H 的那个 Al

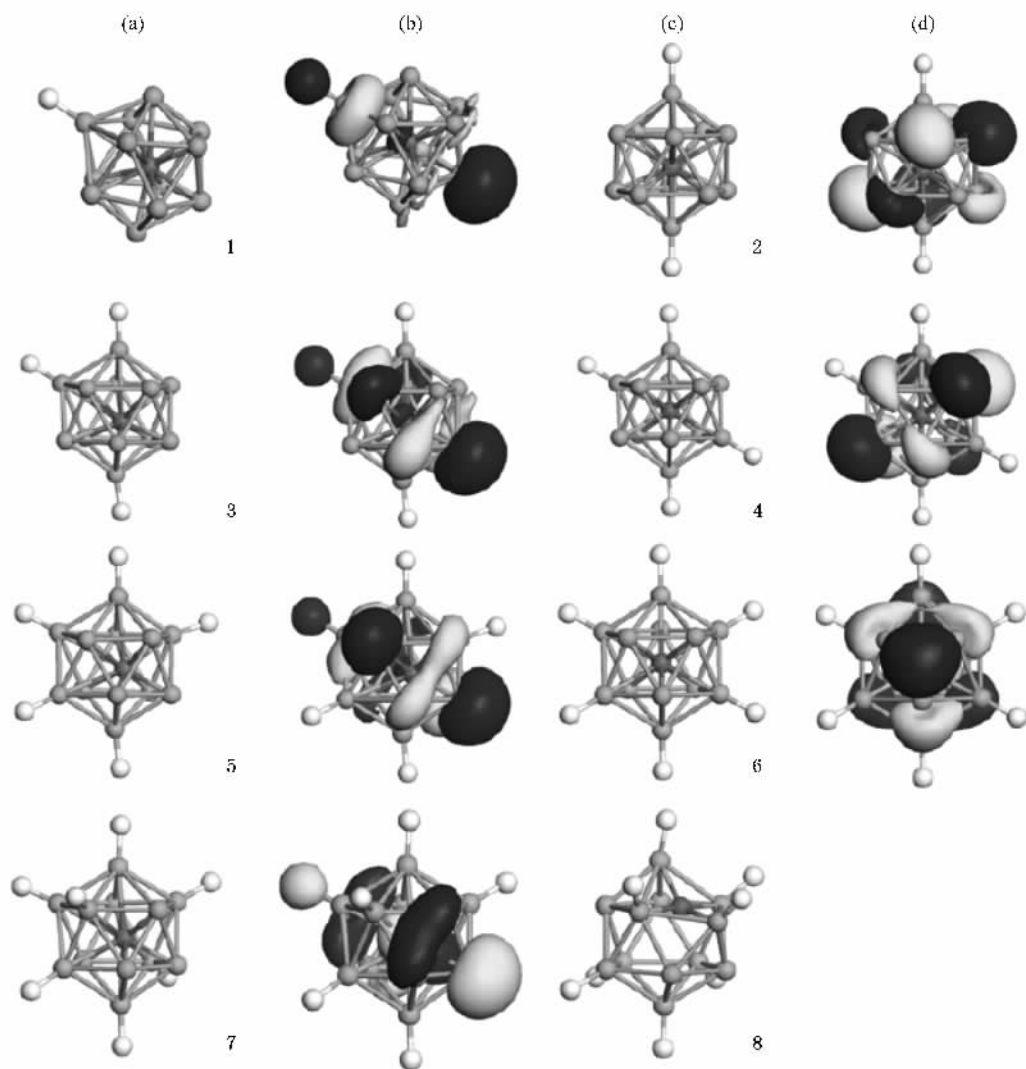


图 1 C@Al₁₂H_n ($1 \leq n \leq 7$) 团簇的几何结构 (a) 及其相应的等值为 0.03 electron/Å³ 的最高占据分子轨道 (HOMO) 电荷密度分析 (b)

原子相邻的 5 个 Al 原子上 2) 吸附在上述 5 个 Al 原子对面的那 5 个 Al 原子上 3) 吸附第一个 H 的 Al 原子相反位置上的那个 Al 原子. 这 3 种情况下体系结合能分别为 43.90 eV 44.15 eV 和 44.71 eV. 计算结果表明第 2 个 H 更倾向于占据与第一个 H 相对的位置. 在所有的 $C@Al_{12}H_n$ 团簇中主体 $C@Al_{12}$ 仍然保持着其二十面体结构.

图 1(b) 中同时还给出了相应的等值线为 $0.03 \text{ electron}/\text{\AA}^3$ 的 HOMO 电荷密度分析, 那些具有高局域电荷密度的区域就是活性点. 从图可以清楚地看出, 对于 n 为奇数的 $C@Al_{12}H_n$, 活性点出现在与那个未配对 H 原子相对位置的 Al 原子上, 这也解释了为什么一对 H 原子倾向于占据相反的位置. 对 $C@Al_{12}H_7$, HOMO 电荷密度分析表明还可以再吸附一个 H 形成 $C@Al_{12}H_8$, 但由于存在虚频, 实际上它是不稳定的. 对于 $C@Al_{12}H_8$, 产生的虚频对应于 C 原子的振动. 为了消除虚频可以通过提高计算精度或者对 C 原子位置做少许移动的办法, 但是经过结构优化之后, C 移动到 Al_{12} 的表面, 主体 $C@Al_{12}$ 的结构被破坏(图 1 中给出了优化后 $C@Al_{12}H_8$ 的结构). 此时它的结合能为 60.72 eV, 而处于亚稳态的 $C@Al_{12}H_8$ (C 原子处在中心位置) 能量为 58.87 eV. 对于更高 H 含

量 $C@Al_{12}H_n$, 由于随着 H 含量的增加, 导致主体 $C@Al_{12}$ 的体积扩张, 表面 Al 原子间的键长变长, Al 原子间的束缚变弱, 从而会破坏 $C@Al_{12}$ 的结构, 因而不能稳定的以 $C@Al_{12}H_n$ 形式存在.

图 2(a) 给出了 $C@Al_{12}H_n$ 团簇的 HOMO-LUMO 能隙 (E_g) 值. 对于大的 E_g , 因为从 HOMO 移走一个电子或者往 LUMO 填充一个电子都需要很大的能量, 因此大的能隙意味着高的化学稳定性. $C@Al_{12}H_n$ 稳定性随 H 的数目而奇偶交替变化, n 为偶数的 $C@Al_{12}H_n$ 由于具有封闭的电子壳层而更加稳定.

用下述的公式表达 H 原子在 $C@Al_{12}$ 上的结合能 (E_b):

$$-E_b = E(C@Al_{12}H_n) - E(C@Al_{12}H_{n-1}) - E(H),$$

它代表逐步增加一个 H 原子所获得的能量, 是反映团簇稳定性的一个参数. 这里的 $E(C@Al_{12}H_n)$, $E(C@Al_{12}H_{n-1})$ 和 $E(H)$ 分别表示体系 $C@Al_{12}H_n$, $C@Al_{12}H_{n-1}$ 和 H 的总电子能量. 从图 2(b) 可以看出, E_b 与 E_g 有相同的趋势, 即偶数 n 的 $C@Al_{12}H_n$ 比较稳定.

垂直电离势 (IP) 是指在保持结构不变情况下, 中性团簇与正一价离子团簇之间的能量差, 计算结

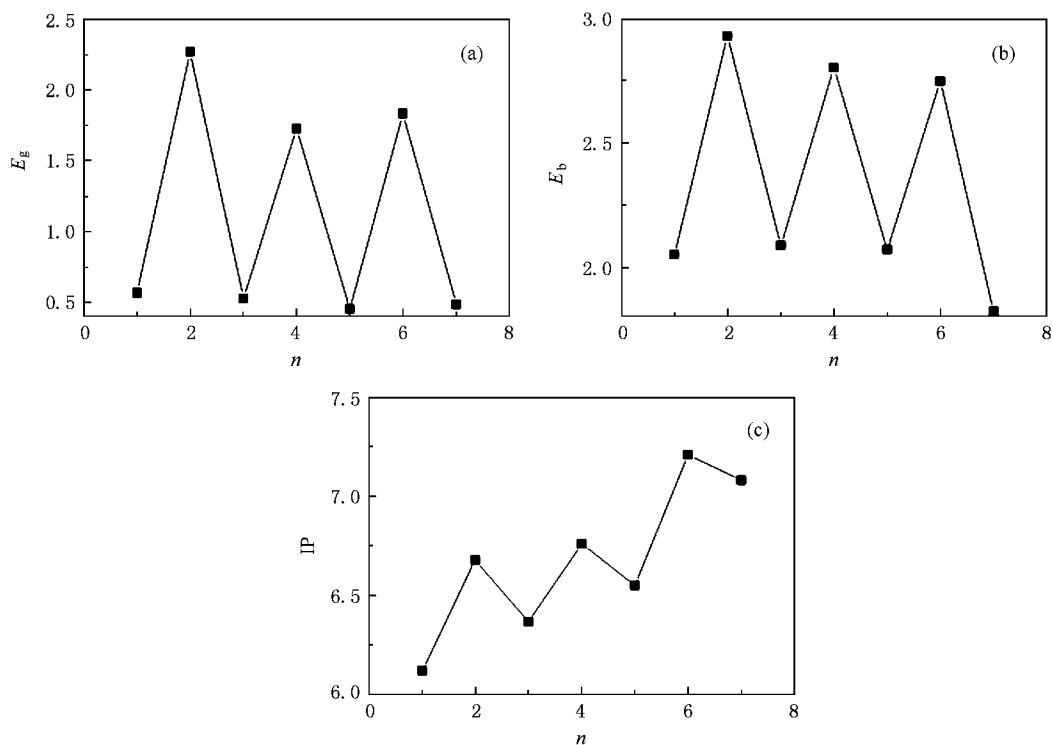


图 2 $C@Al_{12}H_n$ ($1 \leq n \leq 7$) 团簇的性质随 H 原子数目变化的情况 (a) HOMO-LUMO 能隙 E_g (b) H 原子的结合能 E_b (c) 垂直电离势 IP (单位均为 eV)

果在图 2(c) 给出, 可以看出 IP 与 E_b 和 E_g 有同样的趋势, 还可以看出, IP 随着 n 的数目增加增大.

根据 Mulliken 布居分析可以知道大量的电荷从主体 C@Al₁₂ 转移到 H 原子上, 因而 H 原子都是呈负电性的. 电荷的变化可以用变形电荷密度表达出来, 它定义为体系总的电荷密度减去孤立原子的电荷密度, 具有正的变形电荷密度的区域就表明有键形成. 在图 3 中给出了等值为 $0.025 e/\text{\AA}^3$ 时的变形电荷密度, 图上清楚的显示了有大量多余的电

荷聚集在 H 原子上, 主体 C@Al₁₂ 上也有大量的电荷存在, 这也表明 H 原子与主体 C@Al₁₂ 之间的结合表现为共价键的特征. 在 C@Al₁₂ 中, 表面上的电荷主要分布在 Al 原子之间的区域, 处在中心位置的 C 原子上也聚集着大量的电荷.

我们还注意到一个非常有意义的现象, 对于 n 为奇数的 C@Al₁₂H _{n} 团簇都具有 $1\mu_B$ 的磁矩, 而 C@Al₁₂ 和偶数 n 的 C@Al₁₂H _{n} 都是无磁性的. 它是由于 n 为奇数的 C@Al₁₂H _{n} 体系中未配对电子所引起的.

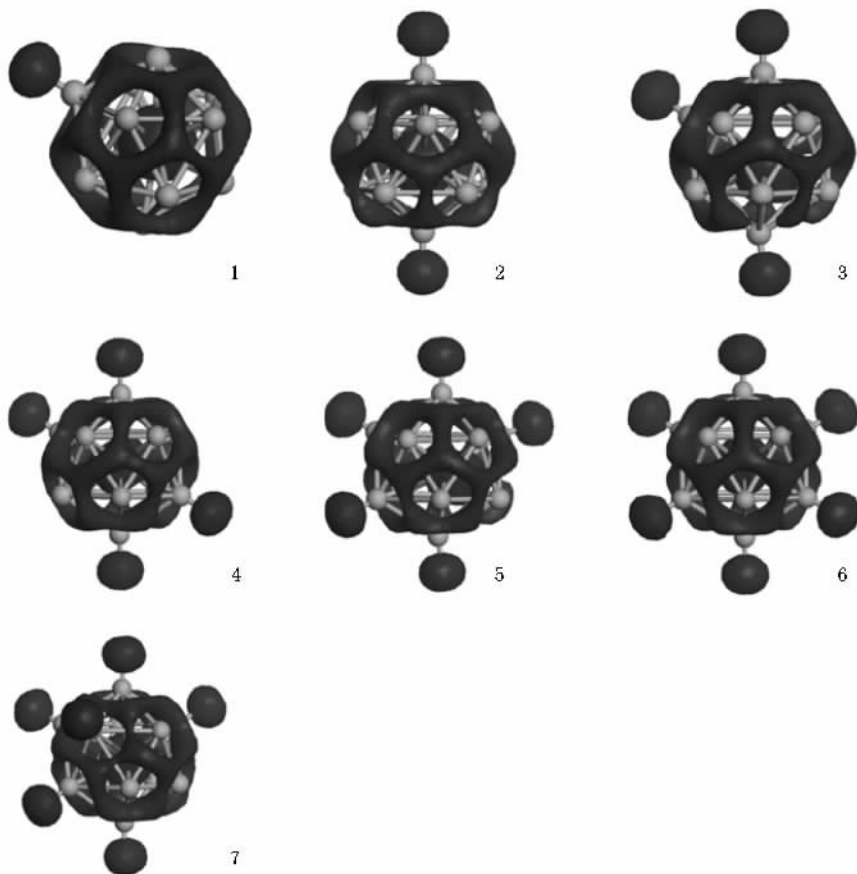


图 3 C@Al₁₂H _{n} ($1 \leq n \leq 7$) 的变形电荷密度分析 (等值线为 $0.025 \text{ electron}/\text{\AA}^3$)

4. 结 论

本文运用密度泛函理论的广义梯度近似研究了 H 吸附在 C@Al₁₂ 的结构与电子性质. 结果表明: 尽管 C@Al₁₂ 团簇本身是非常稳定的, 但是它依然能够吸附很高含量的 H 形成稳定的 C@Al₁₂H _{n} 团簇. 偶数 n 的 C@Al₁₂H _{n} 具有更高的稳定性, 大的 HOMO-LUMO 能隙、H 原子的结合能以及高的垂直电离势保证了这些团簇的稳定性.

如果定义 H 原子吸附在 C@Al₁₂ 上平均结合能为 $-E_a = \{E(\text{C@Al}_{12}\text{H}_n) - E(\text{C@Al}_{12}) - nE(\text{H})\}/n$,

对 C@Al₁₂H₆ 和 C@Al₁₂H₇, E_a 分别为 2.449 eV 和 2.360 eV, 这个值要大于 H₂ 分子中 H 原子的平均结合能 (计算值为 2.278 eV). 这意味着从能量的角度看, H₂ 分子能够在 C@Al₁₂ 表面上分解, 从而能够在实验上获得这些氢化物. 同时这些结果小于 Al₁₃H₆ 和 Al₁₃H₇ 的值. 采用同样方法计算二者氢的平均结合能分别为 2.59 eV 和 2.63 eV. 相对弱的结合能有助于改善氢的热力学性质.

- [1] Zhao W J ,Lei X L ,Yan Y L ,Yang Z ,Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5209 (in Chinese)[赵文杰、雷雪玲、闫玉丽、杨致、罗有华 2007 物理学报 **56** 5209]
- [2] Yang J S ,Li B X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6562 (in Chinese)[杨建宋、李宝兴 2006 物理学报 **55** 6562]
- [3] Mao H P ,Yang L R ,Wang H Y ,Zhu Z H ,Tang Y J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5126 (in Chinese)[毛华平、杨兰蓉、王红艳、朱正和、唐永建 2005 物理学报 **54** 5126]
- [4] Ding C G ,Yang J L ,Li Q X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1907 (in Chinese)[丁长庚、杨金龙、李群祥 2001 物理学报 **50** 1907]
- [5] Jung J ,Han Y K 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 064306
- [6] Yarovsky I ,Goldberg A 2005 *Mol. Simul.* **31** 475
- [7] Han Y K ,Jung J ,Kim K H 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 124319
- [8] Kawamura H ,Kumar V ,Sun Q ,Kawazoe Y 2001 *Phys. Rev. B* **65** 45406
- [9] Kiran B ,Jena P ,Li X ,Grubisic A ,Stokes S T ,Ganteför G F ,Bowen K H ,Burgert R ,Schnöckel H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 256802
- [10] Charkin O P ,Klimenko N M ,Charkin D O 2006 *Russ. J. Inorg. Chem.* **51** 281
- [11] Burkart S ,Blessing N ,Klipp B ,Müller J ,Ganteför G ,Seifert G 1999 *Chem. Phys. Lett.* **301** 546
- [12] Li S F ,Gong X G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 075404
- [13] Gong X G ,Kumar V 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 2078
- [14] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [15] Perdew J P ,Burke K ,Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [16] Mulliken R S 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 1841

Density functional theory study of hydrogen adsorption on C@Al₁₂ cluster^{*}

Lu Qi-Liang[†] Luo Qi-Quan Chen Li-Li

(School of Physics and Material Science ,Anhui University ,Hefei 230039 ,China)

(Received 20 May 2008 ; revised manuscript received 27 July 2008)

Abstract

Density functional theory has been employed to investigate the structure and stability of C@Al₁₂H_n (1 ≤ n ≤ 7) clusters. Hydrogenated C@Al₁₂ clusters exhibit pronounced stability for even numbers of H atoms. Large HOMO-LUMO gaps ,large binding energy and increased ionization potentials imply that these clusters should be physically and chemically stable. The analysis of the charge density of the HOMO plot illustrates that a pair of hydrogen atoms prefer to occupy opposing on-top sites for clusters with an even n number. Studies of deformation charge density plots demonstrate that the bonding characteristic between the H atoms and the C@Al₁₂ moiety is mainly covalent. The total magnetic moment is 1μ_B for C@Al₁₂H_n with an odd number for n.

Keywords : C@Al₁₂ cluster , hydrogen adsorption , structure and properties , density functional theory

PACC : 3640B , 3640C , 7115M

^{*} Project supported by the Financial Aid Project for College Young Teachers ' Scientific Research in Anhui Province (Grant No.2006jq1029zd) ,Anhui Key Laboratory of Information Materials and Devices (Anhui University) and the Natural Science Foundation of Anhui Province (Grant No.090414186).

[†] E-mail : qllufd@vip.sina.com