

Nb 原子链的结构稳定性和电子性质^{*}

沈汉鑫¹⁾²⁾ 蔡娜丽¹⁾ 文玉华¹⁾ 朱梓忠¹⁾

¹⁾ 厦门大学物理系, 厦门 361005) ²⁾ 福建省龙岩学院计算机系, 龙岩 364000)

(2005 年 3 月 4 日收到 2005 年 4 月 4 日收到修改稿)

使用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势法, 研究了 Nb 原子链的结构稳定性和电子结构性质. 计算表明, Nb 原子可以形成线性链, 平面之字形, 二聚化以及梯子形等一系列的一维链式结构. 结果也显示, 其中之字形结构最为稳定, 其他结构均为亚稳的. 通过第一性原理计算的电子结构和 Jahn-Teller 效应, 讨论了这些结构的相对稳定性以及各链式结构的电子能带、态密度和电荷密度等性质.

关键词: Nb 原子链, 结构稳定性, 电子结构, 从头计算

PACC: 7320D, 6146, 7115A, 7115H

1. 引 言

近年来, 对低维原子链各种基本性质的研究又受到了实验和理论的重视. 这主要是因为有两个研究小组几乎同时在实验室里成功地制备出了悬空在两电极之间的金原子链^[1,2]. 原子链连续存在时间超过 2min^[2], 长度至少为 4 个原子. 这一成果被认为是低维物理以及纳米科技发展的一个里程碑. 受这些实验成果的激励, 已经有许多实验和理论^[3-12]对各种不同金属原子链的性质进行了研究. Portal 等人^[3]通过对金原子链的第一性原理计算表明, 介于两个金电极间的有限长的金原子链和无限长的金链一样, 显现一种平面的之字形结构(键角 131°). Häkkinen 等^[4]对有限长 Au 链的研究发现二聚化结构也是稳定的. 后来 Portal 等^[5]较详细计算了 Au, Cu, Ca 和 K 的原子链, 都发现键角约 60°的之字形结构(等边三角形)最稳定, 只有 Au 有一个更大键角的之字形稳定结构($\alpha = 131^\circ$). Sen 等^[6]对 Al 原子链的研究发现, Al 还有一种稳定的介于之字形与简单线性结构之间的梯子形(两条简单线性原子线并列)结构, 且 Al 原子链和 Au 原子链的成键特性有较大不同. Au, Cu, Ca 和 K 的结果相似可以认为是由于它们的价电子都是 s 轨道的, 而 Al 的价电子态是 $3s^2 3p^1$, 包含了 s 和 p 电子. 最近, 基于密度泛函理论的从头计算和分子动力学模拟来研究金属原子链

性质的文献很多, 例如 Bahn 等^[7]用分子动力学和第一性原理方法计算了 Ni, Pd, Pt, Cu, Ag 和 Au 的原子链. Sim 等^[8]用第一性原理方法研究了 5 个 Na 原子的有限长原子链, 发现原子链的电导与原子的个数有关. Ribeiro 等^[9]用从头赝势法计算了 Au, Al, Ag, Pd, Rh 和 Ru 的原子链的结构稳定性. Wang 等^[10]应用 FLAW 方法计算了 Cu 的原子链. Lin 等^[11]应用 VASP 程序包对价电子态比较复杂的 Zr 原子链进行了计算. 这些研究表明, 大多数金属原子链的之字形结构最为稳定(相对于其他一维平面线性链结构而言), 原子链的结构稳定性与其价电子组态有关, 因而不同类金属原子链的成键特性都有较大的差异.

一维原子链体系是验证三维系统各现成的完备理论的试验平台, 是理解真实纳米线的原子结构、力学和电学性质的重要基础. 对一维金属原子链的研究对纳米器件的制造以及量子计算与量子通信都有深远的意义, 也有助于理解从纳米线拉伸至原子链的详细过程. 为了进一步揭示不同价电子态对一维结构稳定性和电子结构性质的影响, 我们选择了有更复杂价电子轨道的过渡金属 Nb 进行计算, 研究 Nb 原子一维结构的几何和电子性质, 特别是从电子态的角度讨论其结构稳定性. 正如 De Maria 等^[12]所指出的, Peierls 畸变(即固体中的 Jahn-Teller 效应)对这种单原子链的体系是非常重要的, 本文将讨论 Peierls 畸变和各稳定结构的关系. 我们还将详细地讨论 Nb 各种相对稳定结构的电子能带、态密度和

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10374076)、福建省自然科学基金(批准号: E0320001)及福建省教育厅科技项目(批准号: JA02262)资助的课题.

电荷密度等性质.

2. 理论与方法

本文的计算基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势法,使用了 VASP^[13,14] 程序包 (Vienna ab initio simulation package). 我们所计算的 Nb 原子的一维结构包括:线性链 (Linear) 结构 (L 结构), 平面之字形结构 (Z 结构, 有小角度 Z1 和大角度 Z2 两种结构), 平面等边三角形结构 (即之字形结构的一个特例), 二聚化 (Dimer) 结构 (D 结构) 和梯子形 (Ladder) 结构 (S 结构), 如图 1 所示. 超原胞的选取时, 为了使原子链之间的相互作用尽量小, 我们取原子链之间的距离为 1.5nm. 取 z 轴为沿原子链的方向, x 轴在之字形结构的平面内, y 轴则垂直于之字形结构

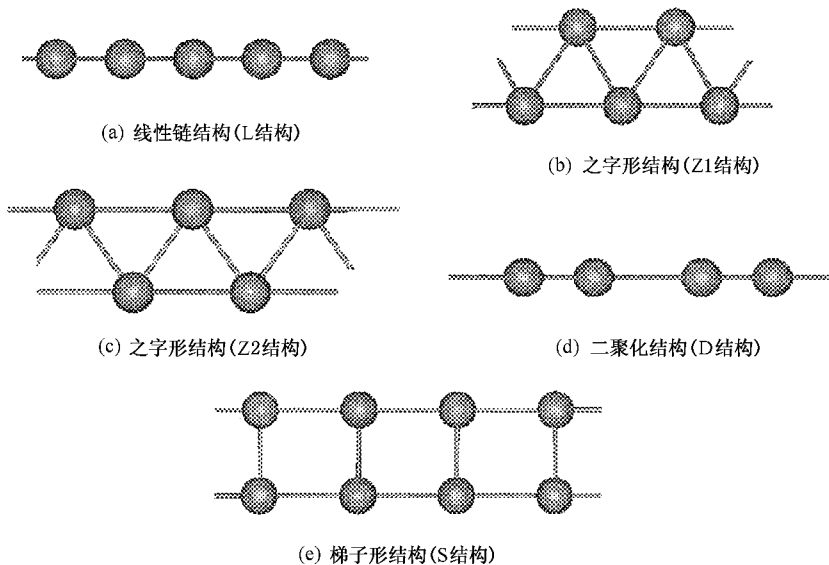


图 1 一维 Nb 原子链的结构图

3. 结果与讨论

我们首先计算了 Nb 的体材料的性质. 体铌的结构是体心立方, 计算时我们使用了 $16 \times 16 \times 16$ 的 k 网格点, 得到的晶格常数为 0.331nm, 实验值为 0.330nm^[18]; 结合能为 7.52eV/atom, 实验值为 7.57eV/atom^[18]. 可见本理论计算与实验符合很好 (计算使用了 GGA 近似, 如上节所述).

对于 Nb 一维原子链的计算, 经结构优化后的各个结构参数以及结合能的结果列于表 1 和图 2 中. 结构参数 s, d, α, h 的说明可参见图 2, 所计算

的平面. 系统的波函数通过平面波来展开, 展开平面波的数量由平面波的动能切断 E_{cut} 确定, 通过计算系统总能的变化小于 0.01eV 时的 E_{cut} 作为最佳值, 由此我们得到的平面波切断为 $|k + G| \leq 350\text{eV}$. 布里渊区的积分采用了 Monkhorst-Pack 特殊 k 网格点方法^[15]. k 网格点数目也得到了优化, 保证体系的总能量误差小于 0.01eV. 本文的计算选取了 $1 \times 1 \times 40$ 的 k 网格点. 电子占据数 f_{nk} 的处理采用了 Blöch 修正的四面体方法^[16]. 在各结构的计算中, 原子位置都得到了弛豫, 收敛判据是原胞内所有原子的 Hellmann-Feynman 力均小于 0.1eV/nm. 因此所得到的结构均是可以形成的稳定或亚稳定的结构. 整个计算是采用密度泛函理论下的广义梯度近似 (GGA)^[17] 进行的.

的这些结构的几何图形和相应的结构参数也在图 2 中标出. 图 2 结果显示, 在所计算的这些一维链式结构中, 平面之字形的结构具有最大的结合能 (单位原子) 即是最稳定的结构, 而完全的一维单链结构的结合能最小, 是最不稳定的结构; 二聚化和梯子形结构都比一维单链结构的结合能大, 而且梯子形结构比二聚化结构有更大的结合能. 图 2 也表明, 之字形结构有两个结合能相差很小 (0.02eV/atom) 的极小点, 即可以有两种稳定的之字形原子链存在. 其中最稳定的结构出现在 $s = 0.142\text{nm}$, 键长 $d = 0.245\text{nm}$, 键角 $\alpha = 70.1^\circ$ 处, 结合能为 $E_c = 4.24\text{eV/atom}$, 标识为 Z2 结构; 另一个结合能略小的能量极小点出现在

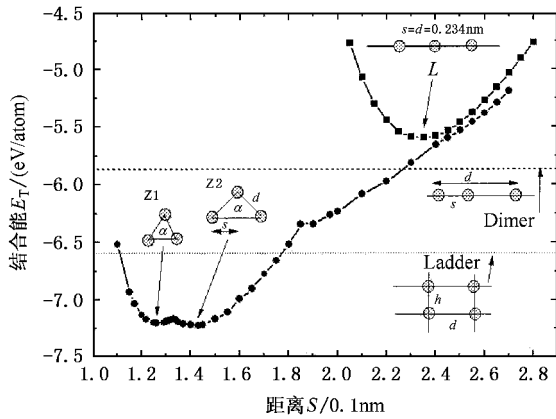


图2 各种一维 Nb 原子链的结合能

$s = 0.127\text{nm}$, 键长 $d = 0.262\text{nm}$, 键角 $\alpha = 57.9^\circ$ 处, 结合能为 $E_c = 4.22\text{ eV/atom}$, 用 Z1 来标识. Z1 结构与等边三角形结构(用 T 标识, 键角 $\alpha = 60^\circ$) 非常接近, Z1 结构的键长比 T 结构的键长 $d = 0.223\text{nm}$ 稍长, 结合能也比 T 结构的结合能 $E_c = 4.20\text{ eV/atom}$ 略大, 约大了 0.02 eV/atom . 线性原子链 L 结构(键角 $\alpha = 180^\circ$) 的结合能为 $E_c = 2.62\text{ eV/atom}$, 键长为 0.234nm , 其结合能值比最稳定的 Z2 结构小了 1.62 eV/atom . 二聚化型结构在以往许多元素的一维结构模拟计算中没有出现, 我们计算发现, Nb 原子链可以形成稳定的二聚化型结构, 二聚化型结构的结合能为 $E_c = 2.89\text{ eV/atom}$, 比线性原子链大了 0.27 eV/atom . 二聚化型结构的键长为 0.209nm , 比线性原子链的短了 0.025nm . 此外, 两条线性原子链可以形成一个梯子形的链式结构, 各原子具有三个最近邻原子, 该结构的结合能达到 $E_c = 3.62\text{ eV/atom}$, 介于最稳定的之字形结构和二聚化结构之间, 键长为 $d = 0.267\text{nm}$, 两条线性原子链之间的距离 $h = 0.234\text{nm}$, 与单原子链的两原子间距相近, 这与 Zr 原子链的结果^[11]相似. 还注意到, 两原子链间的距离比链内的原子间距小了 0.033nm .

表1 优化后的各种一维 Nb 原子链的结构常数和结合能

结构	s/nm	d/nm	$\alpha(^{\circ})$	$E_c/\text{eV/atom}$
L (Linear)	0.234	0.234	180.0	2.62
Z1 (Zigzag)	0.127	0.262	57.9	4.22
Z2 (Zigzag)	0.142	0.245	70.6	4.24
D (Dimer)	0.209	0.497	180.0	2.89
S (Ladder)	$h = 0.234$	0.267	180.9	3.62
T (Triangle)	0.129	0.223	60.0	4.20
Nb 体结构		0.287 (键长)		7.52

以上结果显示, Nb 原子的配位数越大, 其结合能也越大(金属材料多数都是密堆积的结构). Nb 体结构(Bulk)时的配位数最大, 其结合能达到 7.52 eV/atom . 从表 1 中的原子间最近邻距离来看, 所有一维结构的原子键长都小于体材料时的键长, 显示在一维情况下原子间的成键比体材料时更强. 这与 Al 原子链的情况^[6]是完全一致的. 也可以从结合能的角度来看, 考虑到体材料的 Nb 原子的配位数为 8, 单位配位数的结合能只有 0.94 eV , 而线性单链 L 结构的配位数为 2, 其单位配位数的结合能有 1.31 eV ; 对于配位数为 4 的 T 结构, 其单位配位数的结合能也有 1.05 eV . 这也说明一维情况下原子间的键要强于体材料(体材料的结合能大只是由于其配位数大). 在所有结构中, 等边三角形的 T 结构具有最短的原子间距, 但它的结合能小于 Z2 和 Z1 结构, 其原因就是 Jahn-Teller 效应. 由于 T 结构有较高的对称性, 该体系可以通过畸变(α 沿着大于和小于 60° 的方向畸变, 而到达 Z2 和 Z1 结构)来消除高对称性所带来的能级简并, 从而达到稳定化的效果. 下面对电子结构的计算结果可以看到, T 结构的能带在费米能级附近有部分填充的带(金属性), 而部分填充的能带就具有简并性或近似简并性. 可以说, 最稳定的之字形 Z2 结构和相对亚稳的 Z1 结构都是等边三角形 T 结构的畸变, 这种两个之字形结构靠近出现在等边三角形结构的两边(α 沿着大于和小于 60° 的方向畸变)的情况在已经计算过的许多原子链中没有发现过. 同样, 可以说二聚化型结构是线性原子链的结构畸变, 是 Jahn-Teller 效应导致的系统对称性的降低.

图 3 是我们所计算的几种结构的能带图. 为了便于同其他结构的能带比较, 其中线性链 L 结构的能带图已经折叠了. 铌原子的价电子态是 $4d^4 5s^1$, 含有 s 和 d 电子, 因此其能带结构比金(可以认为只有 s 电子)和钨(有 s 和 p 电子)的原子链^[6,9]的能带更加复杂. 从费米能级附近来看, 对于 T 和 Z 结构的原子链, 有相对较多的能带(4 个带)穿过费米能级, 而在二聚化结构中, 只有两个较平缓的能带穿过费米能级. 由于之字形的 Z1 结构(57.9°)与等边三角形的 T 结构(60°)相差很小, 所以能带图也基本一致. 相对于线性链 L 结构来说, 所计算的所有其他结构的能带都变窄了, 这种变化的原因是在 Z 和 T 等结构中, 原子的“成键”使得价电子的运动受到更强的约束, 从而表现出能带变窄. 从整体上看, Nb 一维原子链各种结构的能带图特征与其他含 d 电子的过渡

金属一维链(如 Ru, Rh, Pd 链)的能带结构特征是 完全一致的^[9].

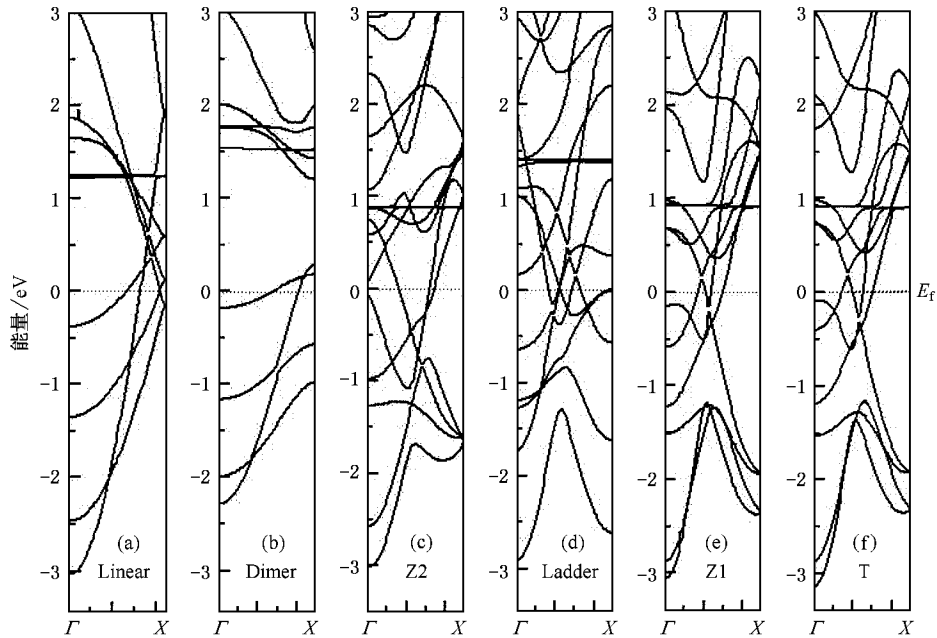


图 3 各结构的能带图

高线图.从图可见,这些一维结构的电荷密度图与其体结构时的金属性电荷密度分布相似,而且所计算的这些一维结构的成键都没有明显的方向性,只是在梯子形结构中电荷密度等高线略为偏离了球形对称.这些结果与 Al 的一维原子链的结果有相对大的差别^[6],体结构的 Al 呈金属键分布,而一维情况下 Al 原子间有明显的共价键特征(原子—原子之间有明显的电荷聚集),电荷分布明显偏离球形分布.

4. 结 论

综上所述,我们使用基于密度泛函理论的平面波赝势法的 VASP 程序包,对 Nb 原子组成的六种不同的一维结构体系的几何结构和电子态性质进行了计算.计算结果表明,这些一维结构中之字形结构最为稳定,与其他金属原子链的现有理论计算结果相类似.Nb 原子也可以形成线性链,二聚化链以及梯子形等其他链式结构,它们是亚稳的.通过第一原理计算的电子结构和 Jahn-Teller 效应,讨论了这些结构的相对稳定性以及各链式结构的电子能带,态密度和电荷密度等性质.

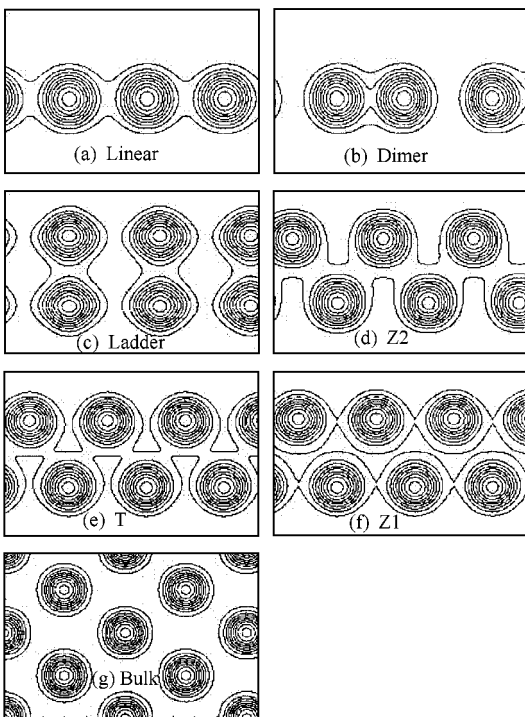


图 4 各结构的电荷密度等高线图

图 4 是 Nb 原子链的线性结构、之字形结构、梯子形结构、二聚化结构以及体材料时的电荷密度等



- [1] Ohnishi H , Kondo Y and Takayanagi K 1998 *Nature* **395** 780
- [2] Yanson A I , Bollinger G H , van den Brom H E *et al* 1998 *Nature* **395** 783
- [3] Portal D S , Atracho E , Junquera J *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 3884
- [4] Häkkinen H , Barnett R N , Landman U *et al* 1999 *J. Phys. Chem* **103** 8814
- [5] Portal D S , Atracho E , Junquera J *et al* 2001 *Surf. Sci.* **482** 1261
- [6] Sen P , Ciraci S , Buldum A *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 195420
- [7] Bahn S R and Jacobsen K W 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 266101
- [8] Sim H S , Lee H W and Chang K J 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 096803
- [9] Ribeiro F J and Cohen M L 2003 *Phys. Rev. B* **68** 35423
- [10] Wang G C and Yuan J M 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 4 (in Chinese)
[王贵春、袁建民 2003 物理学报 **52** 4]
- [11] Lin Y S , Li A Y and Zhu Z Z 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1791
- [12] De Maria L , Springborg M , 2000 *Chem. Phys. Lett.* **323** 293
- [13] Kresse G and Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [14] Kresse G and Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [15] Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [16] Blöchl P E , Jepsen O and Andersen O K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16223
- [17] Perdew J and Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [18] Straumanis M E , Zyszczyński S 1970 *J. Appl. Crystallogr.* **3** 1

Structural stability and electronic structures of Nb atomic chains^{*}

Shen Han-Xin^{1,2)} Cai Na-Li¹⁾ Wen Yu-Hua¹⁾ Zhu Zi-Zhong¹⁾

¹⁾(Department of Physics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

²⁾(Department of Computer Science , Longyan College of Fujian , Longyan 364000 , China)

(Received 4 March 2005 ; revised manuscript received 4 April 2005)

Abstract

The structural stabilities and electronic structures of Nb atomic chains are studied by employing first-principles plane wave pseudopotential method based on the density functional theory. The calculations show that niobium can form planar chains in linear-, zigzag-, dimer- and ladder-form one-dimensional structures. The most stable one among the studied structures are the zigzag-form linear chain, and all the other structures are metastable. The relative structural stability, the electronic energy bands, the density of states and the charge densities are discussed based on the *ab initio* calculations and the Jahn-Teller effects.

Keywords : Nb atomic chains , structural stability , electronic structures , *ab initio* calculations

PACC : 7320D , 6146 , 7115A , 7115H

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10374076), the Natural Science Foundation of Fujian Province (Grant No. E0320001) and the Education Council of Fujian Province of China (Grant No. JA02262).