

团簇的第一原理分子动力学计算研究:价键优选法*

袁 1)2) 何春龙1)2) 王晓路1) 刘海涛2) 李家明1)2)†

1) 上海交通大学物理系, 上海 200230)

2) 清华大学物理系原子分子纳米科学研究中心, 北京 100084)

(2004 年 5 月 19 日收到, 2004 年 6 月 25 日收到修改稿)

根据团簇价键结构的特点, 结合第一原理分子动力学模拟, 提出价键优选法, 可以在有限的计算量之下, 得到其可计算的最大团簇体系 X_m 的性质, 以及所有团簇 $X_i (i < m)$ 的性质(例如其稳定几何构型、电子结构等), 从而可以阐明团簇从小到大的几何构型演化规律. 以第二周期元素为例, 阐明价键优选法. 十分有趣的是, 甚至根据三原子团簇的性质, 就已经能够看出相应元素的宏观性质(如熔点、沸点)随原子序的变化规律.

关键词: 价键优选法, 团簇, 第一原理分子动力学, Jahn-Teller 效应, Renner-Teller 效应

PACC: 3640, 3120A

1. 引 言

团簇是由几个甚至万个以上原子或分子而组成相对稳定的聚集体. 作为连接孤立原子分子和凝聚态物质之间的桥梁, 团簇的微观结构和奇特性得到人们广泛的理论和实验研究^[1-3]. 研究团簇的稳定构型和电子结构随其尺寸(原子数目)增大而变化的规律是团簇物理研究的一个重要课题. 尤其对于团簇尺寸逐渐增大超过某个临界尺寸时, 其性质基本上与凝聚态体系相同. 临界尺寸的决定要求一种合适的理论方法, 既适用于小团簇, 也能够研究较大团簇. 这对于深入理解物质结构、探索物质由微观向宏观的过渡演化具有重要意义. 目前, 研究团簇的有效理论工具是第一原理分子动力学计算. 根据第一原理分子动力学, 团簇的电子结构和电子总能的计算采用密度泛函方法, 通过 Hellmann-Feynman 定理对电子总能微分就可以求出每个原子核感受到的力. 原子核在该力作用下按照经典力学运动, 可以找到作用力为零的稳定构型. 但是这个稳定构型一般是局域稳定的, 它依赖于团簇体系的初始坐标. 理论上要得到一个团簇的全局最稳定的构型(即基态构型), 就必须遍历所有可能的初始坐标. 然而仅从几

何角度来考虑, 团簇初始坐标的个数会以指数速率随体系尺寸增长. 由此带来的巨大计算量是目前任何计算机都难以承受的. 寻找较大团簇的基态构型是一个具有挑战性的问题.

本文提出“价键优选法”来决定团簇基态构型. 具体的说, 从 n 原子团簇 X_n 的各种稳定构型出发, 根据 X_n 的前线轨道(或广义前线轨道)与外加 X 原子价轨道的相互作用情况, 可以有效地构造出“ $X_n + X$ 体系”较少的各种初始坐标, 然后使用第一原理分子动力学进行优化, 而得到键轨道形成的各种稳定几何构型. 与指数速率增长的初始坐标个数(即不采用“价键优选法”)相比, 可以大大减少计算量. 对于不同初始坐标, 经第一原理分子动力学计算后, 所得到的稳定构型还可能是相同的, 最后所得稳定构型的总数一般会进一步减少, 因此更有利于团簇基态和部分较低激发态的判定. 该方法可以在有限计算量之下, 得到其可计算的最大团簇体系 X_m 的性质, 以及所有团簇 $X_i (i < m)$ 的性质(例如其稳定几何构型、电子结构等). 根据计算所得团簇性质, 可以阐明团簇从小到大的几何构型演化规律. 本文以第二周期元素团簇为例, 阐明如何使用价键优选法得到原子团簇稳定构型; 具体的说, 从一个原子出发, 加一个原子可以得到双原子分子(团簇)键轨道

* 国家自然科学基金(批准号: 10314010), 国家重点基础研究发展规划项目(批准号: 2001CB610508)和国家高科技 ICF 项目资助的课题.

† E-mail: jnli@tsinghua.edu.cn, 电话: 62788597.

形成的所有稳定构型,然后在所有双原子团簇稳定构型的基础上,再加一个原子,根据类“数学归纳法”,就可以得到键轨道形成的所有三原子团簇稳定构型.原则上使用该方法可以计算到更大团簇体系,但展示到如何得到所有三原子团簇的稳定构型已经足以阐明该方法.再补充说明一点,对于较大团簇,兴趣在于获得基态和较低激发态团簇的构型和性质,而能量较低的 X_{n+1} 团簇一般可以由基态或较低激发态的 X_n 团簇和一个 X 原子相结合而得到.因此对基态或较低激发态的特大团簇体系,实际上没有必要计算出键轨道形成的所有特大团簇稳定构型.应用价键优选法还可以推广到任意两个团簇体系结合形成更大团簇的情况.对于三原子团簇,我们系统地研究所有可能的稳定构型,分析了 Jahn-Teller 效应和 Renner-Teller 效应对团簇几何构型的影响;阐明其电子结构、结合能等随原子序的变化关系.十分有趣的是,甚至根据三原子团簇的性质,就已经能够看出相应元素的宏观性质(如熔点、沸点)随原子序的变化规律.

2. 理论方法与计算结果

本文使用第一原理分子动力学方法(程序是 Gaussian03^[41]),对第二周期元素团簇体系的构型、稳定性和相应的电子结构进行了系统研究.在第一原理分子动力学中,考虑 Born-Oppenheimer 近似,把核和电子的运动分开来处理:电子的总能量是核构型的函数,而原子核则在电子形成的势能面中运动.在团簇原子核坐标固定的情况下,可以用密度泛函^[5]的方法来计算相应的电子结构和总能量.密度泛函理论是一套计算多电子体系基态的精确形式理论.在外场 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ (如原子核的 Coulomb 场)中多电子体系的总能量 E_{tot} 是电荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 的泛函,

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= E_{\text{tot}}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1) \end{aligned}$$

其中第一项是无相互作用电子体系的动能,第二项是电子与外场的相互作用,第三项是 Hartree 作用项,最后一项是电子的交换关联作用能项.该能量泛函对电荷密度分布变分求极小而决定体系的电子基态总能量,对应的电荷密度就是体系的基态电荷密度.在实际计算中,Kohn 和 Sham 将密度泛函理论作了

单电子近似^[6].根据能量泛函对电荷密度求极小可以得到一组 Kohn-Sham 方程,即

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right. \\ \left. + \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2) \end{aligned}$$

通过求解 Kohn-Sham 方程,可以得到一组单电子分子轨道波函数 $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ 以及相应的 Kohn-Sham 本征值 ϵ_i .能量泛函中的交换关联能项 $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ 无法显式表达,只能作近似处理,常见的有局域密度近似(LDA)^[7,8]和广义梯度近似(GGA)^[9-11]等.如果采用不同的泛函,得到团簇的稳定构型和能量会略有不同,相应的电子能级的次序也可能有差别.本文使用的密度泛函方法是 B3LYP^[11,12],基组为 6-311 + αd .例如对于 C_2 分子,分子键轨道(只考虑原子价电子即 2s 和 2p 电子形成的轨道)排布是 $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (1\pi_u)^2 (2\sigma_g)^2 (1\pi_g)^2 (2\sigma_u)^0$,其中 $1\sigma_g$ 和 $1\sigma_u$ 分别是由 2s 电子为主形成的成键和反键轨道, $1\pi_u$ 和 $2\sigma_g$ 是由 2p 电子为主形成的成键轨道,而 $1\pi_g$ 和 $2\sigma_u$ 是由 2p 电子为主形成的反键轨道.成键轨道的占据可以降低分子或团簇体系的能量,反键轨道的占据则使体系能量升高.对于 C_2 分子,2s 电子为主形成的成键和反键轨道都填满了电子,对体系能量的贡献基本抵消,而 2p 电子为主形成的轨道中只有成键轨道 $1\pi_u$ 填了 4 个电子,因此体系的能量低,结合能较大.需要注意的是键轨道中还可有非键轨道,而非键轨道对体系能量的贡献不大,在 C_2 分子的例子中并未出现明显的非键轨道.电子在分子轨道上按照能量从低向高的次序填充,因此这里最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)是 $1\pi_u$,最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)是 $2\sigma_g$.

在团簇原子核坐标固定的情况下,应用密度泛函计算出体系的电子结构和总能量.再利用 Hellmann-Feynman 定理对电子总能量微分就可以求出每个原子核感受到的力.原子核在该力作用下按照经典力学方程进行运动,从而可以进行结构优化、动力学模拟等计算.结构优化是第一原理分子动力学计算的一个重要应用.主要目的是寻找团簇的稳态构型,可采用最速下降法^[13]、共轭梯度法(CG)^[14]等算法来得到作用力为零的构型.由于这些算法一般是局域优化算法,因此得到的是局域极小值点.一般对应于电子势能面上的一个极小值点,可能是某个

亚稳结构或鞍点结构,并不能保证得到全局最小值点(即基态构型)。动力学模拟则一般采用 Car-Parrinello 方法^[15],从体系的拉格朗日量出发,同时处理电子波函数和原子核坐标的演化。由于系统具有一定的动能,可以越过某些势垒,因此这种方法可以扩大局域优化的范围,得到更多的稳定构型,但仍然无法保证得到全局最小值点。因此,有效的全局优化算法的探索是必要的,这方面已经有一些尝试,例如遗传算法^[16]、模拟退火^[17,18]等。但寻找多维势能面上的全局最小值点仍然是一个有挑战性的问题。

本文提出“价键优选法”来决定团簇基态,即全局最稳定的构型;并以第二周期的元素为例,阐明价键优选法的优点;具体的说,根据 n 原子团簇 X_n 的各种稳定构型及其价键结构的特点,有效地构造出 X_{n+1} 团簇体系的各种可能的初始几何坐标,可以大范围减少初始坐标的个数。然后用第一原理分子动力学确定其所有的稳定构型,从而决定其基态构型。根据前线轨道理论^[19],分子或团簇在相互作用的过程中起主导作用的是它们的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO),这些轨道之间有较强的相互作用,能够形成更加稳定的分子轨道。因此可以根据 X_n 的 HOMO(或 LUMO)与外加 X 原子价轨道波函数的重叠情况来构造 X_{n+1} 团簇初始坐标。对于较小的体系,由于分子轨道的能级间距比较大,因此只需要考虑 HOMO 和 LUMO;但对于大的团簇体系,能级变得十分密集,类似的分析需要将前线轨道的概念推广,应当把 HOMO 和 LUMO 能量附近的能级都考虑在内(即广义前线轨道)。轨道之间的相互作用的强度可以通过波函数的重叠来判断。仅由 s 电子成键的体系情况较为特殊,例如碱金属团簇等,由于其原子价电子的波函数相位均相同,因此也可以通过价电子电荷密度分布来分析^[20]。如果原子价轨道包含 p, d 等轨道,就必须考虑波函数的相位。例如从 C_2 基态构型加一个 C 原子形成 C_3 时,如图 1 所示,由于 C 原子价轨道是 $2p$,为了使波函数重叠最大,可以从两个方向上去构造初始坐标,即加入的 C 原子位于 C_2 分子所在直线上(图 1(a)),(b))或者位于 C_2 分子 C—C 键的中垂线上(图 1(c))。用第一原理分子动力学优化这两种初始坐标,可以得到单重态直线形和三重态正三角形两种稳定的 C_3 团簇的构型,结合能分别是 13.74eV 和 12.90eV,因此直线形 C_3 团簇是基态。在优化过程中还会得到一个受力为零的单重态等腰三角形的构

型,但是通过频率分析可知它存在虚频,对应于势能面上的一个一阶鞍点。

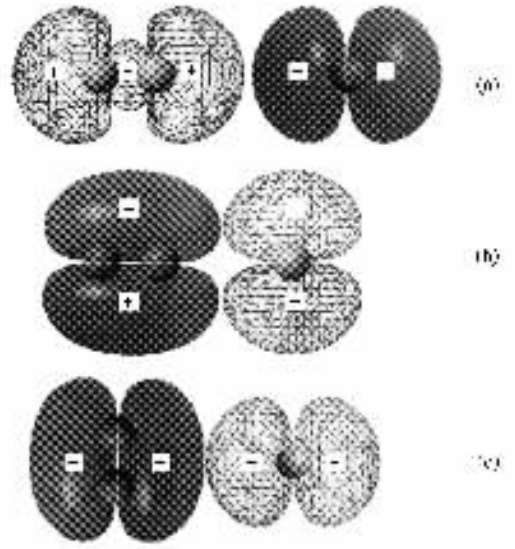


图 1 价键优选法示意, $C_2 + C$ 形成 C_3 。(a) C_2 的 LUMO 与 C 的 HOMO (b) C_2 的 HOMO 与 C 的 LUMO (c) C_2 的 HOMO 与 C 的 LUMO(网格为未占据的轨道,即 LUMO)

根据价键优选法,即具体考虑团簇 X_n 各种稳定构型的广义前线轨道与原子价轨道的不同排列组合,可以决定最少的初始坐标;应用第一原理分子动力学计算,可得到各种由键轨道形成的团簇稳定构型,考虑体系不同的自旋多重度,并结合 Jahn-Teller 定理^[21]或 Renner-Teller 定理^[22,23]对团簇体系稳定性的判断(在下节详细讨论),就可以得到所有由键轨道形成的团簇稳定构型。注意该键轨道形成的团簇稳定构型不包括该团簇的高激发态结构(对应着分子里德堡能态结构)这些高激发态团簇的构型则应为相应团簇离子的几何构型(如同分子里德堡态的几何结构与该分子离子相同)。对于大的团簇体系,利用价键优选法可以大幅度减少初始坐标的数目。不同初始坐标经第一原理分子动力学计算后,所得到的稳定构型还可能是相同的,稳定构型的数目一般会进一步减少。另一方面,能量较低的 X_{n+1} 团簇一般可以由基态或较低激发态的 X_n 团簇和一个 X 原子相结合得到^[20],从中就可以找到基态构型。因此使用价键优选法非常有利于团簇基态和部分较低激发态的判定。这里再强调一点,使用价键优选法在一定计算量条件下获得其可计算的最大团簇 X_m 的物理、化学性质时,还可以得到所有团簇 $X_i (i < m)$ 的所有稳态构型以及相应的电子结构、振动频率等

信息,进一步可以阐明团簇从小到大的几何构型演化规律.再补充说明一点,应用价键优选法还可以推广到任意两个团簇结合形成更大团簇的情况.

双原子分子的构型只可能是直线,使用第一原理分子动力学优化就可以得到基态.表 1 给出了第二周期元素双原子分子的计算结果和实验值的对

比.键长的计算结果与实验值符合在 2% 以内,结合能与实验值符合良好,足以判断团簇结合能的大小.由原子的 2p 价电子为主形成的 σ_g 轨道和 π_u 轨道的次序与光电子能谱实验相符.通过这些对比,本文计算方案对第二周期元素的团簇优化应有足够的精度.

表 1 第二周期双原子分子的计算结果及其与实验值的对比

体系	组态	电子结构		键长/nm		结合能/eV	
		2s	2p	计算值	实验值 ^[24,25]	计算值	实验值 ^[24,25]
Li ₂	¹ Σ _g	σ _g ² σ _u	π _u σ _g π _g σ _u]	0.2706	0.26729	0.90	1.046
Be ₂	¹ Σ _g	σ _g ² σ _u ²	[σ _g π _u π _g σ _u]	0.2491	0.245	0.18	0.098
B ₂	³ Σ _g	σ _g ² σ _u ²	π _u ⁴ [σ _g π _g σ _u]	0.1616	0.159	2.58	3.02
C ₂	¹ Σ _g	σ _g ² σ _u ²	π _u ⁴ [σ _g π _g σ _u]	0.1252	0.12425	5.09	6.21
N ₂	¹ Σ _g	σ _g ² σ _u ²	π _u ⁴ σ _g ² [π _g σ _u]	0.1096	0.10977	9.74	9.7594
O ₂	³ Σ _g	σ _g ² σ _u ²	σ _g ² π _u ⁴ π _g ² [σ _u]	0.1206	0.12075	5.18	5.1156
F ₂	¹ Σ _g	σ _g ² σ _u ²	σ _g ² π _u ⁴ π _g ⁴ [σ _u]	0.1409	0.14119	1.38	1.602

采用价键优选法,从双原子分子出发,可以构造出三原子团簇的各种可能的初始坐标,再使用第一原理分子动力学优化,并考虑自旋的影响,就可以得到所有稳定构型,并判断出基态构型.例如上述 C 体系,可以构造出 C₃ 的两种初始坐标(直线形和三角形),如图 1 所示.对于直线形初始坐标,用第一原理分子动力学优化后可以得到单重态直线形稳定构型;对于三角形初始坐标,单重态在 D_{3h} 对称性下是不稳定的,由于 Jahn-Teller 效应而畸变为 C_{2v} 对称性,优化后得到对应于一阶鞍点的等腰三角形构型;而三重态在 D_{3h} 对称性下是稳定的,不存在 Jahn-Teller 效应.通过能量高低确定直线形 C₃ 团簇是基态.表 2 列出第二周期三原子团簇的各种稳定构型和相应的结合能.关于各种稳定构型的几何参数和电子结构将在讨论中做进一步阐述.

表 2 第二周期元素三原子团簇^(a)

体系	直线形	等腰三角形	等边三角形
Li ₃	激发态 ² (1.25)	基态 ² (1.43)	激发态 ⁴ (0.25)
Be ₃	激发态 ¹ (0.73)	激发态 ³ (0.88)	基态 ¹ (1.38)
B ₃	激发态 ² (5.65)	激发态 ⁴ (7.13)	基态 ² (8.45)
C ₃	基态 ¹ (13.74)	一阶鞍点 ¹ (12.43)	激发态 ³ (12.90)
N ₃	基态 ² (10.43)	激发态 ² (8.77)	Jahn-Teller 不稳定
O ₃	一阶鞍点 ³ (3.47)	基态 ¹ (5.74)	激发态 ¹ (4.33)
		激发态 ³ (4.80)	
F ₃	一阶鞍点 ² (0.13)	激发态 ⁴ (0.14)	基态 ⁴ (0.64)

^{a)}括号中的数字是结合能(eV),括号前上标数字表示自旋多重度.

3. 讨论与结论

采用价键优选法,从第二周期元素的双原子分子的稳定构型出发,根据双原子分子的前线轨道与第三个原子价轨道的相互作用情况,决定出三原子团簇体系最少的各种初始坐标.然后使用第一原理分子动力学优化,并考虑自旋的影响,就可以得到所有稳定构型,如表 2 所示.下面将对各种稳定团簇的电子结构进行分析,如表 3 A 5 所示.仔细分析团簇电子结构随其几何构型的变化,有利于理解 Jahn-Teller 效应和 Renner-Teller 效应的物理本质;有利于理解成键、反键和非键分子轨道(即键轨道)对于团簇结合的作用;有利于理解键轨道能级次序和团簇几何构型之间的关系.

首先考虑正三角形团簇,表 3 列出 Be₃, B₃ 和 F₃ 的基态,其电子态分别是(价电子组态 a₁'² e'⁴)¹ A₁' , (a₁'² e'⁴ a₂'² a₁'¹)² A₁' 和 (a₁'² e'⁴ a₁'² a₂'² e'⁴ e'⁴ a₂'¹ e'²)⁴ A₂' ; Li₃, C₃ 和 O₃ 只有激发态,其电子态分别是(a₁'¹ e'²)⁴ A₁' (a₁'² e'⁴ a₂'² a₁'² e'²)³ A₁' 和 (a₁'² e'⁴ a₁'² a₂'² e'⁴ e'⁴)¹ A₁' . 对于正三角形 Li₃ 团簇,由 2s 原子价电子为主形成的分子键轨道是 a₁' 和 e' ;双重态 HOMOs(e') 只填充了一个电子,总电子态为简并的(a₁'² e'¹)¹ E'. 因此体系会发生 Jahn-Teller 畸变. Jahn-Teller 效应是判断团簇的构型是否稳定的重要判据,即在非线性分子中,如果电子态为简并,且对应不可约表示的直积包含

表 3 第二周期元素三原子正三角形团簇的计算结果

体系	备注	电子态	电子结构(方括弧内是空轨道)		键长/nm	结合能/eV	(虚频/最低频) cm^{-1}
			2s	2p			
Li ₃	J-T 不稳定	² E'	$a_1'^2 e'^1$	$[a_2'' a_1' e' e'' e' a_2']$	—	—	—
	激发态	⁴ A ₁	$a_1'^1 e'^2$	$[a_2'' a_1' e' e'' e' a_2']$	0.3904	0.25	$e'(181.05)$
Be ₃	基态	¹ A ₁	$a_1'^2 e'^4$	$[a_2'' a_1' e' e'' e' a_2']$	0.2162	1.38	$e'(432.25)$
B ₃	基态	² A ₁	$a_1'^2 e'^4$	$a_2'' a_1'^1 [e' e'' e' a_2']$	0.1548	8.45	$e'(933.86)$
C ₃	激发态	³ A ₁	$a_1'^2 e'^4$	$a_2'' a_1'^2 e'^2 [e' e'' e' a_2']$	0.1370	12.90	$e'(1157.03)$
N ₃	J-T 不稳定	² E''	$a_1'^2 e'^4$	$a_2'' a_1'^2 e'^4 e''^1 [a_2' e']$	—	—	—
O ₃	激发态	¹ A ₁	$a_1'^2 e'^4$	$a_1'^2 a_2''^2 e'^4 e''^4 [a_2' e']$	0.1430	4.33	$e'(854.19)$
F ₃	基态	⁴ A ₂	$a_1'^2 e'^4$	$a_1'^2 a_2''^2 e'^4 e''^4 a_2'^1 e'^2$	0.1897	0.64	$e'(369.30)$

表 4 第二周期元素三原子等腰三角形团簇的计算结果

体系	备注	电子态	电子结构(方括弧内是空轨道)		腰长/nm	顶角($^\circ$)	结合能/eV (虚频/最低频) cm^{-1}
			2s	2p			
Li ₃	基态	² B ₂	$a_1^2 b_2^1 [a_1]$	$b_1 a_1 b_2 a_1 a_2 b_2 a_1 b_1 b_2 []$	0.2757	73.5	1.43 $a_1(162.02)$
Be ₃	激发态	³ B ₁	$a_1^2 b_2^1 a_1^1$	$b_1 [a_1 b_2 a_1 a_1 b_2 a_2 b_1 b_2]$	0.1963	68.7	0.88 $b_2(238.51)$
B ₃	激发态	⁴ A ₂	$a_1^2 b_2^2 a_1^2$	$b_1^1 a_1^1 b_2^1 [a_1 a_2 b_1 b_2 a_1 b_2]$	0.1576	74.0	7.13 $a_1(415.18)$
C ₃	一阶鞍点	¹ A ₁	$a_1^2 a_1^2 b_2^2$	$b_1^2 a_1^2 a_1^2 [b_2 b_1 a_2 a_1 b_2 b_2]$	0.1472	50.7	12.43 $b_2(1007.4i)$
N ₃	激发态	² B ₁	$a_1^2 a_1^2 b_2^2$	$b_1^2 a_1^2 a_1^2 b_2^2 b_1 [a_2 a_1 b_2 b_2]$	0.1453	49.7	8.77 $b_2(377.23)$
O ₃	基态	¹ A ₁	$a_1^2 b_2^2 a_1^2$	$b_1^2 b_2^2 a_1^2 a_2^2 b_2^2 [b_1 a_1 b_2]$	0.1256	118.5	5.74 $a_1(746.31)$
	激发态	³ B ₁	$a_1^2 b_2^2 a_1^2$	$b_2^2 b_1^2 a_1^2 a_2^2 b_2^2 a_1 [b_1 a_1 b_2]$	0.1297	129.4	4.80 $a_1(577.45)$
F ₃	一阶鞍点	² B ₁	$a_1^2 a_1^2 b_2^2$	$a_1^2 b_1^2 a_1^2 b_2^2 a_2^2 b_2^2 b_1 [b_2]$	0.3125	26.1	1.38 $b_2(175.81i)$
	激发态	⁴ A ₂	$a_1^2 b_2^2 a_1^2$	$b_2^2 a_1^2 b_1^2 a_2^2 b_2^2 a_1 [b_1 a_1 b_2]$	0.2111	118.9	0.14 $a_1(44.10)$

非全对称振动模式,则体系的电子态将由于该振动而退简并^[26],构型将发生畸变.因此 Li₃ 团簇形成等腰三角形的基态($a_1^2 b_2^1$)²B₂,如表 4 所示.然而四重态 Li₃ 正三角形团簇的电子态是非简并的($a_1'^1 e'^2$)⁴A₁,因此存在稳定的激发态.对于 Be₃ 正三角形团簇($a_1'^2 e'^4$)¹A₁,电子填满了 2s 原子价电子为主形成的分子轨道,不存在 Jahn-Teller 效应.因此存在稳定构型.通过能量计算可以判断出它是基态.从 B₃ 开始,电子依次填入由 2p 原子价电子为主形成的分子键轨道($a_2'' a_1' e' e'' a_2'$).B₃ 的正三角形团簇($a_1'^2 e'^4 a_2'' a_1'^1$)²A₁也不存在 Jahn-Teller 效应,是稳定构型.通过能量计算也可判断出它是基态.注意到对于 Be₃ 和 B₃ 正三角形团簇,把 HOMO 一个电子激发到 LUMO,就会产生 Jahn-Teller 畸变而得到等腰三角形的激发态,见表 4.对于 C₃ 体系,如前文所述,存在三重态正三角形激发态($a_1'^2 e'^4 a_2'' a_1'^2 e'^2$)³A₁.N₃ 正三角形团簇也由于 Jahn-Teller 效应而畸变为等腰三角形构型,如

表 4 所示.从正三角形(D_{3h} 对称性)到等腰三角形(C_{2v} 对称性)畸变过程中,分子轨道的转化关系为 $a_1' \rightarrow a_1$, $a_1'' \rightarrow a_2$, $a_2' \rightarrow b_2$, $a_2'' \rightarrow b_1$, $e' \rightarrow (a_1, b_2)$, $e'' \rightarrow (a_2, b_1)$.有趣的是,退简并后的轨道能级次序和等腰三角形的顶角大于或者小于 60 度有关.对于 Li₃ 的基态, e' 轨道退简并后 b_2 成为 HOMO, a_1 成为 LUMO. b_2 轨道的对称特点,如图 2 所示,底边波函数对 σ_v 平面(垂直于三角形所在平面并包含体系 2 重对称轴的平面)反对称无法成键而使底边伸长,因此 Li₃ 畸变后等腰三角形的顶角大于 60°.对于 N₃ 的等腰三角形构型, e' 轨道退简并后 a_1 的轨道能比 b_2 低.而 a_1 轨道的对称特点,如图 2 所示,底边波函数对 σ_v 平面对称成键而使底边缩短,因此与 Li₃ 不同, N₃ 畸变后等腰三角形的顶角小于 60°.

O₃ 正三角形团簇($a_1'^2 e'^4 a_1'^2 a_2''^2 e'^4 e''^4$)¹A₁ 不存在 Jahn-Teller 效应,是稳定的.但是这并不代表它一定是基态.基态需要通过比较各种稳定构型的能量

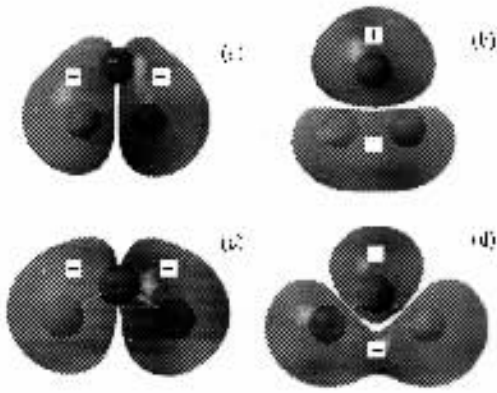


图 2 由 2s 原子价电子为主形成的 e' 轨道的波函数退简并示意图 (a) 和 (b) 分别为正三角形 (D_{3h} 对称性) 的两个 e' 轨道, 而 (c) 和 (d) 分别为退简并等腰三角形 (C_{2v} 对称性) 的 b_2 和 a_1 轨道

来判断. 当 O_3 发生畸变成为等腰三角形时, D_{3h} 对称性的 LUMO (a'_2) 是反键轨道 (图 3(a)), 畸变后成为 C_{2v} 对称性的能量较低的非键轨道 (HOMO 下面紧邻的 b_2 , 图 3(c)); 另外 D_{3h} 对称性 HOMO (e') 的一个反键轨道 (图 3(b)) 也变为 C_{2v} 对称性的能量较低的非键轨道 a_2 (图 3(d)). 因此体系总能量进一步降低, O_3 基态构型是等腰三角形 ($a_1^2 b_2^2 a_1^2 b_1^2 b_2^2 a_1^2 b_2^2 a_1^2$) $^1 A_1$. 从 O_3 基态出发, 把 HOMO (a_1) 中一个电子激发到 LUMO (b_1), 就可以得到三重态能量较低的激发

态 ($a_1^2 b_2^2 a_1^2 b_1^2 b_2^2 a_1^2 a_2^2 b_2^2 a_1^2 b_1^2$) $^3 B_1$, 仍为等腰三角形构型. F_3 正三角形团簇构型与 Li_3 团簇类似, 电子态 ($a_1^2 e'^4 a_1^2 a_2^2 e'^4 e'^4 a_2^2 e'^1$) $^2 E'$ 由于 Jahn-Teller 效应而不稳定, 畸变后的等腰三角形 ($a_1^2 a_2^2 b_2^2 a_1^2 b_1^2 b_2^2 a_1^2 a_2^2 b_2^2 b_1^2$) $^2 B_1$ 是存在虚频的一阶鞍点, 其三角形底边很短而腰较长, 对应于一个 F_2 分子和一个 F 原子. 其四重态 F_3 正三角形团簇是非简并的 ($a_1^2 e'^4 a_1^2 a_2^2 e'^4 e'^4 a_2^1 e'^2$) $^4 A_2'$ 是稳定的构型, 仅具有很小的结合能. F_3 等腰三角形团簇 ($a_1^2 b_2^2 a_1^2 b_1^2 a_1^2 b_2^2 a_1^2 b_2^2 a_1^2 b_1^2 a_1^2 b_2^2$) $^4 A_2$, 如表 4 所示, 也是结合能很小的激发态.

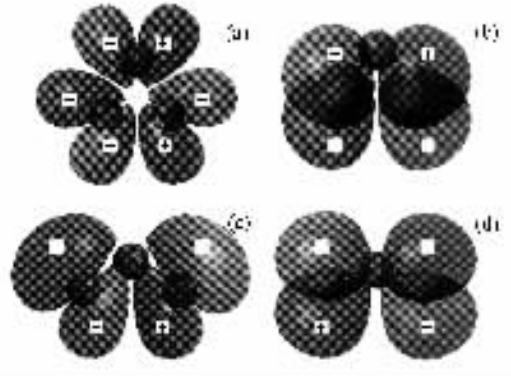


图 3 (a) 和 (b) 分别为 O_3 正三角形 (D_{3h} 对称性) 的 a_2' 和 e' 反键轨道, 而 (c) 和 (d) 分别为畸变后等腰三角形 (C_{2v} 对称性) 对应的 b_2 和 a_2 轨道

表 5 第二周期元素三原子直线形团簇的计算结果^{a)}

体系	备注	电子态	电子结构 (方括弧内是空轨道)	键长/nm	结合能/eV	(虚频/最低频) cm^{-1}
Li_3	激发态	$^2 \Sigma_u$	$\sigma_g^2 \sigma_u^1 \pi_g$ [σ_u]	0.2885	1.25	π_u (9.29)
Be_3	激发态	$^1 \Sigma_g$	$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g^2$ [σ_u]	0.2290	0.73	π_u (67.13)
B_3	激发态	$^2 \Sigma_g$	$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g^1$ [π_u]	0.1557	5.65	π_u (45.11)
C_3	基态	$^1 \Sigma_g$	$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g^2$ [π_u]	0.1291	13.74	π_u (154.32)
N_3	基态	$^2 \Pi_g$	$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g^2$ [π_u]	0.1178	10.43	π_u (483.01)
O_3	一阶鞍点	$^3 \Sigma_g$	$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g^2$ [π_u]	0.1297	3.47	π_u (913.37i)
F_3	一阶鞍点	$^2 \Pi_u$	$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g^2$ [π_u]	0.1632	0.13	σ_u (1691.38i)

^{a)} 电子结构一列中, 左面是 2s 原子价电子为主形成的键轨道, 右面是 2p 原子价电子为主形成的键轨道.

表 5 展示了所有的直线形三原子团簇的电子组态和性质. 由于 2s, 2p 原子价电子存在强烈杂化, 表 5 以两行分别表示 2s 原子价电子为主形成的分子键轨道和 2p 原子价电子为主形成的分子键轨道. 对于 Li_3 直线形团簇, 由 2s 原子价电子为主形成 σ_g 成键轨道、 σ_u 非键轨道和 σ_g 反键轨道. HOMO 是非键轨道 σ_u , 形成直线形激发态 ($\sigma_u^2 \sigma_g$) $^2 \Sigma_u$. 但是它的 π_u

模式的振动频率很低, 很容易转变为 C_{2v} 对称性的基态, 因此实验上未能观察到直线形的 Li_3 团簇. 对于 Be_3 直线形团簇 ($\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g^2$) $^1 \Sigma_g$, 2s 价电子形成的反键轨道 σ_g 填满了电子, 因而结合能比 Li_3 低. 从 B_3 开始, 电子依次填入以 2p 原子价电子为主形成的分子键轨道 ($\pi_u \sigma_u \pi_g \sigma_g$) 中. 由于 2s, 2p 原子价电子存在强烈的杂化, 因此在 B_3 和 C_3 中, 以 2p 原子价电子

为主形成的 π_u 成键轨道的能量低于以 $2s$ 原子价电子为主形成的 σ_g 反键轨道. 由于电子逐渐填入成键轨道, 使得直线形 B_3 团簇($\sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^1$) $^2\Sigma_g$ 和 C_3 团簇($\sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2$) $^2\Sigma_g$ 的结合能依次增大. 对于 N_3 直线形团簇, 电子填入非键轨道 π_g 中, 电子态为简并的($\sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \pi_g^3$) $^2\Pi_g$, 存在 Renner-Teller 效应. 但是由于 π_g 是非键轨道, 与振动态的耦合较弱, 因此稳定构型仍然是直线形, 与实验结果是一致的^[26]. 对于 O_3 和 F_3 直线形团簇, 计算表明都存在虚频振动模式, 是一阶鞍点. O_3 (虚频振动模式 π_u)会变成 C_{2v} 对称性的基态 F_3 (虚频振动模式 σ_u)会解离成为一个 F_2 分子和一个 F 原子. 从表 5 可以看出, 由于电子逐渐填入反键轨道, 使得 O_3 和 F_3 团簇结合能依次减小.

值得注意的是, 在上述的讨论中, Jahn-Teller 效应或 Renner-Teller 效应只是判断团簇稳定性的一个必要条件. 例如, C_3 等腰三角形构型和 O_3 的直线形构型, 均不存在 Jahn-Teller 效应或 Renner-Teller 效应, 但仍然是不稳定的. 另一方面, 存在 Renner-Teller 效应的分子中, 如果电子态的简并是由非键轨道引起的, 而使电子态与振动态的耦合较弱, 稳定构型将不会发生畸变. 例如表 5 中 N_3 的直线形构型, 电子态为简并的 $^2\Pi_g$, 这是由于非键轨道 π_g 引起的, 因而直线形构型仍是稳定的.

本文以第二周期元素为例阐明价键优选法, 并展示到三原子团簇; 原则上使用该方法可以计算更大团簇, 但这已经足以阐明该方法. 通过改变体系的自旋多重度以及调整价电子组态, 理论上可以得到键轨道形成的所有团簇稳定构型. 文中只列出能量较低的一些键轨道形成的团簇稳定构型; 这些稳定构型对于研究团簇性质随尺寸增大的演化规律以及研究团簇的临界尺寸有着重要意义. 键轨道形成的团簇中不包括该团簇里德堡能态的构型, 团簇里德堡能态的构型对应着团簇离子的几何结构. 非常有趣的是, 如果我们求出三原子团簇基态结合能 ϵ_3 与双原子分子基态结合能 ϵ_2 的差值 $\Delta\epsilon$, 就会发现它与元素单质的熔点、沸点有很好的对应关系, 见表

6. 例如从 Li 到 C , $\Delta\epsilon$ 逐渐增大, 对应元素单质的熔点、沸点也逐渐增大. 对于 N, O 和 F 元素, $\Delta\epsilon$ 较小, 其熔点、沸点较低, 与这几种元素的单质是以双原子分子气体的形式存在相对应. 因此, 定性而言, $\Delta\epsilon$ 可以反映同一周期元素单质熔点、沸点随原子序的变化情况.

表 6 双原子和三原子团簇基态结合能与元素单质的熔点、沸点的对应关系

体系	双原子分子 基态结合能 ϵ_2/eV	三原子团簇 基态结合能 ϵ_3/eV	$\Delta\epsilon = \epsilon_3 - \epsilon_2$ /eV	单质熔点 /K	单质沸点 /K
Li	0.90	1.43	0.53	453.7	1615
Be	0.18	1.38	1.19	1560	2745
B	2.58	8.45	5.87	2300	4275
C	5.09	13.74	8.65	4100	4470
N	9.74	10.43	0.69	63.14	77.35
O	5.18	5.74	0.56	50.35	90.18
F	1.38	0.64	-0.74	53.48	84.95

本文使用第一原理分子动力学方法, 以第二周期元素团簇为例, 提出“价键优选法”. 从 n 原子团簇 X_n 的稳定构型出发, 根据 X_n 的前线轨道(或广义前线轨道)与外加 X 原子价轨道的相互作用情况, 构造出“ $X_n + X$ 体系”的较少的各种初始坐标, 可以大范围减少初始坐标的个数. 不同初始坐标经第一原理分子动力学计算后, 所得到的稳定构型还可能是相同的, 稳定构型的数目一般会进一步减少, 有利于团簇基态和部分较低激发态的判定. 使用该方法不仅节省计算量, 而且在获得 n 原子团簇的物理、化学性质的同时, 还可以得到所有小于 n 原子的相应团簇的性质, 进一步可以阐明团簇从小到大的几何构型演化规律, 对于决定团簇的临界尺寸有着重要意义. 本文以第二周期元素为例阐明价键优选法, 展示到三原子团簇. 同时系统的分析了这些稳定团簇的电子结构, 进一步阐述了 Jahn-Teller 效应和 Renner-Teller 效应对团簇几何构型的影响. 该方法可适用于各种团簇体系, 将成为研究纳米尺度团簇的结构和性质的有效工具.

[1] Wang G H 2003 *Cluster Physics* (Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers) [in Chinese] 王广厚 2003 团簇物理学(上海: 上海科学技术出版社)

[2] de Heer W A 1993 *Rev. Mod. Phys.* **65** 611

[3] Zhang W X, Liu L and Li Y F 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 642 (in Chinese) 张文献, 刘磊, 李郁芬 1999 物理学报 **48** 642

- [4] Frisch M J *et al* 2003 Gaussian 03 ,Revision B.05 (Pittsburgh PA : Gaussian . Inc)
- [5] Kohn W 1999 *Rev. Mod Phys.* **71** 1253
- [6] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [7] Ceperley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [8] Perdew J P and Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [9] Backe A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [10] Perdew J P 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8822
- [11] Lee C , Yang W and Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [12] Backe A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [13] Ohno K , Esfarjani K and Kawazoe Y 1999 *Computational Materials Science* (Berlin : Springer) 80
- [14] Payne M C , Teter M P , Allan D C , Arias T A and Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [15] Car R and Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [16] Deaven D M and Ho K M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 288
- [17] Kresse G and Hafner J 2000 *Surface Science* **459** 287
- [18] Xiang Y , Sun D Y and Gong X G 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 2746
- [19] Fukui K 1985 *Chemical Reaction and Electronic Orbitals* , translated by Li R (Beijing : Science Press) (in Chinese) [福井谦一著 , 李荣森译 1985 化学反应和电子轨道(北京 : 科学出版社)]
- [20] Su C R and Li J M 2002 *Science in China (Series A)* **45** 906
- [21] Jahn H A and Teller E 1937 *Proc. Roy. Soc. A* **161** 220
- [22] Renner R 1934 *Z. Physik* **92** 172
- [23] Herzberg G and Teller E 1933 *Z. Physik Chem. B* **21** 410
- [24] Huber K P and Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV : Constants of Diatomic Molecules* (New York : Van Nostrand Reinhold Company)
- [25] Bondybey V E 1984 *Chem. Phys. Lett.* **109** 436
- [26] Herzberg G 1966 *Molecular Spectra and Molecular Structure III : Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (New York : Van Nostrand Reinhold Company)

First-principle molecular dynamics study of clusters : optimum valence bond scheme *

Yuan Zhe^{1,2)} He Chun-Long^{1,2)} Wang Xiao-Lu¹⁾ Liu Hai-Tao²⁾ Li Jia-Ming^{1,2)}

¹⁾ Department of Physics , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200230 , China)

²⁾ Center for Atomic and Molecular Nanosciences , Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 19 May 2004 ; revised manuscript received 25 June 2004)

Abstract

We present an optimum valence bond scheme to study stable geometric structures of clusters , by combining the characteristics of valence bonds and the first - principle molecular dynamics simulation. With limited computational effort , we can obtain the properties of cluster X_m with m as large as possible , and the properties of all clusters X_i ($i < m$) , e. g. , their stable geometric structures , electronic properties , etc. Consequently we can elucidate the evolution law of clusters. We illustrate the optimum valence bond scheme with the second-row elements. The properties of three - atom clusters interestingly reflect the evolution law with atomic number of macroscopic properties of corresponding elements (melting and boiling points).

Keywords : optimum valence bond scheme , cluster , first-principle molecular dynamics , Jahn-Teller effect , Renner-Teller effect

PACC : 3640 , 3120A

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10314010) , the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2001CB610508) and the National High-Tech ICF Committee of China.