

价键优选法:二、三周期小团簇的理论研究*

何春龙^{1)†} 袁 1)‡) 申旭阳²⁾ 许雅歌²⁾ 李家明^{2)‡)}

1) 清华大学物理系, 原子分子纳米科学教育部重点实验室, 北京 100084)

2) 上海交通大学物理系, 上海 200030)

(2005 年 5 月 17 日收到, 2005 年 6 月 20 日收到修改稿)

使用价键优选法, 在较小的计算量下, 系统地得到了二、三周期元素团簇体系(直到四原子为止)关键结构的性质, 还能得到团簇从双原子到四原子的演化过程. 对所有团簇的电子结构进行分析, 可以理解特定元素的四原子团簇出现 T_d 立体结构的原因. 更加有趣的是, 通过较小团簇结合能和对应元素单质宏观性质(熔点、沸点等)的相应变化关系, 能够理解在熔解、沸腾过程中关键结构的作用.

关键词: 价键优选法, 团簇关键结构, 团簇, 第一原理分子动力学, 物质性质

PACC: 3640, 3120A

1. 引言

团簇是介于原子分子和凝聚态物质之间的体系, 其微观结构和奇特性质得到人们广泛的理论和实验研究^[1-3]. 随着团簇尺寸(原子数目)的增大, 其几何构型和电子结构将发生微妙的变化. 当团簇尺寸增大到超过某个临界尺寸时, 体系的性质平稳过渡到凝聚态物质. 因此研究团簇性质随尺寸(即原子个数)变化的规律是一个有意义的课题. 由于团簇的性质主要由关键结构^[4](稳定构型和鞍点构型)决定, 所以必须找到各种重要的关键结构. 而目前从理论上研究团簇性质的主要方法是第一原理分子动力学^[5]; 一般首先选定一个初始坐标, 然后进行优化得到初始坐标附近的某些关键结构. 因此要找到各种重要关键结构, 就必须尝试各种可能的初始坐标. 如果仅从几何角度考虑, 初始坐标个数将随原子数目的增加以指数速率增长, 当原子个数较多时计算量将无法承受. 我们提出的“价键优选法”^[6,7], 不是仅从几何角度考虑, 而是考虑了价键的特点; 从前线轨道理论^[8]出发, 只选择容易形成复合体的初始坐标进行计算. 在计算过程中应用类“数学归纳法”, 因此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 的所有重要关键结构, 以及所有团簇

$X_i (i < m)$ 的性质(例如几何构型、电子结构等); 并可分析得到该团簇从小到大的演化规律.

本文使用“价键优选法”, 对二、三周期元素团簇(直到四原子为止)进行了研究. 在进一步阐明该方法有效性的同时, 还得到了四原子团簇所有重要的关键结构. 从计算结果可以看出团簇从二、三原子演化到四原子的过程; 对电子结构等进行分析还可以理解四原子团簇出现 T_d 立体结构的原因. 更为有趣的是, 小团簇基态结合能随原子个数的变化, 与对应元素单质熔点沸点的高低变化有一定的对应关系. 通过这种对应关系, 可以理解在熔解过程中, 整个元素单质固体逐渐分解为较小结构, 形成各种相互滑动的团簇. 而在沸腾过程中, 这些团簇继续分裂, 成为更小的团簇而脱离液面. 在这种熔解、沸腾过程里, 甚至较小团簇也发挥着重要作用.

2. 价键优选法及其计算结果

价键优选法^[6]是基于第一原理分子动力学^[5]的一种计算团簇性质的方法. 该方法优点是, 在一定的计算量之下, 能够定量得到最大可计算团簇的性质, 并能得到该团簇由小到大的演化规律. 为了阐明该方法, 首先简要说明第一原理分子动力学的物理图像. 第一原理分子动力学以 Born-Oppenheimer 近似

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号 2001CB610508), 国家自然科学基金(批准号: 10134010)和国家高科技 ICF 项目资助的课题.

† E-mail: Chunlong_He@126.com

‡ E-mail: lijm@sju.edu.cn 或 jmli@tsinghua.edu.cn

为基础;首先将核坐标固定,可采用密度泛函^[9]近似,自洽求解 Kohn-Sham 方程^[10]得到体系的电子性质,而原子核则在电子形成的势能面中运动,可应用 Hellmann-Feynman 定理求出原子核在该固定核坐标下受到的力.如果在某个核坐标下各原子受力都为零,则该坐标就对应于一个稳定构型或鞍点构型.这些稳定构型或鞍点构型对于团簇的性质有决定性影响,被称为关键结构(critical point^[4]).因此如何找到所有重要的(即能量较低的)关键结构是一个有意义的问题.这里需要注意的是:电子结构的计算中采用了近似的能量密度泛函,因此选择不同泛函的计算结果会有差别;对于不同的体系,应通过与相关实验的比较谨慎选取,这将在下文详细讨论.

理论上要寻找团簇体系的关键结构,可首先选定特定的初始坐标,然后采用最速下降法^[11]、共轭梯度法^[12]等方法,根据原子核在该坐标位置受到的力,进行优化得到初始坐标附近某些受力为零的结构.在上述计算过程中,也可以给团簇体系一定的动能,使其能越过某些势垒,从而找到该初始坐标附近较多的关键结构.但要保证得到所有重要的关键结构,强烈地依赖于初始坐标的选择;具体地说,必须

尝试所有可能的初始坐标.然而仅根据几何的排列,团簇可能初始坐标的数目会随原子个数的增加以指数速率增长.当原子个数较多时,这种计算量则必然无法承受.本文提出的价键优选法^[6],不是简单地根据几何排列,而是考虑了价键结构的特点,根据前线轨道理论^[8],选择容易形成复合体的初始坐标而进行计算.这样决定的初始坐标个数与上述以指数增长的初始坐标个数相比,可以有效地减小初始坐标的选择而节省计算量.更进一步地说,首先确定出双原子团簇 X_2 的所有关键结构,然后按照类“数学归纳法”,从 X_n ($n \geq 2$) 所有关键结构出发寻找 X_{n+1} 团簇的关键结构;并考虑外加 X 原子价轨道与 X_n 前线轨道(HOMO 和 LUMO)相互作用的强弱情况,选择相互作用较强(即容易形成复合体)的坐标作为 X_{n+1} 团簇的初始坐标.再使用第一原理分子动力学方法进行优化,并考虑自旋多重度的影响,就可以得到 X_{n+1} 团簇相应的关键结构.由于双原子团簇的结构简单,因此可只考虑基态.文献[6]详细讨论了从双原子团簇出发寻找三原子团簇关键结构的过程.本文将主要阐述如何从三原子团簇出发寻找四原子团簇的关键结构,以阐明类“数学归纳法”的可行性.



图1 从 Mg_3 基态 LUMO(a'_2)与 Mg 原子 3s 轨道的相互作用构造 Mg_4 立体初始坐标示意图(其中网格表示 LUMO,曲线表示 HOMO),优化后得到正四面体稳定构型.(a)俯视图(b)侧视图

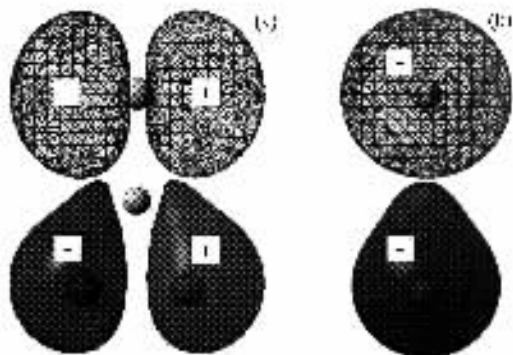


图2 从 Mg_3 基态 HOMO(e')与 Mg 原子 3p 轨道的相互作用而构造 Mg_4 的 Y 型初始坐标示意图,优化后得到 Y 型稳定构型.(a)俯视图(b)侧视图

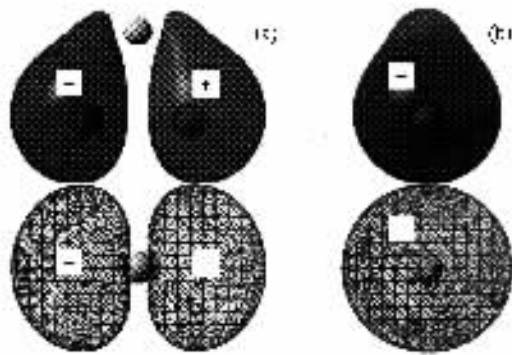


图3 从 Mg_3 基态 HOMO(e')与 Mg 原子 3p 轨道相互作用而构造 Mg_4 的四边形初始坐标示意图,优化后得到菱形关键结构.(a)俯视图(b)侧视图

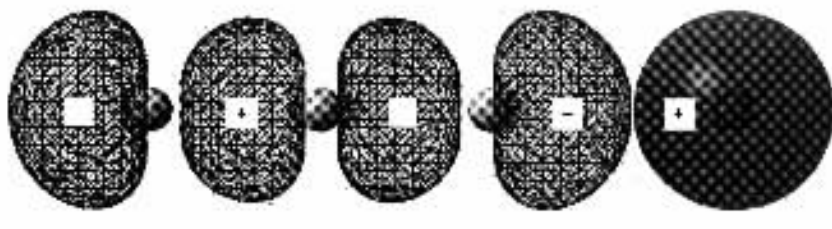


图4 从 Mg_3 直线型激发态 $LUMO(\sigma_u)$ 与 Mg 原子 $3s$ 轨道相互作用构造 Mg_4 直线型初始坐标示意图,优化后可得直线型稳定构型

例如在寻找 Mg_4 团簇的关键结构时,应从 Mg_3 团簇的所有关键结构(即正三角形和直线型)出发,构造合适的 Mg_4 团簇初始坐标,再进行优化.这里先展示从 Mg_3 基态正三角形出发,进行价键优选的过程.

Mg_3 基态 HOMO 为填满的 e' , LUMO 为空的 a''_2 ; Mg 原子价轨道为填满的 $3s$ 而 $3p$ 未占据.按照前线轨道理论,应该考虑 Mg_3 基态 $LUMO(a''_2)$ 与 Mg 原子 $3s$ 轨道的相互作用情况,其轨道波函数图像如图 1.其中用网格表示的为空的 LUMO 轨道,而半透明曲面则表示占满的 HOMO 轨道.从图 1 可以看出,把第 4 个 Mg 原子放在 Mg_3 正三角形的三重轴上时,二者轨道波函数重叠大,相互作用强.因此构造一个如图示的立体 Mg_4 坐标就是一个容易形成复合体的初始坐标,对这个初始坐标进行优化可得正四面体(T_d)稳定构型.这样从 Mg_3 基态 LUMO 出发,我们就可以得到 Mg_4 的正四面体关键结构.另一方面,从 Mg_3 基态 $HOMO(e')$ 出发的情况也是必须考虑的. e' 轨道是双重简并的,有两个形状不同的波函数^[6];本文只给出从其中一个波函数出发构造 Mg_4 的 Y 型和四边形初始坐标的例子(另一个波函数的情况是类似的),如图 2,图 3.可以看出,根据 e' 轨道的特点,按照图中所示方式构造初始坐标,则 Mg_3 的 HOMO 与 Mg 原子 $3p$ 轨道有较大重叠,容易形成复合体.对这两种初始坐标进行优化,并考虑自旋多重度的不同,可以很快得到单重态 Y 型(C_{2v})的稳定构型,以及菱形(D_{2h})的单重态鞍点构型和三重态稳定构型.如果给体系更多的自由度,还可以得到正方形(D_{4h})的关键结构.其次再从 Mg_3 激发态直线型出发,根据其 $LUMO(\sigma_u)$ 与 Mg 原子 $3s$ 轨道的相互作用情况,就可以构造出 Mg_4 直线型初始坐标,并可优化得到 Mg_4 的直线型稳定构型,如图 4.另外,根据 Mg_3 直线型 $HOMO(\sigma_g)$ 与 Mg 原子 $3p$ 轨道的相互作用,也可以构造出直线型的初始坐标.这说明各种初

始坐标有可能是相同的,初始坐标个数还会进一步减少.以上我们就使用价键优选法,给出了从 Mg_3 出发计算 Mg_4 关键结构的较完整例子,计算结果列于表 3.

应该指出,虽然本文以 Mg 元素体系为例,但价键优选法的物理图像可以适用于各种元素;更进一步说,通过分析三原子团簇关键结构的前线轨道与原子价轨道相互作用的情况,可以构造出任何元素四原子团簇容易形成复合体的初始坐标;再考虑自旋的影响,就可以优化得到该四原子团簇所有重要的关键结构.这里需要注意的是,当团簇原子个数较少时,能级间距较大,仅考虑 HOMO 和 LUMO 轨道就可以构造出各种初始坐标.但当原子个数较多时,前线轨道附近的能级将十分密集,并且各轨道波函数也都局域在该团簇的特定几个原子附近,这正反映着团簇活跃的“功能区”,应通过这些“功能区”的相互作用而决定初始坐标.因此仅考虑 HOMO 和 LUMO 是不够的,应该考虑广义前线轨道^[6,7],即广义较高占据分子轨道(Generalized Higher Occupied Molecular Orbitals, GHOMOs)和广义较低未占据分子轨道(Generalized Lower Unoccupied Molecular Orbitals, GLUMOs)都要考虑进来,才能得到各种初始坐标.在构造出初始坐标后,再考虑键轨道的不同排列组合以及自旋的影响,就可以得到所有由键轨道形成的复合团簇的关键结构.注意这些关键结构不包含团簇的高激发态结构(由团簇离子和激发里德堡轨道形成的结构);这些高激发态结构不是由键轨道形成的,其构型与相应团簇离子的几何构型相同(如同分子里德堡态的几何结构与分子离子相同).值得指出的是,该方法在得到其可计算的最大团簇体系 X_m 的性质的同时,还可以得到所有 X_i ($i < m$) 团簇的性质(如几何构型、电子结构等),从而可以进一步分析得到该团簇从小到大的演化规律,这是该方法的一个显著优点.再补充说明一点,价键

表 1 使用不同泛函对 Na_3 团簇的计算结果

计算方法	键长/Å	键角($^\circ$)	振动频率/ cm^{-1}			结合能/eV
			a_1	b_2	a_1	
B3LYP ^[13-15]	3.227	101.7	13.0	116.3	127.7	0.98
B3PW91 ^[13,16-19]	3.276	85.2	38.8	100.0	133.7	0.90
BLYP ^[14,15,20]	3.262	180.0	20.2	90.8	136.5	1.04
LSDA ^[21-24]	3.130	84.2	42.6	113.1	146.7	1.33
MPW1PW91 ^[16-19,25]	3.274	83.7	42.2	99.0	135.7	0.96
PBEPBE ^[26,27]	3.241	84.3	40.0	105.6	137.6	1.14
VSXC ^[28]	3.314	76.5	51.7	89.9	142.6	1.38
DV-LDA ^[29]	3.237	83	56	100	145	-
实验 ^[30,31]	3.257	79	48	87	140	-

优选法还可以推广于任意两个团簇体系,不只是团簇与单个原子体系。

在介绍了价键优选法的基本框架后,反过来讨论密度泛函的选取,然后才展示根据价键优选法而得到的二、三周期元素团簇(直到四原子为止)的计算结果.文献[6]使用 B3LYP 方法对第二周期元素二、三原子团簇进行了计算,结果表明该方法合适的,但该方法并不适合于第三周期所有元素.表 1 列出了各种泛函对 Na_3 等腰三角形基态构型的计算结果及其与实验值的比较(其中 DV-LDA 的结果引自文献[29]);其他结果均使用 Gaussian03^[32]程序计算,基组为 6-311+G^{*}).从表 1 可以看出,PBEPBE 计算得到的 Na_3 构型、振动频率等与实验符合较好;此外,PBEPBE 得到的 Na_3 基态为等腰三角形,与实验符合;其结合能比直线型大 0.03eV.而对于 B3LYP 方法,计算得到的直线型结合能比等腰三角形大 0.03eV,与实验不符合.虽然目前采用密度泛函的第一性原理计算精度约 10^{-2} eV,我们仍可判断 PBEPBE 较适合于 Na 元素体系的计算.类似的分析表明,Mg 体系也适合用 PBEPBE 计算,而第三周期其他元素则适合用 B3LYP 方法.因此本文在计算 Na/Mg 体系时使用 PBEPBE 方法,其他元素则使用 B3LYP 方法.表 2 列出第三周期元素双原子分子的计算结果及其与实验的比较.从中可以看出,键长和结合能的计算与实验符合良好;分子轨道的顺序与光电子能谱实验符合.这表明上述密度泛函的选择是合适的.在得到了双原子分子基态后,使用价键优选法就可得到三原子团簇所有由键轨道形成的关键

结构^[6],然后从这些关键结构出发,构造出四原子团簇最少可能的各种初始坐标,再考虑自旋的影响,就可得到四原子团簇所有重要的关键结构,见表 3.值得注意的是,计算中得到了 Si_3 的两个结合能非常接近的稳定构型:结合能为 6.72eV 的三重态正三角形(边长 2.295Å,对应于表 3 中的³(6.72) D_{3h})以及结合能为 6.70eV 的单重态等腰三角形(腰长 2.186Å,顶角 82.3°,对应于表 3 中的¹(6.70) C_{2v}),二者之差只有 0.02eV.这个差别已经超出了密度泛函计算所能达到物理精度的要求,因而无法判断其大小.虽然实验^[34]上只找到了单重态等腰三角形构型(腰长 2.177Å,顶角 78.1°),而没有发现三重态的正三角形构型,但这并没有超出我们的预期.根据价键优选法的图像, Si_2 基态与 Si 相互作用应难以形成三重态的 Si_3 .具体地说, Si_2 基态 HOMO,LUMO 都是 π_u 轨道,已填入了两个自旋平行的电子而无法再容纳自旋同向的电子.当 Si_2 与 Si 原子作用形成 Si_3 时, Si_2 的两个 π_u 电子应该和 Si 原子的两个自旋平行的 3p 电子反平行配对形成单重态结构;因此形成三重态则需要克服较高的势垒.这样我们就可以理解目前实验上尚未找到三重态 Si_3 的稳定结构的原因.所以,为了确定出 Si_3 团簇的基态结构,还需要从理论和实验作进一步研究^[35-39].即使如此,我们得到的 Si_3 两种关键结构(单重态等腰三角形与三重态正三角形)的能量差仍与文献[34]给出的数据(1kcal/mol)符合良好,而单重态等腰三角形构型的计算值也与实验符合,说明这不会影响对重要关键结构的判断.

表 2 第三周期双原子分子的计算结果及其与实验值的对比

体系	电子态	电子结构(括弧内是空轨道)		键长/Å		结合能/eV	
		3s	3p	计算值	实验值 ^[33]	计算值	实验值 ^[33]
Na ₂	¹ Σ _g	σ _g ² σ _u	π _u σ _g π _g σ _u]	3.091	3.0789	0.77	0.72
Mg ₂	¹ Σ _g	σ _g ² σ _u ²	[σ _g π _u π _g σ _u]	3.503	3.891	0.14	0.0501
Al ₂	³ Σ _g	σ _g ² σ _u ²	π _u ² [σ _g σ _u π _g]	2.508	2.466	1.18	1.55
Si ₂	³ Σ _g	σ _g ² σ _u ²	σ _g ² π _u ² [π _g σ _u]	2.281	2.246	3.06	3.21
P ₂	¹ Σ _g	σ _g ² σ _u ²	σ _g ² π _u ⁴ [π _g σ _u]	1.897	1.8934	4.75	5.033
S ₂	³ Σ _g	σ _g ² σ _u ²	σ _g ² π _u ⁴ π _g ² σ _u]	1.927	1.8892	4.08	4.3693
Cl ₂	¹ Σ _g	σ _g ² σ _u ²	σ _g ² π _u ⁴ π _g ⁴ σ _u]	2.053	1.988	2.06	2.4794

表 3 二、三周期元素三、四原子团簇的计算结果^{a)}

体系	Li ₃	Be ₃	B ₃	C ₃	N ₃	O ₃	F ₃
重要关键结构	⁴ (0.25)D _{3h}	¹ (0.73)D _{∞h} ^T	² (5.03)D _{∞h} ^T	¹ (12.43)C _{2v} ^T		¹ (4.33)D _{3h}	⁴ (0.14)C _{2v} ^T
基态	² (1.25)D _{∞h}	³ (0.88)C _{2v}	⁴ (7.13)C _{2v}	³ (12.90)D _{3h}	² (8.77)C _{2v}	³ (4.80)C _{2v}	⁴ (0.64)D _{3h}
体系	Li ₄	Be ₄	B ₄	C ₄	N ₄	O ₄	F ₄
重要关键结构		⁵ (0.66)D _{∞h}			¹ (9.47)D _{2h} ^T		
基态		¹ (1.60)D _{∞h} ^T			³ (10.31)D _{2h} ^T	³ (4.59)C _s	
重要关键结构	⁵ (0.14)D _{∞h}	³ (1.97)D _{∞h} ^T			³ (10.87)D _{4h} ^T	¹ (5.28)D _{3h}	
基态	⁵ (0.38)D _{4h} ^T	¹ (2.11)C _{2v}	¹ (9.39)D _{∞h}		³ (11.00)C _{2v} ^T	¹ (5.38)D _{4h} ^T	
重要关键结构	⁵ (0.87)T _d	¹ (2.21)D _{4h}	³ (10.21)T _d		¹ (11.19)D _{2d}	¹ (5.55)D _{2d}	
基态	³ (1.44)D _{∞h}	⁵ (2.27)D _{2h}	³ (10.95)D _{∞h}		¹ (11.23)C _{2v} ^T	³ (5.79)C _s	
重要关键结构	¹ (1.87)D _{∞h} ^T	¹ (2.36)D _{2h} ^T	³ (11.22)C _{2v} ^T	¹ (10.70)T _d	¹ (11.56)T _d	¹ (6.92)D _{∞h} ^T	
基态	³ (2.01)D _{4h} ^T	³ (2.68)D _{4h}	¹ (11.54)C _{2v}	³ (16.22)D _{4h} ^T	³ (12.93)D _{∞h} ^T	¹ (7.09)D _{2d}	
重要关键结构	¹ (2.16)C _{2v} ^T	³ (2.86)D _{2d}	³ (12.55)D _{4h}	³ (17.27)D _{2d}	³ (13.08)C _{2h} ^T	¹ (8.44)D _{2h}	
基态	³ (2.19)D _{2d}	³ (2.89)D _{2h}	¹ (13.77)D _{4h} ^T	¹ (18.42)D _{2h}	³ (13.13)C _s	³ (8.95)C _{2h}	
重要关键结构	¹ (2.53)D _{2h}	¹ (4.19)T _d	¹ (13.81)D _{2h}	³ (19.12)D _{∞h}	³ (13.25)C _{2h}	³ (9.40)D _{2h}	¹ (2.76)D _{∞h}
体系	Na ₃	Mg ₃	Al ₃	Si ₃	P ₃	S ₃	Cl ₃
重要关键结构			² (2.54)D _{∞h}	¹ (6.14)D _{∞h} ^T		¹ (3.36)D _{∞h} ^T	
基态	⁴ (0.11)D _{3h}		⁴ (2.73)D _{∞h} ^T	¹ (6.30)C _{2v} ^T		³ (5.14)C _{2v}	
重要关键结构	² (1.10)D _{∞h}	¹ (0.33)D _{∞h}	⁴ (3.03)C _{2v}	¹ (6.70)C _{2v}	² (5.66)D _{∞h}	¹ (5.70)D _{3h}	⁴ (0.14)D _{∞h}
基态	² (1.14)C _{2v}	¹ (0.57)D _{3h}	² (3.19)D _{3h}	³ (6.72)D _{3h}	² (6.84)C _{2v}	¹ (6.07)C _{2v}	² (2.20)C _{2v}
体系	Na ₄	Mg ₄	Al ₄	Si ₄	P ₄	S ₄	Cl ₄
重要关键结构			³ (4.13)D _{∞h}				
基态			³ (4.19)D _{4h}		³ (6.62)D _{∞h} ^T		
重要关键结构	⁵ (0.10)D _{∞h}		⁵ (4.44)T _d		³ (8.09)C _{2v}	¹ (7.09)D _{∞h} ^T	
基态	⁵ (0.37)T _d		¹ (4.61)D _{4h} ^T		¹ (8.23)C _{2v}	¹ (7.25)D _{3h}	
重要关键结构	³ (1.25)D _{∞h}	³ (0.37)D _{2h}	¹ (4.62)D _{2h} ^T	³ (8.40)D _{∞h} ^T	³ (8.52)D _{2h}	¹ (7.34)D _{4h} ^T	
基态	³ (1.68)D _{4h} ^T	¹ (0.53)D _{∞h}	¹ (4.65)C _{2v}	¹ (8.35)T _d	¹ (8.797)D _{2h}	¹ (7.61)D _{2d}	
重要关键结构	³ (1.70)D _{2d}	¹ (0.57)D _{4h} ^T	¹ (4.73)D _{2h} ^T	¹ (9.22)C _{2v} ^T	³ (8.802)D _{4h} ^T	¹ (7.75)C _s	
基态	¹ (1.72)D _{∞h} ^T	¹ (0.80)C _{2v}	¹ (4.74)C _{2h}	³ (9.28)D _{4h} ^T	³ (9.05)D _{2d}	¹ (8.12)C _{2h}	¹ (0.68)D _{2h} ^T
重要关键结构			³ (4.92)D _{2h}				
基态	¹ (1.927)C _{2h}	¹ (0.86)D _{2h} ^T	³ (4.97)D _{4h} ^T	³ (9.99)D _{2d}	¹ (9.07)C _{2v}	³ (8.42)C _{2v}	¹ (1.02)D _{4h} ^T
重要关键结构	¹ (1.928)D _{2h}	¹ (1.55)T _d	³ (4.98)D _{2h}	¹ (10.87)D _{2h}	¹ (11.11)T _d	¹ (8.44)C _{2v}	¹ (4.13)D _{∞h}

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, 括号后的符号表示点群对称性, 加T的为鞍点构型。

从表 3 可以进一步阐明价键优选法的优势:只要得到了三原子团簇各种重要的关键结构,就可以按照价键优选法构造出个数最少、且容易形成复合体的四原子团簇初始坐标,再考虑自旋的影响就可以优化得到四原子团簇所有重要的关键结构.因此该方法可以用较小的计算量得到较多的关键结构信息.不仅如此,这些四原子团簇关键结构可以用于构造五原子团簇的初始坐标,因此可以按照类“数学归纳法”,计算出更大的团簇体系,通过这样系统的分析还可以阐明团簇由小到大的演化规律.

3. 讨 论

价键优选法是基于第一原理分子动力学的一种计算团簇性质的方法.该方法根据前线轨道理论来决定团簇的初始坐标,并应用类“数学归纳法”;因此使用该方法,不仅能用较小的计算量得到最大可计算团簇 X_m 的性质,还可以同时得到团簇 X_i ($i < m$) 的性质.对它们进行分析还可以得到该团簇由小到大的演化规律.本文按照价键优选法对二、三周期元素进行了研究,得到了各元素团簇(直到四原子为止)所有重要的关键结构(即稳定构型和鞍点构型),见表 3.在使用第一原理分子动力学进行计算前,本文对交换关联泛函进行了谨慎选取(如表 1)对 Na 和 Mg 体系使用 PBEPBE 方法,而其他元素体系则用 B3LYP 方法.表 2 给出了选定方法对双原子分子的计算结果及与实验结果的比较,说明这样的选取是合适的.需要指出的是,虽然使用不同密度泛函的结果有一定差别,但只要密度泛函的选择合适,就不会影响到重要关键结构的判断.因此使用价键优选法可以找到所有重要的关键结构.

表 4 第三周期四原子团簇 T_d 构型的电子结构

体系	备注	电子态	电子结构(括弧内是空轨道)	
			3S	3P
Na ₄	激发态	⁵ A ₁	a ₁ ² t ₂ ²	[a ₁ t ₂ e t ₂ t ₁]
Mg ₄	基态	¹ A ₁	a ₁ ² t ₂ ²	[a ₁ t ₂ e t ₂ t ₁]
Al ₄	激发态	⁵ A ₁	a ₁ ² t ₂ ²	[a ₁ t ₂ ² e t ₂ t ₁]
Si ₄	激发态	¹ A ₁	a ₁ ² t ₂ ²	[a ₁ t ₂ ² e t ₂ t ₁]
P ₄	基态	¹ A ₁	a ₁ ² t ₂ ²	[a ₁ t ₂ ² e ⁴ t ₂ t ₁]
S ₄	J-T	-	a ₁ ² t ₂ ²	[a ₁ t ₂ ² e ⁴ t ₂ ² t ₁]
Cl ₄	J-T	-	a ₁ ² t ₂ ²	[a ₁ t ₂ ² e ⁴ t ₂ ² t ₁]

表 2,表 3 反映了团簇由小到大演化的状况:双

原子分子只能是直线型;三原子团簇只能是平面(直线或三角形)结构;而四原子团簇中则有可能出现立体结构.因此什么时候出现立体结构是一个有趣的问题.我们以四原子团簇中对称性最高的正四面体(T_d)结构为例进行分析.由于是非线性团簇,首先需要考虑的是 Jahn-Teller 效应^[40];即如果体系总电子态非简并,则必然会产生畸变.对于三原子团簇,文献[6]已详细讨论了该效应的影响.本文则主要讨论四原子团簇,并以第三周期元素为例.各四原子团簇 T_d 构型的电子结构列于表 4.可以看出,对于正四面体 Na₄ 体系,Na 原子 s 轨道形成的三重简并的 t₁ 轨道应填入 3 个电子;为了使总电子态为非简并,只能形成五重态结构,这是 Na₄ 的一个激发态. Al₄ 的正四面体结构与 Na₄ 类似, p 形成的三重简并 t₂ 轨道应填入 3 个电子,也只能是五重态激发态.而对于 Mg₄ 体系, s 形成的 t₁ 轨道被填满,必然是单重态.因此 Mg₄ 可以形成稳定的正四面体结构,通过能量可以判断出它是 Mg₄ 的基态. Si₄ 和 P₄ 与 Mg₄ 类似,相应的简并轨道都被填满,都能形成稳定构型.但不同的是, P₄ 的正四面体结构为基态,而 Si₄ 则由于电子间相互作用的影响,正四面体是激发态(基态为菱形). S₄ 和 Cl₄ 则与其他元素不同,总电子态必存在简并,一定会由于 Jahn-Teller 效应而畸变,因此不存在稳定的正四面体结构.按照这种方法进行分析,就可以对能否出现立体结构做出初步的判断.虽然本文以第三周期元素正四面体为例,但对第二周期元素或者其他构型这种分析也是合适的.特别值得指出的是,第二周期元素与第三周期元素团簇的结构既有相似之处又有区别,这是一个非常有趣的问题.对它们的分析已经超出了本文的范围,将在后续的工作中继续讨论.这里还需要注意的是, Jahn-Teller 效应只是一个必要条件,并非充分的;团簇的构型不能仅仅用 Jahn-Teller 效应来判断,还可以用价键优选法构造出来的初始坐标进行判断.这是因为价键优选法考虑了价键结构的特点,构造出的初始坐标是容易形成复合体的;如果使用价键优选法能够构造出立体的初始坐标,就可以初步判断存在一个相似的立体结构.但这也仅仅是一个定性的判断,为了进一步判断是否能形成立体结构,还需要使用第一原理方法进行计算.总之,通过这样的分析,我们可以理解从二、三原子到四原子团簇的演化情况.

表 5 宏观单质的熔点沸点与小团簇结合能的变化关系^{a)}

元素	ϵ_2/eV	ϵ_3/eV	ϵ_4/eV	$\epsilon_3 - \epsilon_2/\text{eV}$	$\epsilon_4 - \epsilon_3/\text{eV}$	$\epsilon_4 - 2\epsilon_2/\text{eV}$	熔点 ^[41] /K	沸点 ^[41] /K
Li	0.90	1.43	2.53	0.53	1.1	0.73	453.7	1615
Be	0.18	1.38	4.19	1.20	2.81	3.83	1560	2744
B	2.58	8.46	13.81	5.88	5.35	8.65	2348	4273
C	5.09	13.74	19.12	8.65	5.38	8.94	3823	4098
N	9.74	10.43	13.25	0.69	2.82	-6.23	63.15	77.36
O	5.18	5.74	9.40	0.56	3.66	-0.96	54.36	90.20
F	1.38	1.38	2.76	0.00	1.38	0.00	53.53	85.03
Na	0.77	1.14	1.93	0.37	0.79	0.39	371	1156
Mg	0.14	0.57	1.55	0.43	0.98	1.27	923	1363
Al	1.18	3.19	4.98	2.01	1.79	2.62	933	2792
Si	3.06	6.72	10.87	3.66	4.15	4.75	1687	3538
P ^{b)}	4.75	6.84	11.11	2.09	4.27	1.61	317.3	553.7
S	4.08	6.07	8.44	1.99	2.37	0.28	388.4	717.8
Cl	2.06	2.20	4.13	0.14	1.93	0.01	171.7	239.1

a) $\epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$ 分别表示双原子、三原子和四原子团簇的基态结合能。

b) 对于 P 元素 $\epsilon_5 - \epsilon_4 = 1.5\text{eV}$, $\epsilon_5 - \epsilon_3 - \epsilon_2 = 1.02\text{eV}$ 。

除了研究小团簇结构方面的特点外,我们还研究了小团簇结合能的变化情况,并发现了一个有趣的现象:把双原子、三原子、四原子团簇的基态结合能 $\epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$ 作差,得到 $\epsilon_3 - \epsilon_2, \epsilon_4 - \epsilon_3, \epsilon_4 - 2\epsilon_2$,就会发现这些差值与元素单质的熔点、沸点有很好的对应关系,如表 5. 虽然该表在文献 [7] 中出现过,但这里对某些数据进行了修正;而这些修正并没有改变我们的定性判断:即同一周期元素小团簇结合能之差随原子序数的变化,与相应单质的熔点和沸点随原子序数的变化,在定性上是一致的. 对熔解和沸腾过程进行分析有助于理解这种对应关系. 对于元素单质固体,原子只能在晶格位置附近作小振动. 当温度逐渐升高时,某些原子的动能将增大到足以克服晶格的束缚. 这些克服束缚的原子将把整个固体分为较小的结构,即形成各种团簇. 这些团簇可以通过鞍点构型(即过渡态)从一个稳定构型转化为另一个稳定构型,甚至形成其它各种团簇(包括较小团簇). 在一定条件下,这些团簇彼此稳定,并可以相互滑动,就出现了液体状态. 随着温度的进一步升高,这些团簇将继续分裂,成为更小的团簇而脱离液面. 最后将形成以稳定的双原子、三原子、或多原子分子(团簇)为单元的混合体,即气体状态. 从上面的分析

可以看出,熔点和沸点的高低基本上反映出把大团簇分解成小团簇的难易程度,因此可以与相应团簇的结合能之差相对应. 虽然表 5 只列出较小团簇的结合能之差,但其中已经有了非常好的对应关系. 例如从 Li 到 C 以及从 Na 到 Si, $\epsilon_3 - \epsilon_2, \epsilon_4 - \epsilon_3, \epsilon_4 - 2\epsilon_2$ 都逐渐增大,其元素单质的熔点沸点也逐渐增大. 对于 N, O, F 和 Cl, $\epsilon_3 - \epsilon_2$ 和 $\epsilon_4 - 2\epsilon_2$ 都很小,与这几种元素单质以双原子分子气体的形式存在相对应. P 元素则比较特殊,这和其固态单质(白磷)以 P_4 分子的形式存在有关. 如果考虑 P_5 基态结合能 ϵ_5 的相关差值 $\epsilon_5 - \epsilon_4 = 1.50\text{eV}$, 及 $\epsilon_5 - \epsilon_3 - \epsilon_2 = 1.02\text{eV}$, 则这种对应关系仍然是成立的. 从中可以看出,关键结构对于团簇而言是十分重要的. 稳定构型是团簇最可能的存在形式,是实验上最容易观察到的,而鞍点构型则是从一个稳定构型转换到另一个稳定构型的中间态,与动力学过程有关. 本文使用的价键优选法,可以用较小的计算量得到各种团簇的所有重要关键结构,因此非常适合于研究团簇性质. 关于团簇在构型转换过程中的动力学过程,以及相应的能级的变化情况等都是非常重要的,这些值得理论和实验的进一步研究.

- [1] Wang G H 2003 *Cluster Physics* (Shanghai : Shanghai Scientific and Technical Publishers [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] Song B , Ling L , Cao P L 2004 *Chin. Phys.* **4** 489
- [4] Wales D J 2003 *Energy Landscapes* (Cambridge : Cambridge University Press)
- [5] Car R , Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [6] Yuan Z , He C L , Wang X L , Liu H T , Li J M 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 628 (in Chinese) [袁 、何春龙、王晓路、刘海涛、李家明 2005 物理学报 **54** 628]
- [7] Shen X Y , Xu Y G , He C L , Liu H T , Li J M 2005 *Eur. Phys. J. D* **34** 109
- [8] Fukui K 1985 *Chemical Reaction and Electronic Orbitals* , translated by Li R S (Beijing : Science Press) (in Chinese) [福井谦一著, 李荣森译 1985 化学反应与电子轨道 (北京 科学出版社)]
- [9] Kohn W 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1253
- [10] Kohn W , Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [11] Ohno K , Esfarjani K , Kawazoe Y 1999 *Computational Materials Science* (Berlin : Springer)
- [12] Payne M C , Teter M P , Allan D C , Arias T A , Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [13] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [14] Lee C , Yang W , Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [15] Miehlich B , Savin A , Stoll H , Preuss H 1989 *Chem. Phys. Lett.* **157** 200
- [16] Perdew J P , Ziesche P , Eschrig H 1991 *Electronic Structure of Solids* ' 91 (Berlin : Akademie Verlag)
- [17] Perdew J P , Chevary J A , Vosko S H , Jackson K A , Pederson M R , Singh D J , Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [18] Perdew J P , Chevary J A , Vosko S H , Jackson K A , Pederson M R , Singh D J , Fiolhais C 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4978
- [19] Perdew J P , Burke K , Wang Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16533
- [20] Becke A D 1998 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [21] Hohenberg P , Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [22] Kohn W , Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [23] Slater J C 1974 *Quantum Theory of Molecular and Solids* . Vol. 4 : *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids* (New York : McGraw-Hill)
- [24] Vosko S H , Wilk L , Nusair M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1200
- [25] Adamo C , Barone V 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 664
- [26] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- [28] Van Voorhis T , Scuseria G E 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 400
- [29] Zhang P H , Yang J L , Liu L , Li J M 1997 *Acta. Phys. Sin.* **46** 870 (in Chinese) [张培鸿、杨金龙、刘 磊、李家明 1997 物理学报 **46** 870]
- [30] Ernst W E , Rakowsky S 1995 *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** 441
- [31] Broyer M , Delacretaz G , Ni G Q , Whetlen R L , Wolf J P , Woste L 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 2100
- [32] Frish M J , Trucks G W , Schlegel H B *et al* 2003 *Gaussian 03 Revision B. 05* (Pittsburgh PA : Gaussian , Inc)
- [33] Huber K P , Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV : Constants of Diatomic Molecules* (New York : Van Nostrand Reinhold Company)
- [34] McCarthy M C , Thaddeus P 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 213003
- [35] Raghavachari K , Logovinsky V 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2853
- [36] Raghavachari K 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 3520
- [37] Grev R S , Schaefer H F 1985 *Chem. Phys. Lett.* **119** 111
- [38] Rohlfing C M , Raghavachari K 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 2114
- [39] Hayward J A , Sudarko , Hughes J M , von NagyFelsobuki E I , Alderidge L P 1997 *Mol. Phys.* **92** 177
- [40] Jahn H A , Teller E 1937 *Proc. Roy. Soc. A* **161** 220
- [41] David R L 1998 *Handbook of Chemistry and Physics* , 79th Edition (New York : CRC Press)

Optimum valence bond scheme : theoretical study of small clusters of elements in the second and third row of periodic table ^{*}

He Chun-Long^{1,2)} Yuan Zhe^{1,2)} Shen Xu-Yang²⁾ Xu Ya-Ge²⁾ Li Jia-Ming²⁾)

1 \checkmark Key Laboratory of Atomic and Molecular Nanosciences, Ministry of Education, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2 \checkmark Department of Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

(Received 17 May 2005 ; revised manuscript received 20 June 2005)

Abstract

Using optimum valence bond scheme which reduces the computation effort, we study systematically the properties of the critical structures (critical points) of small clusters (up to four atoms) of elements in the second and third row of the periodic table. We also show the evolution process of the clusters from two atoms to four atoms. By examining the electronic structures of all clusters, we can understand why the four-atom clusters for specific elements can have three-dimensional structures with T_d symmetry. More interestingly, comparing the variation of the binding energy of such small clusters with the melting points and boiling points of corresponding pure element materials, we can understand the effect of the critical structures in the melting and boiling processes.

Keywords : optimum valence bond scheme, critical structure of clusters, cluster, first-principle molecular dynamics, material properties

PACC : 3640, 3120A

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2001CB610508), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10134010) and the National High-Tech ICF Committee of China.