

# 第一性原理对 $\text{NaBe}_n$ ( $n = 1-12$ ) 团簇最低能量 结构及其电子性质的研究\*

葛桂贤<sup>1)</sup> 井 群<sup>1)</sup> 杨 致<sup>1)</sup> 闫玉丽<sup>1)</sup> 雷雪玲<sup>1)</sup> 赵文杰<sup>1)</sup> 王清林<sup>1)</sup> 罗有华<sup>1)†</sup>

1) 河南大学物理与信息光电子学院理论物理研究所, 开封 475004)

2) 华东理工大学理学院, 上海 200237)

(2005 年 12 月 8 日收到, 2006 年 3 月 23 日收到修改稿)

从第一性原理出发对  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的最低能量结构和电子性质进行了研究. 结果表明, 掺杂原子 (Na) 导致主团簇  $\text{Be}_n$  的几何结构发生显著变化, 出现了共价键和金属键的成键特性; Na-Be 最近邻间距和能隙随着团簇尺寸的增加出现了振荡;  $n = 4$  是团簇的幻数.

关键词:  $\text{NaBe}_n$  团簇, 最低能量结构, 电子性质

PACC: 3640, 3640B, 7115M

## 1. 引 言

在过去的十几年中, 原子团簇的结构和稳定性得到了广泛的研究<sup>[1-5]</sup>. 由于小团簇的物理和化学特性有别于单个原子、分子和块体物质, 人们希望合成具有独特性质的由团簇构成的新材料<sup>[6-8]</sup>. 近几年来, 人们对金属团簇在理论或实验方面进行了深入研究<sup>[9, 10]</sup>, 尤其对金属团簇的各种性质随着团簇尺寸变化的规律有着极大兴趣. 由于二价碱土金属原子最外层电子排布  $ns^2$  与氦原子的闭壳层电子结构  $1s^2$  相似, 所以小的二价碱土金属团簇原子之间的相互作用类似于范德瓦尔斯相互作用, 表现为分子键特性, 而非通常金属所有的金属键. 这必然导致二价碱土金属团簇的最低能量结构与其他金属团簇的最低能量结构有很大不同, 激起了人们对碱土金属团簇的研究兴趣<sup>[11, 12]</sup>. 众所周知, 碱金属原子比碱土金属原子少一个价电子, 一个碱金属原子掺杂在碱土金属团簇中, 掺杂团簇的性质将有所改变. 小的  $X\text{Be}_n$  ( $X = \text{Na}, \text{K}, \dots$ ) 团簇原子间的相互作用是否还类似于范德瓦尔斯相互作用, 随着团簇尺寸的增加, 团簇的结构及其电子性质怎样变化, 这些都是需要探讨的问题. 据我们所知, 掺杂的团簇  $\text{NaBe}_n$  ( $n =$

$1-12$ ) 最低能量结构及其电子性质还未见相关报道. 本文从第一性原理出发研究了  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的最低能量结构及其电子性质, 并与  $\text{Be}_n$  团簇进行了比较. 下面给出理论方法和对结果的详细讨论.

## 2. 理论方法

为了得到  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的最低能量结构, 我们选取了不同的同分异构体作为其初始构型, 这些构型的选取是基于对对称性的考虑和单一组元  $\text{Be}_n$  团簇的性质<sup>[11]</sup>. 对这些初始构型用半经验的方法进行预优化, 然后在 DFT/6-311G\* 基组的水平上选用 B3LYP 方法进一步优化, 最终得到了  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的最低能量结构和最高占据分子轨道-最低未占据分子轨道的能隙 (HOMO-LUMO gap) 等. 为了验证所选方法的合理性, 我们在相同的条件下计算了铍二聚体 ( $\text{Be}_2$ ) 的键长和平均结合能. 计算结果表明,  $\text{Be}_2$  键长为  $2.49\text{\AA}$ , 平均结合能为  $0.10\text{eV}$ , 与实验值  $2.47\text{\AA}$   $0.11\text{eV}$  符合得很好<sup>[13, 14]</sup>. 由于 B3LYP 方法可以很好地描述铍二聚体 ( $\text{Be}_2$ ), 所以我们认为这种方法也适用于  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇. 所有的

\* 国家自然科学基金(批准号: 10174086)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yhluo@siom.ac.cn

计算均是在 Gaussian03<sup>[15]</sup>程序上进行的,计算中采用的能量收敛判据为  $10^{-5}$  eV.

### 3. 结果与讨论

图 1 给出了  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 2-12$ ) 团簇的最低能量结构,作为对比在图 2 中给出了  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 2-6$ ) 团簇的亚稳态结构.从图 1 可以看出,  $\text{NaBe}_2$  的最低能量结构是等腰三角形,具有  $C_{2v}$  的对称性,而不是  $\text{Be}_3$  最低能量结构的等边三角形和  $D_{3h}$  的对称性.对于  $\text{NaBe}_3$ ,其最低能量结构是畸变的四面体,具有  $C_s$  的对称性,而与之对应的  $\text{Be}_4$  的最低能量结构却是正四面体,具有  $T_d$  的对称性;值得一提的是  $\text{NaBe}_3$  有一个平面结构的同分异构体(见图 2),二者的能量相差很小,仅比畸变四面体的能量高 0.1 eV.  $\text{NaBe}_4$  的最低能量结构是三角双锥,  $\text{Na}$  位于锥顶,具有  $C_{2v}$  的对称性.  $\text{NaBe}_5$  的最低能量结构是四边双

锥,具有  $C_{4v}$  的对称性.从  $n = 6$  开始出现棱柱的生长模式,  $\text{NaBe}_6$  的最低能量结构是戴帽三角反棱柱,具有  $C_{3v}$  的对称性.  $\text{NaBe}_7$ ,  $\text{NaBe}_8$  的最低能量结构也是戴帽三角反棱柱(分别是戴两个帽的三角反棱柱和戴三个帽的三角反棱柱).从几何结构上可以清楚地看出  $\text{NaBe}_7$  和  $\text{NaBe}_8$  是基于  $\text{NaBe}_6$  生长而成,因此  $\text{NaBe}_6$  比  $\text{NaBe}_7$  和  $\text{NaBe}_8$  稳定.  $\text{NaBe}_9$  的最低能量结构有  $C_{4v}$  的对称性.从  $n = 10$  开始出现二十面体的生长模式.  $\text{NaBe}_{10}$ ,  $\text{NaBe}_{11}$ ,  $\text{NaBe}_{12}$  分别具有  $C_s$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_1$  的对称性.从这些团簇的生长模式可以看出:1) 增加的 Be 原子没有与 Na 原子直接结合,而是易于与 Be 原子结合,这对它们的成键特性有很重要的影响,下面将具体讨论;2)  $n \geq 4$  时,  $\text{Na}$  没有被 Be 原子包围,这是由于 Na 的半径(1.86 Å)比 Be 的半径(0.89 Å)大,且电负性(0.9)比 Be 的电负性(1.5)小;3) 掺杂原子团簇的几何结构与主团簇的几何结构不同.

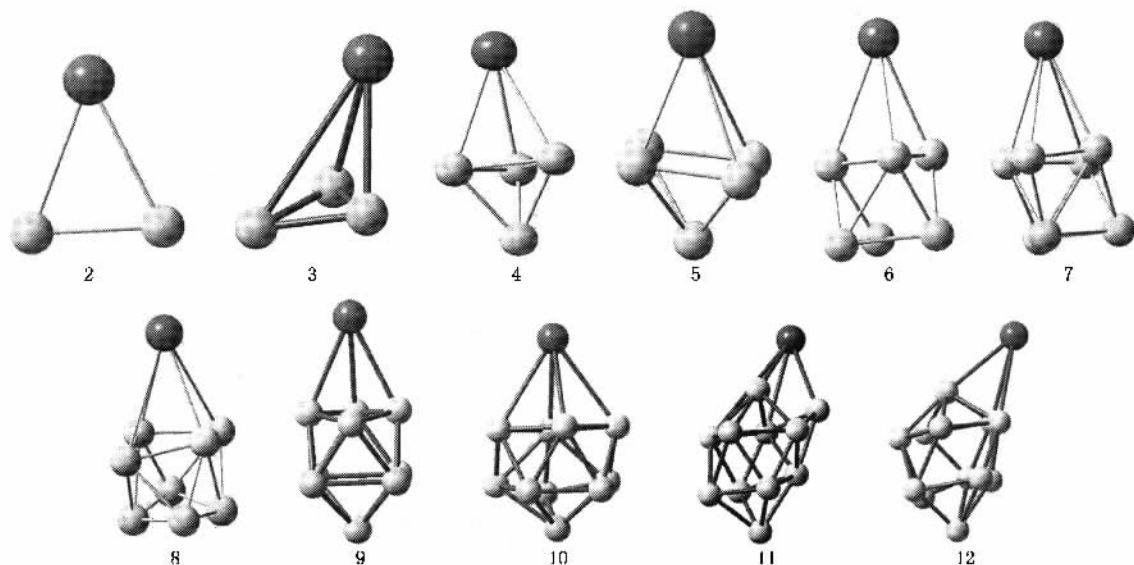


图 1  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 2-12$ ) 团簇的最低能量结构(浅色的代表 Be 原子,深色的代表 Na 原子)

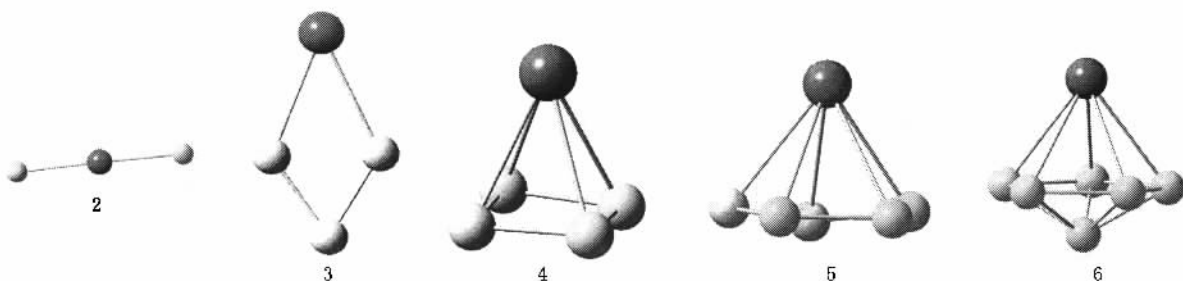


图 2  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 2-6$ ) 团簇的亚稳态结构(浅色的代表 Be 原子,深色的代表 Na 原子)

下面给出  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的二阶能量差分、能隙、平均结合能和 Na-Be 最近邻键长随团簇尺寸的变化规律, 分别展示在图 3、图 4、图 5、图 6 中. 二阶能量差分 and 平均结合能的计算公式如下:

$$\Delta_2 E[\text{NaBe}_n] = E[\text{NaBe}_{n-1}] + E[\text{NaBe}_{n+1}] - 2E[\text{NaBe}_n], \quad (1)$$

$$E_b[\text{NaBe}_n] = (-E[\text{NaBe}_n] + nE[\text{Be}] + E[\text{Na}])(n+1). \quad (2)$$

为了便于分析和讨论, 这里用 Be 原子的个数  $n$  来标识不同的  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇. 其中  $E(n)$  为  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的总能量.

众所周知  $\Delta_2 E$  是反映团簇稳定性的一个很敏感的量,  $\Delta_2 E$  值越大团簇越稳定. 从图 3 可以看出随着团簇尺寸的增大二阶能量差分 ( $\Delta_2 E$ ) 呈现出波动性,  $n = 4$  时出现了峰值, 这表明  $\text{NaBe}_4$  团簇是最稳定的. 从图 4 中能隙随团簇尺寸的变化规律可以看出随着  $n$  的变化能隙也出现了振荡.  $n = 4$  时, 能隙与相邻团簇相比也出现了最大值. 从图 5 所示平均结合能曲线上可以看出, 当  $n \leq 4$  时, 平均结合能显著增加, 对应着 Na-Be 的最近邻键长逐渐减小,  $n = 4$  时出现了峰值;  $n \geq 5$  平均结合能增加, 这与较高的配位数结构有关;  $n \geq 10$  时平均结合能变化比较平缓. 二阶能量差分、能隙和平均结合能都表明 4 是  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的幻数.

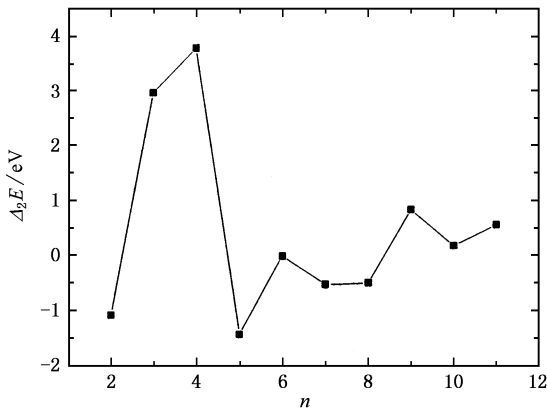


图 3  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 2-12$ ) 相邻团簇二阶能量差分  $\Delta_2 E$

我们对  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇原子间成键特性进行了分析, 结果表明, 小的  $\text{NaBe}_n$  ( $n \leq 6$ ) 团簇已经具有共价键的特性, 典型代表是  $\text{NaBe}_4$ , 其最高占据轨道的  $\alpha, \beta$  等密度面分布如图 7 所示. 从图中可以看到 Be-Be 已具有共价键特性, 而 Na-Be 有类共价

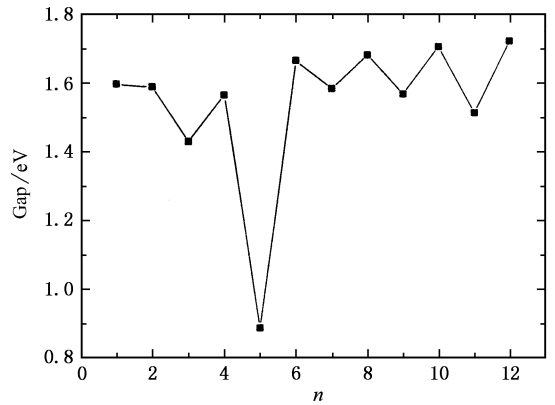


图 4  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的能隙 (HOMO-LUMO gap)

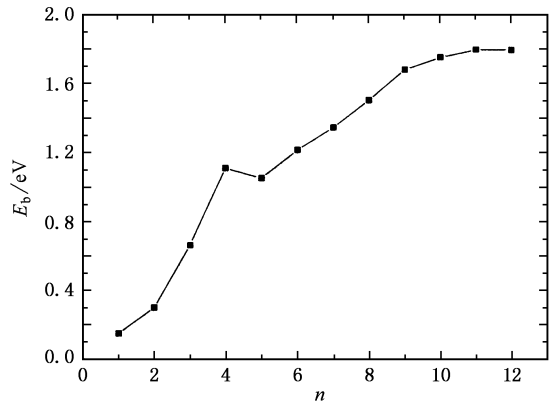


图 5  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇平均结合能  $E_b$

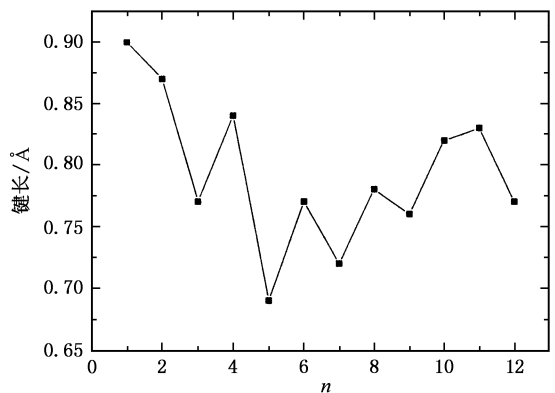


图 6  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇 Na-Be 最近邻键长 (单位: Å)

键的特性. 这和小的  $\text{Be}_n$  团簇原子间的类范德瓦尔斯作用<sup>[11]</sup>不同. 对于大的  $\text{NaBe}_n$  ( $n \geq 7$ ) 团簇, 原子之间的相互作用却有不同特性, 典型代表是  $\text{NaBe}_{10}$ , 其最高占据轨道的  $\alpha, \beta$  等密度面分布如图 8 所示. 从图中可看出 Be-Be 具有金属键特性, 但 Na-

Be 却有类离子键特性.这是由于随着团簇尺寸的增加,大的  $\text{NaBe}_n$  团簇可以看成是  $\text{Be}_n$  团簇中掺杂一个 Na 原子而成,而大的  $\text{Be}_n$  团簇原子间有金属键特性<sup>[1]</sup>.

由 Mulliken 布局分析可知,对于  $\text{NaBe}_4$  团簇,Na 原子的电荷为  $0.245e$ ,而 Be 原子的电荷分别为

$-0.100e, -0.095e, -0.094e, 0.044e$ ,电荷从 Na 原子到 Be 原子团略有偏移.这表明 Na-Be 键为类共价键,Be-Be 键为共价键.同时我们计算了  $\text{NaBe}_4$  的静电吸引能,发现计算结果比该团簇的平均结合能小,表明团簇中有共价键成分.这都和上面等密度面的分析结果相符合.

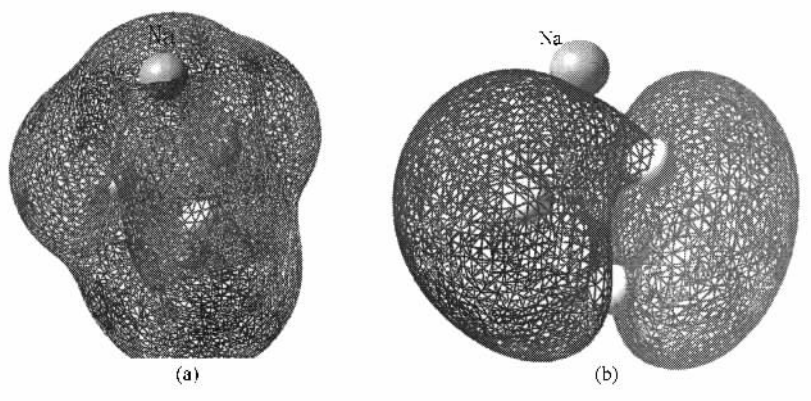


图 7  $\text{NaBe}_4$  团簇最高占据轨道等密度面分布 (a)  $\alpha$  轨道 (b)  $\beta$  轨道 (浅色代表 Be 原子,深色代表 Na 原子)

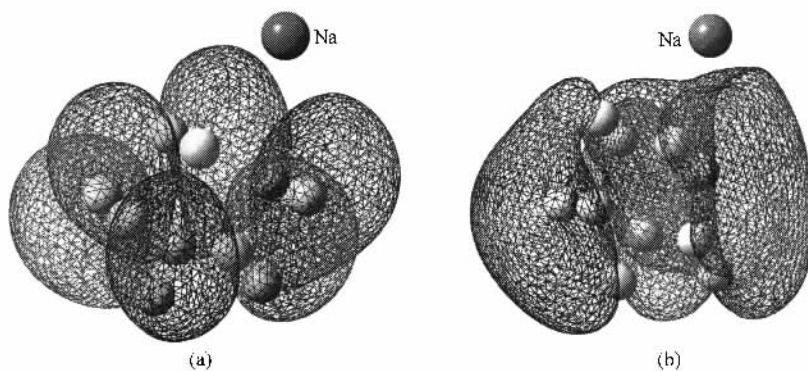


图 8  $\text{NaBe}_{10}$  团簇最高占据轨道等密度面分布 (a)  $\alpha$  轨道 (b)  $\beta$  轨道 (浅色代表 Be 原子,深色代表 Na 原子)

## 4. 结 论

从第一性原理出发,利用密度泛函理论中的 B3LYP 方法,在 Gaussian03<sup>[15]</sup>程序上计算了  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的最低能量结构及其电子性质.计算

结果表明掺杂原子 (Na) 导致主团簇  $\text{Be}_n$  的几何结构发生了显著变化,Na 没有被  $\text{Be}_n$  原子团包围;小的  $\text{NaBe}_n$  团簇原子之间的相互作用不是类范德瓦尔斯相互作用,而具有共价键的特性;大的  $\text{NaBe}_n$  团簇原子间具有金属键和离子键的特性.在  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1-12$ ) 团簇中, $\text{NaBe}_4$  是最稳定的团簇.

[1] Wang G H 2003 *Clusters Physics* (Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers) p7 (in Chinese) [王广厚 2003 团簇物理学 (上海:上海科技出版社) 第 7 页]

[2] Li E L, Yang C J, Chen G C et al 2005 *Acta Phys Sin.* **54** 4117 (in Chinese) [李恩玲、杨成军、陈贵灿等 2005 物理学报 **54** 4117]

- [ 3 ] Wang J L , Wang G H , Zhao J J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 205411
- [ 4 ] Wang H Y , Li X B , Tang Y J *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3565 ( in Chinese ) [ 王红艳、李喜波、唐永建等 2005 物理学报 **54** 3565 ]
- [ 5 ] Chen Y H , Zhang C R , Ma J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 0171 ( in Chinese ) [ 陈玉红、张材荣、马 军 2006 物理学报 **55** 171 ]
- [ 6 ] Kroto H W , Heath J R , O ' Brina S C , Curl R F , Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [ 7 ] Kratschmer W , Lamb L D , Fostiropoulos K , Huffman D R 1990 *Nature* **347** 354
- [ 8 ] Zhao J J , Xie R H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 035401
- [ 9 ] Wang Q , Sun Q , Yu J Z , Gu B L , Kawazoe Y 2000 *Phys. Rev. A* **62** 063203
- [ 10 ] Mao H P , Yang L R , Wang H Y *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5126 ( in Chinese ) [ 毛华平、杨兰蓉、王红艳等 2005 物理学报 **54** 5126 ]
- [ 11 ] Wang J L , Wang G H , Zhao J J 2001 *J. Phys : Condens. Matt.* **13** 753
- [ 12 ] Deshpande M , Dhavale A , Zope R R , Chacko S , Kanhere D G 2000 *Phys. Rev. A* **62** 063202
- [ 13 ] Huber K P , Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV* ( New York : Van Nostrand ) p286—288 , 304—306
- [ 14 ] Bondybey V E 1984 *Chem. Phys. Lett.* **109** 436
- [ 15 ] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B *et al* Gaussian 03 , Revision C.02 , Gaussian Inc. , Wallingford CT , 2004

## First-principles study of the lowest energy structures and electronic properties of $\text{NaBe}_n$ ( $n = 1—12$ ) clusters<sup>\*</sup>

Ge Gui-Xian<sup>1)</sup> Jing Qun<sup>1)</sup> Yang Zhi<sup>1)</sup> Yan Yu-Li<sup>1)</sup> Lei Xue-Ling<sup>1)</sup>  
Zhao Wen-Jie<sup>1)</sup> Wang Qing-Lin<sup>1)</sup> Luo You-Hua<sup>1)†</sup>

1) *Institute of Theoretical Physics , School of Physics and Information Optoelectronics , Henan University , Kaifeng 475004 , China*

2) *School of Science , East China University of Science and Technology , Shanghai 200237 , China*

( Received 8 December 2005 ; revised manuscript received 23 March 2006 )

### Abstract

The geometric configuration and electronic structure of  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1—12$ ) clusters have been studied by using density functional theory ( DFT ). The results show that the atomic structures of  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1—12$ ) clusters are significantly different from the host geometries ; the nearest inter-atomic distances of Na-Be and the energy gaps ( HOMO-LUMO ) oscillate with increasing size . It is found that at size  $n = 4 , 6$  and  $9$  , the clusters are more stable than neighboring ones , especially the  $\text{NaBe}_4$  cluster . Also , the evolution with increasing size for the electronic properties of  $\text{NaBe}_n$  ( $n = 1—12$ ) clusters are discussed .

**Keywords :**  $\text{NaBe}_n$  clusters , lowest-energy structures , electronic properties

**PACC :** 3640 , 3640B , 7115M

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10174086 ).

† Corresponding author. E-mail : yhluo@siom.ac.cn