

密度泛函理论研究 $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇的结构和电子性质*

葛桂贤^{1)†} 罗有华²⁾

1) 石河子大学师范学院物理系, 石河子 832003)

2) 华东理工大学物理系, 上海 200237)

(2007 年 11 月 13 日收到, 2008 年 3 月 26 日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的广义梯度近似对 $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇的几何构型进行优化, 并对能量、频率和电子性质进行了计算. 结果表明, 当 $n = 2, 3$ 时, 团簇的最低能量结构是平面结构; 当 $n \geq 4$ 时, 团簇的最低能量结构可以看成是由 $Mg_2 O_2$ 和 $Mg_3 O_3$ 单元组成的三维结构. $O-Mg-O$ 的钝角和较多的电荷转移对团簇的稳定性起着重要的作用. 随着团簇尺寸的增大, 转移的电荷逐渐增加, 转移的电荷量有达到块体中电荷值的趋势. 团簇的垂直电离势、亲和势和最高已占据轨道与最低未占据轨道的能隙表明, $Mg_3 O_3$ 和 $Mg_6 O_6$ 是稳定的团簇.

关键词: $Mg_n O_n$ 团簇, 几何结构, 电子性质

PACC: 3640, 3640B

1. 引 言

团簇的性质既不同于块体材料, 又不同于其组成分子, 具有明显的尺寸依赖性. 团簇的结构和性质的研究对于理解物质从微观到宏观的过渡具有重要作用. 由于其特殊的物理化学性质, 团簇的研究已引起物理、化学和材料等领域科研人员的广泛兴趣^[1-5]. 混合团簇是由若两个以上的原子、分子和离子组成的相对稳定的聚集体, 以物理或化学结合力而形成. 近年来, 随着单一成分团簇研究的逐步深入, 混合团簇的研究逐渐成为团簇科学的前沿课题^[6-10].

氧化镁块体具有高温稳定性等性质, 其块体有重要的应用前景. 到目前为止, 对于氧化镁固体的研究比较多, 但是对于氧化镁团簇的研究还比较有限. 由氧化镁分子和氧化镁块体的性质可知, 氧化镁团簇具有不同于其分子和块体的性质, 在该团簇体系存在着共价键和离子键共存到块体离子键的过渡, 因此研究氧化镁团簇是非常有意义的. 本文采用第一性原理的方法对氧化镁团簇进行了系统的研

究, 对其结构和电子进行了分析. 结果表明: 较大尺寸的氧化镁团簇中存在 $Mg_2 O_2$ 和 $Mg_3 O_3$ 亚单元, 这对于进一步了解团簇结构随团簇尺寸增加不断变化的规律有所帮助; $Mg_3 O_3$ 和 $Mg_6 O_6$ 团簇具有较大的能隙, 表明这些团簇是组装某些特殊性能的半导体光电器件材料. 在半导体器件、光电器件等方面具有潜在的应用价值. 随着团簇尺寸的增加, 镁原子转移的电荷逐渐增加, 转移的电荷量有达到块体中电荷值的趋势.

2. 计算方法

采用密度泛函理论(DFT)下的广义梯度近似(GGA), 用 DMol³ 软件包^[11]对全部构型进行结构优化和电子性质计算. 在 GGA 中, 选择 Perdew-Wang (PW91) 交换关联泛函^[12]. 所有的计算均是在 Medium 网格下完成的, 采用带极化的双数值原子基组(DNP)进行全电子计算, 自洽过程以体系的能量和电荷密度分布是否收敛为依据, 精度均优于 10^{-5} a. u., 梯度和位移的收敛精度优于 10^{-2} a. u./nm 和 10^{-4} nm, 能量的收敛精度优于 2×10^{-5} a. u.. 另外,

* 石河子大学科研基金(批准号: RCZX200747)资助的课题.

† E-mail: geguixian@126.com

在缺省轨道占据拖尾效应参数下,对 $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇的所有几何构型进行优化、能量和性质计算,在拖尾效应参数为 $0.005a.u.$ 时计算其频率. 为了对所用计算方法进行标定,分别用 PW91, Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP), Becke-Perdew (BP) 和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函计算了二聚体 MgO 的结合能、键长和振动频率,表 1 给出了不同方法的计算结果与实验值的对比. 计算结果表明,选择 PW91 交换关联泛函计算的 MgO 二聚体结合能、键长和振动频率与实验值符合很好. 由于该方法很好地描述了 MgO 二聚体,于是我们认为这种方法也适用于 $Mg_n O_n$ 团簇.

表 1 不同的计算方法得到的 MgO 二聚体结合能 E_b 、键长 R 和振动频率 ω 与实验值的对比

	PW91	BLYP	BP	PBE	实验值 ^[13]
E_b/eV	3.2054	4.3003	3.0928	3.1970	3.5124
R/nm	0.1767	0.1779	0.1770	0.1778	0.1749
ω/cm^{-1}	739.79	724.05	738.36	696.10	785.0

3. 结果及讨论

3.1. 几何结构

在几何优化的基础上对频率进行了计算,把能量最低且振动频率为正值的结构确定为最低能量结构. 图 1 给出了 $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇的最低能量结构和一些亚稳态结构,能量按照由低到高的顺序排列. $Mg_2 O_2$ 团簇的最低能量结构是菱形 (D_{2h}), $Mg-O$ 键长为 $0.1833 nm$, $O-Mg-O$ 夹角是 100.096° . 近似线形结构 (C_s) 的能量比最低能量结构高 $1.3203 eV$. 三角锥结构 (C_{2v}) 的能量比最低能量结构高 $2.7428 eV$. 另外两个平面结构是梯形和 Y 形结构. 当 $n = 3$ 时,团簇的最低能量结构是一个六边环形结构 (C_{3v}), 其中 $Mg-O$ 键长为 $0.1842 nm$, $O-Mg-O$ 夹角为 $136.422^\circ-136.524^\circ$. 线形结构 ($C_{\infty v}$) 的能量比最低能量结构高 $2.9203 eV$. 其他几个亚稳态结构如图 1 中的 3C 和 3D 所示. 当 $n = 4$ 时,团簇的最低能量结构是六面体 (T_d), 该结构可以看成是有 2 个 $Mg_2 O_2$ 单元组合而成,其中 $Mg-O$ 键长为 $0.1965-0.1971 nm$, $O-Mg-O$ 的角度为 $95.955^\circ-96.199^\circ$. 平面八边形结构比最低能量结构高 $0.9792 eV$. 畸变反四棱柱形结构的能量比最低能

量结构高 $4.9292 eV$. $Mg_5 O_5$ 团簇的最低能量结构 (C_1) 可以看成是在图 1 中 4A 结构的基础上吸附一个氧化镁分子生长而成,该结构中 $O-Mg-O$ 的角度为 $93.224^\circ-126.318^\circ$. 其他亚稳态结构如图 1 中 5B 5C 和 5D 所示. 一个六边棱柱形结构 (D_{3d}) 是 $Mg_6 O_6$ 团簇的最低能量结构,该结构可以看成是由两个最低能量结构的 $Mg_3 O_3$ 单元组合而成. 孪生四棱柱形结构 (D_2) 的能量比最低能量结构高 $0.3827 eV$. 3 个 $Mg_3 O_3$ 和 6 个 $Mg_2 O_2$ 单元嵌套组成的结构 (C_1) 是 $Mg_7 O_7$ 团簇的最低能量结构,其中 $O-Mg-O$ 的角度为 $94.281^\circ-122.107^\circ$. 在图 1 中 6A 结构的基础上吸附 1 个氧化镁分子的结构 (C_1) 是亚稳态结构,该结构的能量比最低能量结构高 $0.4566 eV$. 在图 1 中 6B 结构的基础上吸附 1 个氧化镁分子的结构比最低能量结构高 $1.2101 eV$. $Mg_8 O_8$ 团簇的最低能量结构 (S_4) 是由 4 个 $Mg_3 O_3$ 单元和 6 个 $Mg_2 O_2$ 单元嵌套组成, $O-Mg-O$ 的角度为 $94.007^\circ-128.226^\circ$. 由 2 个四棱柱组成结构的能量 (D_{2d}) 比最低能量结构高 $0.2621 eV$.

从以上的分析可以看出, $n = 2, 3$ 时,团簇的最低能量结构是平面结构,当 $n \geq 4$ 时,团簇最低能量结构是三维结构,且三维结构可以看成是由 $Mg_2 O_2$ 和 $Mg_3 O_3$ 单元组成. 在最低能量结构中, $O-Mg-O$ 角都为钝角.

3.2. $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇的相对稳定性和化学活性

为了研究团簇的相对稳定性,图 2 给出了 $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇的平均结合能 E_b 随团簇尺寸变化的规律. 团簇平均结合能的计算公式如下:

$$E_{[Mg_n O_n]} = (-E_{[Mg_n O_n]} + nE_{[Mg]} + nE_{[O]})(2n), \quad (1)$$

其中 $E_{[Mg_n O_n]}$, $E_{[Mg]}$ 和 $E_{[O]}$ 分别为最稳定结构的 $Mg_n O_n$ 总能量、Mg 和 O 原子的总能量. 从图 2 可以看出,随着团簇尺寸的增加, $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇最稳定结构的平均结合能是增大的,因此团簇在生长过程中能继续获得能量.

电离势和亲和势是反映团簇稳定性的物理量. 团簇的电离势 P_i 是指一个中性团簇失去一个电子的结合能,可以通过计算中性团簇基态能量和阳离子基态能量之差得到. 如果中性团簇和阳离子保持各自基态的几何构型,得到的是绝热电离势. 如果

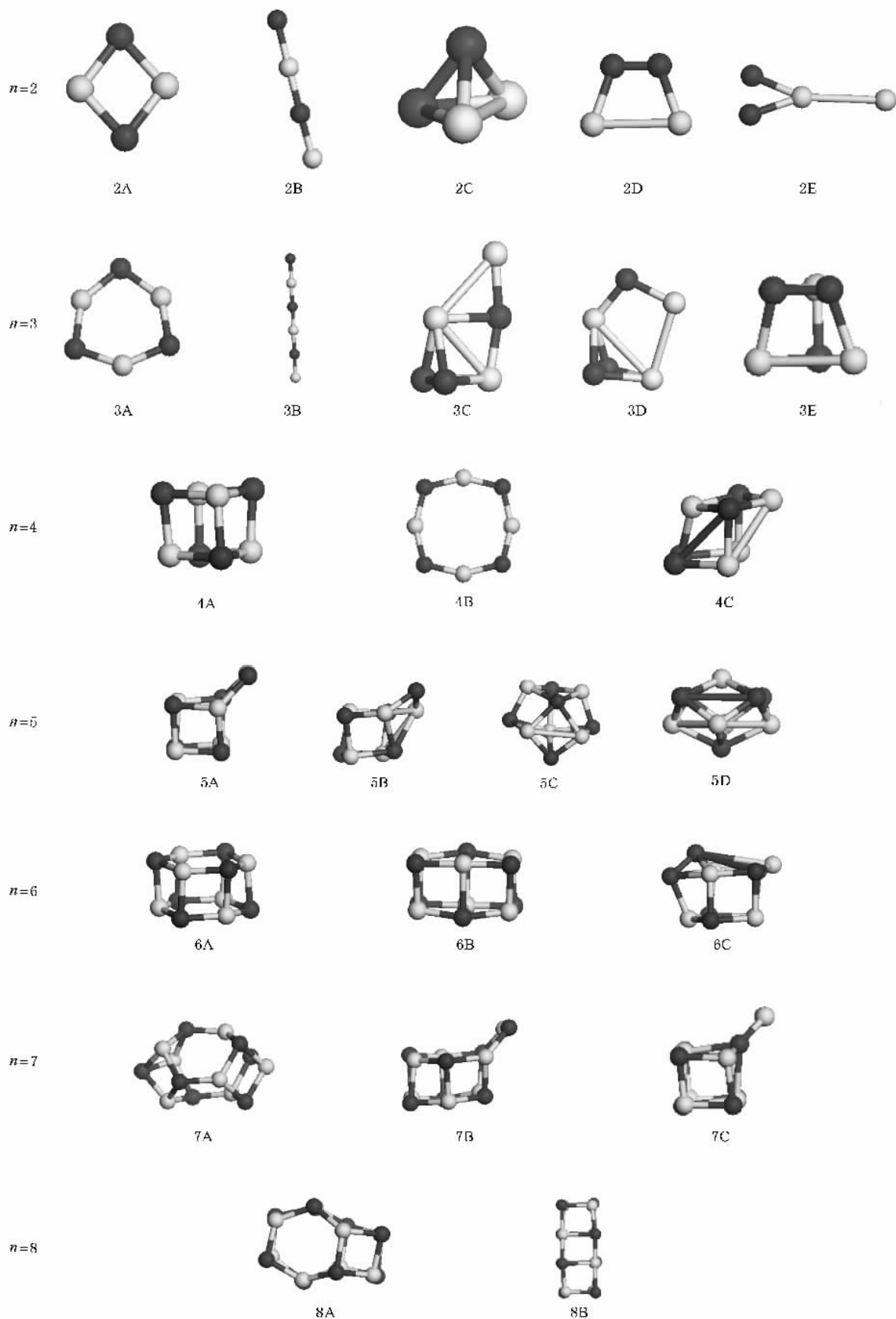


图1 $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇最低能量和一些亚稳态的几何结构 深色代表 O 原子, 浅色代表 Mg 原子

阳离子采用中性团簇基态的几何构型, 所得到的称为第一类垂直电离势. 团簇的亲势 E_a 是指一个中性团簇得到一个电子的结合能, 可以通过计算中性团簇基态能量和阴离子基态能量差得到. 如果中性团簇和阴离子保持各自基态的几何构型, 所得的是绝热亲势. 如果阴离子采用中性团簇基态的几何构型, 所得到的称为垂直亲势 E_{av} . 垂直电离势 P_{iv} 和垂直亲势 E_{av} 的定义分别如下:

$$P_{iv} = E_{[Mg_n O_n]^+} - E_{[Mg_n O_n]}, \quad (2)$$

$$E_{av} = E_{[Mg_n O_n]} - E_{[Mg_n O_n]^-}, \quad (3)$$

式中 $E_{[Mg_n O_n]^+}$, $E_{[Mg_n O_n]}$ 和 $E_{[Mg_n O_n]^-}$ 分别为带一个单位正电荷的 $Mg_n O_n$ 、中性 $Mg_n O_n$ 和带一个单位负电荷的 $Mg_n O_n$ 团簇最低能量结构的能量. 图 3 给出了 $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇最低能量结构的垂直电离势, 垂直电离势的值越大, 表明该团簇越稳定. 从图 3 可以看出, 垂直电离势随团簇尺寸的增加出现了奇偶振荡. 当 $n = 3, 6$ 时, 电离势出现了峰值, 与近邻团簇相比, $Mg_3 O_3$ 和 $Mg_6 O_6$ 团簇是比较稳定的, 这表明 3 和 6 是团簇的幻数. 图 4 给出了团簇的垂直亲势随团簇尺寸的变化规律, 垂直亲势的值越小, 团簇越稳定. 从图 4 可以看出, 垂直亲势随着团簇尺寸的增加, 同样出现了振荡趋势. 当 $n = 3, 6$ 时, 出现了极小值, 这同样表明 3 和 6 是团簇的幻数.

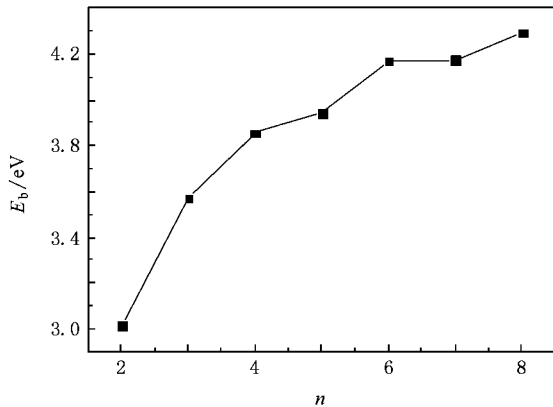


图 2 $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇最低能量结构的平均结合能 E_b

图 5 给出了团簇的最高已占据轨道与最低未占据轨道的能隙 E_g 随团簇尺寸的变化规律. 能隙 E_g 反映了电子从占据轨道向未占据轨道发生跃迁的能力, 在一定程度上代表分子参与化学反应的能力. 从图 5 可以看出, 与近邻尺寸的团簇相比, $Mg_3 O_3$ 和 $Mg_6 O_6$ 团簇的能隙较大, 说明 $Mg_3 O_3$ 和 $Mg_6 O_6$ 团簇的

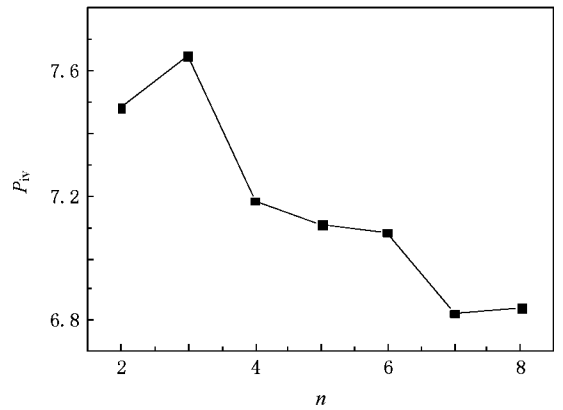


图 3 $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇最低能量结构的垂直电离势

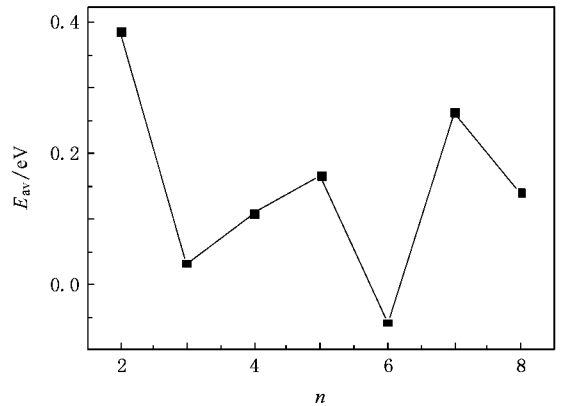


图 4 $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇最低能量结构的垂直亲势

化学活性比较弱且比较稳定. 这与前面垂直电离势和垂直亲势的分析结果是一致的. 通过计算, $Mg_3 O_3$ 和 $Mg_6 O_6$ 团簇具有较大的能隙, 分别为 2.98757 和 3.28897 eV, 表明这些团簇是组装某些特殊性能的半导体光电器件材料, 在半导体器件、光电器件等方面具有潜在的应用价值.

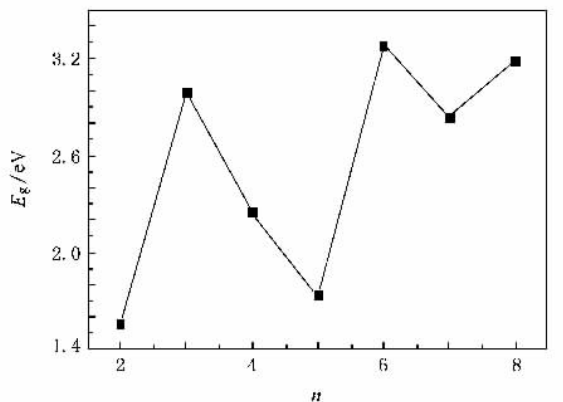


图 5 $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇最低能量结构的能隙 E_g

为了进一步研究团簇的稳定性, 表 2 列出了团簇最低能量结构和亚稳态结构中 Mg 和 O 原子间的键长、O—Mg—O 的键角以及 Mg 和 O 原子电荷. 从表 2 可知, Mg 的阳离子特性和 O 的阴离子特性在所有的团簇中都表现了出来. 随着团簇尺寸的增大, Mg 原子失去的电子数越来越多, Mg 和 O 原子间离子性越来越强. 对于所有的团簇, 最低能量结构的团簇中 Mg 原子失去的电子数都比亚稳态结构中 Mg

原子失去的电子数多, 电荷转移得越多团簇越稳定, 这表明团簇的稳定性与电荷转移的多少有关. 另外, 随着团簇尺寸的增加, Mg 原子向 O 原子转移的电荷逐渐增加, 表明转移的电荷量有达到块体中电荷值的趋势. 从表 2 可以看出, 在最低能量结构中 O—Mg—O 的键角都是钝角, 在亚稳态结构中, 有一些 O—Mg—O 的键角是锐角, 这说明 O—Mg—O 的钝角对于团簇的稳定性有重要的影响.

表 2 $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇最低能量结构(全局最小)和一些亚稳态结构的对称性、Mg—O 键长、O—Mg—O 键角以及 Mg 和 O 原子电荷

团簇	点群	Mg—O 键长/nm	O—Mg—O 键角($^{\circ}$)	Mg 原子电荷/ e	O 原子电荷/ e
$Mg_2 O_2$ (2A)	D_{2h}	0.1883	100.096	0.930	-0.930
$Mg_2 O_2$ (2B)	C_s	0.1795—0.1854	179.868	0.816	-0.816
$Mg_2 O_2$ (2C)	C_{2v}	0.1972—0.1976	48.151, 48.086	0.511	-0.511
$Mg_3 O_3$ (3A)	C_{3v}	0.1841, 0.1842	136.422—136.524	0.958	-0.958
$Mg_3 O_3$ (3B)	$C_{\infty v}$	0.1795—0.1861	180.000	0.871	-0.871
$Mg_3 O_3$ (3C)	C_1	0.1874—0.2061	46.748—99.641	0.670	-0.670
$Mg_4 O_4$ (4A)	T_d	0.1965—0.1971	95.955—96.199	0.980	-0.980
$Mg_4 O_4$ (4B)	C_1	0.1825—0.1827	152.616—153.348	0.961	-0.961
$Mg_5 O_5$ (5A)	C_1	0.1809—0.2001	93.224—126.318	0.976	-0.976
$Mg_5 O_5$ (5B)	C_1	0.1849—0.2248	85.941—134.034	0.968	-0.968
$Mg_6 O_6$ (6A)	D_{3d}	0.1919—0.2016	94.939—127.980	0.996	-0.996
$Mg_6 O_6$ (6B)	D_2	0.1945—0.2188	89.342—98.553	0.993	-0.993
$Mg_7 O_7$ (7A)	C_1	0.1893—0.1969	94.281—122.107	0.995	-0.995
$Mg_7 O_7$ (7B)	C_1	0.1803—0.3527	69.363—133.262	0.993	-0.993
$Mg_8 O_8$ (8A)	S_4	0.1899—0.1996	94.007—128.226	1.017	-1.017
$Mg_8 O_8$ (8B)	D_{2d}	0.1899—0.1996	94.007—128.226	1.002	-1.002

4. 结 论

采用 DFT 中的 GGA 对 $Mg_n O_n$ ($n = 2-8$) 团簇的几何构型进行了优化, 并对能量、频率和电子性质进行了计算. 结果表明, 当 $n = 2, 3$ 时, 团簇的最低能量结构是平面结构; 当 $n \geq 4$ 时, 团簇的最低能量结构是三维结构, 且三维结构中存在着 $Mg_2 O_2$ 和

$Mg_3 O_3$ 的亚单元. 另外, O—Mg—O 的钝角和较多的电荷转移对团簇的稳定性起着重要的作用. 随着团簇尺寸的增加, Mg 原子向 O 原子转移的电荷逐渐增加, 表明团簇中电荷的转移数值有达到块体中电荷值的趋势. 通过对电子性质的分析得出, $Mg_3 O_3$ 和 $Mg_6 O_6$ 团簇具有较大的能隙, $n = 3, 6$ 是团簇的幻数.

[1] Wang J L, Wang G H, Zhao J J 2001 *J. Phys. : Condens. Matter* **13** 753

[2] Zhao J J 2001 *Phys. Rev. A* **64** 043204

[3] Wang J L, Yang M L, Wang G H, Zhao J J 2003 *Chem. Phys. Lett.* **367** 448

[4] Temelso B, Sherrill C D 2005 *Chem. Phys.* **122** 064315

[5] Thomas O C, Zheng W J, Xu S J, Bowen Kit H Jr 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 213403

[6] Li E L, Yang C J, Chen G C, Wang X W, Ma D M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4117 (in Chinese) [李恩玲、杨成军、陈贵灿、王雪雯、马德明 2005 物理学报 **54** 4117]

[7] Luo C L, Zhou T H, Zhang Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 54 (in Chinese) [罗成林、周廷怀、张益 2000 物理学报 **49** 54]

[8] Song B, Ling L, Cao P L 2004 *Chin. Phys.* **13** 489

[9] Lü J, Xu X H, Wu H S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1050 (in Chinese) [吕瑾、许小红、武海顺 2004 物理学报 **53** 1050]

- [10] Quan H J , Gong X G 2000 *Chin. Phys.* **9** 656
- [11] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [12] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [13] Ruetter F , Sánchez M , Añez R , Bermúdez A , Sierraalta A 2005 *J. Mol. Struct. : Theochem.* **729** 19

Density functional theory study of the structure and electronic properties of Mg_nO_n ($n = 2-8$) clusters^{*}

Ge Gui-Xian^{1)†} Luo You-Hua²⁾

¹⁾ Department of Physics , Normal College , Shihezi University , Shihezi 832003 , China)

²⁾ Department of Physics , East China University of Science and Technology , Shanghai 200237 , China)

(Received 13 November 2007 ; revised manuscript received 26 March 2008)

Abstract

Geometric structures of Mg_nO_n ($n = 2-8$) clusters are optimized by using the generalized gradient approximation density functional theory. Energy , vibrational frequency and electronic properties have been calculated. The geometries of the global minima of Mg_nO_n ($n = 2, 3$) are ring-like. The three-dimensional structures of Mg_nO_n ($n \geq 4$) may be built from Mg_2O_2 and Mg_3O_3 rings. The stability of clusters gained from obtuse O—Mg—O angles and much charge transfer. The transferred charge increases between Mg and O atoms with cluster size increasing , showing a tendency towards bulk charges. Mg_3O_3 and Mg_6O_6 clusters are shown to be more stable than neighboring ones by the investigations on vertical ionization potential , electron affinities and the energy gaps between the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals.

Keywords : Mg_nO_n clusters , geometries , electronic properties

PACC : 3640 , 3640B

^{*} Project supported by the Scientific Research Foundation of Shihezi University , China (Grant No. RCZX200747).

[†] E-mail : geguixian@126.com