

# 氧化镁纳米管团簇电子结构的密度泛函研究\*

陈 亮<sup>1)†</sup> 徐 灿<sup>1)†</sup> 张小芳<sup>1)</sup>

1) (兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

2) (浙江林学院理学院, 临安 311300)

(2008 年 4 月 18 日收到, 2008 年 6 月 10 日收到修改稿)

用密度泛函理论(DFT)的杂化密度泛函 B3LYP 方法在 6-31G(d)基组水平上对 MgO 纳米管团簇的二元环双管、三元环、三元环双管三种构型共 21 个团簇进行优化, 对各构型的平均结合能、能隙、平均原子电荷以及总电荷密度进行了理论研究. 结果表明, 平均结合能和配位数呈线性关系, 随着纳米管的生长, 团簇的稳定性增加, 其中以三元环纳米管最为稳定, 生长过程中发生原子间的电荷转移现象. 预测出至无限长时的平均原子电荷分别为 1.298, 1.270, 1.306. 混合离子共价键始终存在于 MgO 纳米管团簇之中.

关键词: 氧化镁, 纳米管团簇, 密度泛函理论, 电子结构

PACC: 3640B, 6146, 3120J

## 1. 引 言

固体 MgO 是典型的宽带隙绝缘体, 是优异的高熔点惰性材料, 被广泛应用于各种化学反应的基质材料中. 近年来, 随着纳米技术的日新月异的发展, 合成出了各种 MgO 纳米结构, 如 MgO 纳米棒、纳米管束等<sup>[1,2]</sup>. 这些结构表现出很多与固体结构不同的新奇的物理化学特性. 物理化学性质的尺寸依赖<sup>[3,4]</sup>现象普遍存在于各种纳米团簇之中. Fang 等<sup>[5]</sup>利用简单的化学方法合成出的 MgO 纳米花结构, 具有非常高的相对介电常数. MgO 纳米棒合并到 (Bi, Pb)-2223 超导体中, 可以显著提高临界电流密度<sup>[6]</sup>. MgO 纳米团簇一时引起物理和化学界的普遍关注. 几年来, 各国研究人员对 MgO 纳米团簇的物理化学特性进行了大量的实验<sup>[7-9]</sup>和理论<sup>[10-13]</sup>研究. 在 MgO 纳米团簇的质谱实验中<sup>[9]</sup>, 单元个数较少的氧化镁团簇以纳米管状结构为主; 当单元个数大于 30 时产生团簇结构的变化, 形成面心立方的晶体结构. 各种对 MgO 中性和离子团簇的理论研究中<sup>[13,14]</sup>, 计算所得的结构均与实验相符, 并且得到了一系列同分异构体, 如二元环双管(2DMR)、三元环双管(3DMR)等类似管状结构的团簇.

Bilalbegovic<sup>[15]</sup>报道了 4 个 MgO 纳米管团簇的结构和电子属性的研究, 得到了氧原子的离子电荷为 1.4, 并得出在研究的纳米管中存在混合的离子共价键的重要结论. 遗憾的是, 目前对 MgO 纳米团簇在生长过程中物理及化学特性变化的研究工作仍未见报道. 本文采用密度泛函理论中的杂化密度泛函 B3LYP 方法<sup>[16,17]</sup>对氧化镁 2DMR, 3MR, 3DMR 纳米管共 21 个团簇作了优化计算, 研究对象的原子个数在 12—60 之间, 并系统地研究了在管状生长过程中的电子结构的变化. 大量理论计算结果表明, 应用杂化密度泛函 B3LYP 方法的计算拟合较好, 结果可信<sup>[18-20]</sup>. 本文给出了各团簇的结构构型、平均结合能( $E_b$ )、能隙( $E_{\text{Gap}}$ )、平均原子电荷、总电荷密度及这些参数随结构生长的变化曲线. 这对理解 MgO 小尺度团簇的稳定性规律, 结构变化对其物理化学性能的影响, 以及 MgO 纳米管在电子纳米器件、超导材料及其他方面的应用都有重要意义.

## 2. 计算方法

在质谱实验中发现大量 MgO 纳米管状结构, 以及在实验中通过简单的热力学方法就可制备出 MgO 纳米棒、纳米管束等. 利用以前线轨道理论为基础

\* 磁学与磁性材料教育部重点实验室开放项目(批准号: LZ015)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: cxulzu@yahoo.com

发展而成的价键优选法<sup>[21, 22]</sup>, 来研究小团簇的生长过程是一种简单有效的方法. 对 MgO 二元环结构 (2MR) 的前线轨道分析的工作中发现, 随着管长的增加, 前线轨道能级的电子轨道向管两端附近集中. 电子轨道波函数的这种分布使得 MgO 纳米管两端的化学反应活性最强, 有利于管的生长, 是实验中能够以简单方法制备出纳米管的重要原因. 关于 2MR 结构的前线轨道部分的结果, 即将在其他期刊上发表. 因此本文中的三种构型的初始结构的建模类似于实验中的 MgO 纳米管的生长, 首先分别用规则的 2MR 和 3MR 作为基本单元层叠成 2DMR, 3MR, 3DMR 纳米管状结构. MgO 固体中 Mg—O 键长为 0.21056 nm<sup>[23]</sup>, MgO 分子键长为 0.1749 nm<sup>[24]</sup>. 而计算显示 MgO 团簇的键长接近固体值<sup>[8, 45]</sup>. 所以, 初始结构的 Mg—O 原子间距和层间距均选择为 0.21 nm. 然后采用密度泛函理论中的杂化密度泛函 B3LYP 方法, 在 3-21g 基组水平上对三种构型的所有初始结构进行初步优化, 得出结构变化的基本趋势. 接着在 6-31G(d) 基组水平上对结构做进一步结构优化和频率计算. 频率计算结果显示均无虚频, 说明所有优化的结构均为稳定结构. 图 1 是分别以二元环双管 8 层 (2DM8L)、三元环 9 层 (3M9L) 和三元环双管 6 层 (3DM6L) 结构为例优化得到的几何结构, 与初始结构相比, 优化的结构均有一定扭曲变形. 以 3M9L 结构为例, 管端上最外层环内的 Mg—O 间距为 0.19 nm, 次外层环内为 0.21 nm, 层间距为 0.20 nm; 最外层环内 Mg—O—Mg 夹角为 112°, O—Mg—O 夹角为 128°. 其他结构扭曲变形结果类似. 图中小球和大球分别表示为氧原子和镁原子. 本文计算均使用 Gaussian 03 软件包<sup>[25]</sup>.

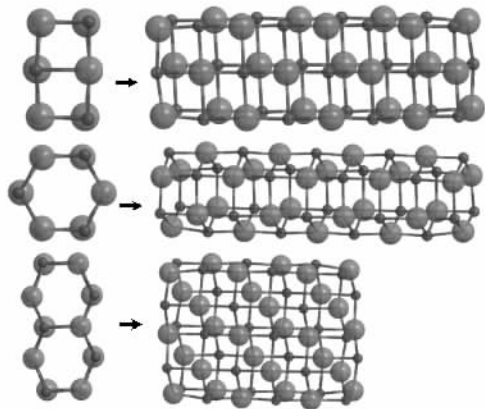


图 1 优化后的 MgO 纳米管团簇

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 平均结合能和能隙

众所周知, MgO 固体是典型的离子键, 其原子电荷为 2. 而  $O^{2-}$  由于电子-电子排斥作用在气态时不稳定, 自发失去一个电子  $O^{2-} \rightarrow O^- + e$ , 从而导致 MgO 分子的原子电荷值比固体要小<sup>[24, 26]</sup>. 对原子电荷不同的 MgO 团簇的合成和分解过程, 平均结合能 ( $E_b$ ) 的计算值有很大的不同<sup>[13, 44]</sup>. 而本文研究的 MgO 纳米团簇, 随着管状的生长, 原子电荷也随之发生变化, 各团簇都具有不同的原子电荷 (对原子电荷的讨论本文将详细给出).

本文选择的化学过程为  $2n(\text{Mg}) + n(\text{O}_2) + 2n(E_b) \rightarrow 2n(\text{MgO})$ , 巧妙地回避了原子电荷的问题. 因此, 该化学过程的平均结合能的计算公式为

$$E_b = \frac{1}{n} [E_{\text{cluster}} - nE_0(\text{Mg}) - \frac{n}{2}E_0(\text{O}_2)], \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{cluster}}$  是总的团簇能量;  $E_0(\text{Mg})$  和  $E_0(\text{O}_2)$  分别是 Mg 和三重态  $O_2$  分子的能量.

图 2(a) 给出了 MgO 纳米管团簇的平均结合能的计算结果. 从三种构型的平均结合能随着纳米管的层数变化的曲线趋势可得到如下几个结论: 首先, 纳米管的生长有利于结构的稳定性, 较长的纳米管在能量上具有优势, 这种尺寸效应在管长较小时表现的尤为明显; 其次, 相同层数的三种构型的稳定性顺序为 3DMR > 3MR > 2DMR, 其中由于原子个数的相同, 3MR 和 2DMR 的稳定性较为接近; 最后, 随着纳米管的生长, 各构型的平均结合能趋向收敛, 从而可拟合预测出实验所合成的 MgO 纳米管的平均结合能仍然为该收敛值, 如表 1 所示. 该稳定性顺序说明, 纳米管管径的增加使得结构的稳定性增加, 而在同分异构体中, 如相同层数的 3MR 和 2DMR 结构, 以及 3M5L 和 3DM3I (均为 15 个 MgO 单元) 结构中全部以 3MR 的稳定性最高. 该结果和其他体系相比不完全相同, 如本工作组研究的  $\text{SiO}_2$  纳米管体系中, 相同层数的结合能几乎相同; 3MR 结构比所有其他链状结构都要稳定, 碳纳米管的稳定性<sup>[27]</sup> 不受其管的直径和长度影响等, 这些结果表明, 不同材料相同结构的纳米管可以具有完全不同的结构稳定性.

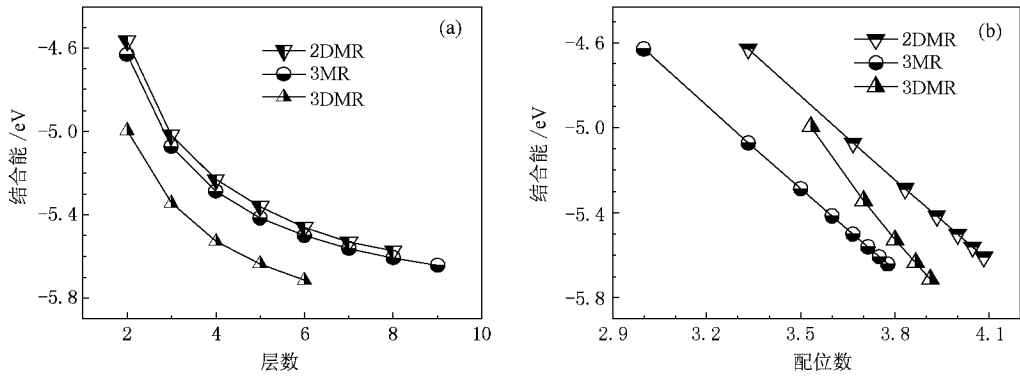


图 2 三种纳米管团簇构型的平均结合能

表 1 三种构型平均结合能和层数及配位数的拟合关系

	$E_b = A \cdot e^{NB} + C$				$E_b = A + B \cdot x$			
	A	B	C	$R^2$	A	B	C	R
2DMR	2.84804	-1.96638	-5.60671	0.99742	-0.29807	-1.30077	-5.93474	-0.99997
3MR	2.78511	-1.96832	-5.65055	0.99752	-0.73662	-1.29926	-5.93366	-0.99997
3DMR	2.40626	-1.80886	-5.79426	0.99945	1.65168	-1.8854	-6.267	-0.99849

注:  $N$  为层数,  $x$  为配位数,  $C$  为收敛值,  $R$  为相关系数。

值得注意的是,除了显著的长度依赖关系之外,平均结合能和团簇的配位数的依赖关系更加突出。如图 2(b) 所示,各构型的平均结合能均与配位数成良好的线性关系。团簇的稳定性随配位数的增加而线性增加,通过拟合得到各构型平均结合能与团簇配位数的关系以及收敛值,结果如表 1 所示。在相同配位数的条件下,三种构型的稳定性顺序为 3MR > 3DMR > 2DMR。虽然该稳定性顺序与相同层数条件下的结果不同,但平均结合能的长度依赖和配位数的依赖都来源于团簇的尺寸效应,只是两种本质不同的不同表现形式,从图中相同单元个数的同分异构体中(如上述的 3M5L 和 3DM3L 结构)可以发现,最稳定的仍为 3MR 构型。从图 2 的比较以及拟合公式判断,与配位数的依赖关系形式更加简单。

为了研究电子结构和反应活性,本文计算了所有结构的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间的能隙。图 3 给出了三种构型的能隙随纳米管生长的变化关系。计算的 21 个纳米管团簇的能隙均在 3.87—4.71 eV 之间。MgO 固体的光学带隙为 7.8 eV<sup>[28]</sup>,而应用各种方法的理论计算值均小于实验值,计算结果在 4.19—6.60 eV 之间<sup>[29]</sup>。因此,本文计算的能隙值也可能偏小。与平均结合能的变化规律相比,能隙对配位数的依赖关系较弱,

但变化趋势一致。随着纳米管的生长,各构型的化学反应活性变弱,结构稳定性增加。三种构型中 3MR 纳米管团簇的稳定性最高,2DMR 构型稳定性最低。

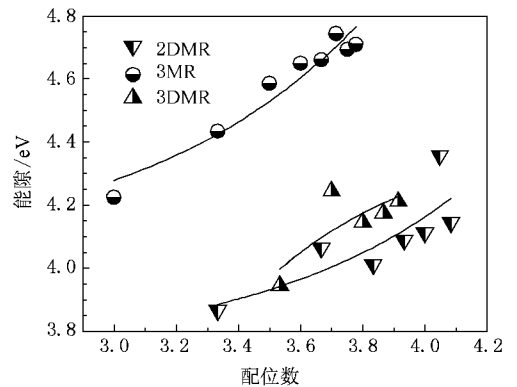


图 3 三种纳米管团簇构型的能隙

### 3.2. 平均原子电荷和电荷密度

在 MgO 纳米团簇中存在着典型的混合离子共价键<sup>[14,15,30]</sup>,纳米团簇的构型以及尺寸对团簇的原子电荷有着极大的影响。对于立方结构的 MgO 纳米团簇,氧、镁的原子电荷随着单元数的增加而平稳增加,当单元个数大于 300 时,形成纯离子键<sup>[30]</sup>。应

用 Löwdin 布居分析 MgO 纳米管团簇,认为氧原子电荷约为 1.4<sup>[15]</sup>. 然而随着纳米管团簇的生长,其原子电荷的转移现象也必定存在.

本文应用原子极化张量(APT)分析<sup>[31]</sup>的方法计算了平均原子电荷,如图 4 所示. 三种构型的平均原子电荷均随管的生长而单调增大,平均原子电荷的范围为 1.07—1.20. 通过曲线拟合可分别计算出三种构型在无限长时的收敛值:2DMR,3MR,3DMR 构型分别收敛于配位数 4.33,4.00,4.20 处,其原子电荷收敛值分别为 1.298,1.270,1.306. 该结果不同于原子电荷值趋向固体值,最终形成纯离子键的立方结构<sup>[30]</sup>. 随着平均原子电荷的增大,共价键逐渐减弱,离子键逐渐增强,但混合离子共价键始终存在于 MgO 纳米管团簇当中. 纳米管团簇和立方团簇,以及三种纳米管构型之间的平均原子电荷的差异,都源于团簇中原子的配位数不同. 配位数的大小直接影响原子电荷值,如立方结构的内部原子为 6 配位,3MR 纳米管为 4 配位,2DMR,3DMR 同时存在 4 配位和 5 配位的原子,它们的配位数和平均原子电荷的相对大小关系一致. 因此,对于相同单元个数的纳米管团簇,原子电荷的大小取决于其配位数. 这也是本文中 MgO 纳米管团簇规则的初始结构,在优化之后出现微小扭曲变形的原因.

在多种体系中均发现了,因原子配位数的变化将产生电子结构的变化<sup>[32,33]</sup>. 图 4 中还给出了管长相同的 2DM6L,3M6L,3DM6L 结构最外层的电荷密度图. 由图可知,3M6L 结构的电荷局域性最大,导致平均原子电荷最小,共价键属性最强;2DM6L 结构的电荷局域性最强,导致平均原子电荷最大,离子键属性最强. 从共价键、离子键的强弱判断,三者的稳定性顺序为 3M6L > 3DM6L > 2DM6L,与 3MR 构型最稳定的实验结果相符<sup>[10,11]</sup>. 当构型从 3MR,3DMR 至 2DMR 变化时,最外层的平均配位数的增加导致

电子密度和局域化程度增大,最终表现出共价键的减弱和离子键的增强. 平均原子电荷的差异、混合离子共价键的程度不同以及上述平均结合能、能隙的区别,解释了在质谱实验中发现大量以三元环为单元类似管状的纳米团簇的原因.

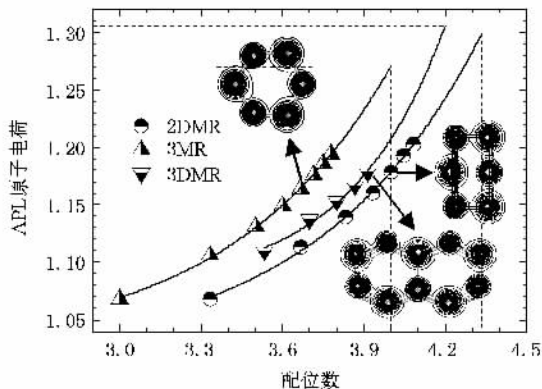


图 4 三种纳米管团簇构型的 APT 平均原子电荷

## 4. 结 论

随着 MgO 纳米管的生长,平均结合能和配位数呈良好的线性关系,并拟合预测出了纳米管无限长时的平均结合能值. 能隙以及平均结合能显著的尺寸效应表明,纳米管的生长有利于结构的稳定性,其中以三元环纳米管最为稳定,解释了实验中通过简单的化学方法可制备出 MgO 纳米管的原因. MgO 纳米管团簇的生长,发生原子间的电荷转移现象. 这种电荷转移的作用使得 MgO 由分子的共价键向固体的纯离子键过渡,但纳米管的过渡结果与立方结构不同,MgO 纳米管中始终存在混合离子共价键. 本文的研究工作对 MgO 纳米管在电子纳米器件、超导材料及其他方面的应用具有意义.

[1] Cui C, Meng G W, Huang W D *et al* 2000 *Mater. Res. Bull.* **35** 1653

[2] Yang Q, Sha J, Wang L *et al* 2004 *Nanotechnology* **15** 1004

[3] Xu C, Zhang X F, Chen L *et al* 2008 *J. Mol. Struct.: TheoChem.* **851** 35

[4] Xu C, Cao J, Gao C Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4221 (in Chinese)[徐 灿、曹 娟、高晨阳 2006 物理学报 **55** 4221]

[5] Fang X S, Ye C H, Xie T *et al* 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 013101

[6] Wan X G, Sun Y P, Song W H *et al* 1998 *Physica C* **307** 46

[7] Saunders W A 1998 *Phys. Rev. B* **37** 6583

[8] Ziemann P J, Castleman A W 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 718

[9] van Heijnsbergen D, von Helden G, Meijer G *et al* 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 2400

[10] Recio J M, Pandey R 1993 *Phys. Rev. A* **47** 2075

[11] Recio J M, Pandey R, Ayuela A *et al* 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 4783

[12] Malliavin M J, Coudray C 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 2323

[13] de la Puente E, Aguado A, Ayuela A *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **56**

7607

- [ 14 ] Roberts C , Johnston R L 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 5024
- [ 15 ] Bilalbegovic G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 045407
- [ 16 ] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [ 17 ] Lee C , Yang W , Parr R G 1998 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [ 18 ] Wang H Y , Li C Y , Tang Y J *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **13** 0677
- [ 19 ] Yang P , Ge J H , Jiang Z Y *et al* 2007 *Chin. Phys. Lett.* **16** 1014
- [ 20 ] Fang F , Jiang G , Wang H Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2241 ( in Chinese ) [ 方 芳 , 蒋 刚 , 王红艳 2006 *物理学报* **55** 2241 ]
- [ 21 ] Shen X Y , Xu Y G , He C L *et al* 2005 *Eur. Phys. J. D* **34** 109
- [ 22 ] He C L , Yuan Z , Shen X Y *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 162 [ 何春龙 , 袁 刚 , 申旭阳等 2006 *物理学报* **55** 162 ]
- [ 23 ] Wyckoff R W G 1963 *Crystal Structures* ( New York : Wiley )
- [ 24 ] Huber K P , Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure : IV Constants of Diatomic Molecules* ( New York : Van Nostrand Reinhold )
- [ 25 ] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B *et al* 2004 Gaussian 03 ( Revision C.02 ) ( Wallingford : Gaussian Inc. )
- [ 26 ] Busener H , Heinrich F , Hese A 1987 *Chem. Phys.* **112** 139
- [ 27 ] Jung H Y , Jung S M , Kim L *et al* 2008 *Carbon* **46** 969
- [ 28 ] Schonberger U , Aryasetiawan F 1995 *Phys. Rev. B* **52** 8788
- [ 29 ] Coudray C , Blaise G , Malliavin M 2000 *Eur. Phys. J. D* **11** 127
- [ 30 ] Calvo F 2003 *Phys. Rev. B* **67** 161403
- [ 31 ] Person W B , Newton J H 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 1040
- [ 32 ] Sun C Q 2004 *Phys. Rev. B* **69** 045105
- [ 33 ] Sun C Q , Li C M , Li S , Tay B K 2004 *Phys. Rev. B* **69** 245402

## Electronic properties of MgO nanotube clusters studied with density functional theory<sup>\*</sup>

Chen Liang<sup>1)✉</sup> Xu Can<sup>1)†</sup> Zhang Xiao-Fang<sup>1)</sup>

<sup>1</sup>✉ Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education , School of Physical Science and Technology , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China )

<sup>2</sup>✉ School of Science , Zhejiang Forestry University , Linan 311300 , China )

( Received 18 April 2008 ; revised manuscript received 10 June 2008 )

### Abstract

The averaged binding energy , energy gap , atomic charge and total charge density of the MgO nanotube clusters were calculated with B3LYP method at 6-31G( d ) level. The calculations show that the averaged binding energy decreases approximately linearly with increasing coordination. The structural stability increases in company with length of MgO nanotube clusters , and the most stable structure is 3MR species. The charge transfer increases with length of MgO nanotube clusters , the averaged atomic charges of 2 , 3 and 3 converge to 1.298 , 1.270 , 1.306 , respectively. Mixed covalent and ionic bonding property always exist in MgO nanoclusters.

**Keywords :** MgO , Nanotube cluster , density functional theory( DFT ) , electronic structure

**PACC :** 3640B , 6146 , 3120J

<sup>\*</sup> Project supported by the Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education , Lanzhou University , China( Grant No. LZ015 ).

<sup>†</sup> E-mail : exulzu@yahoo.com