

$\text{Co}_n\text{C}_m^\pm (n = 1-5; m = 1, 2)$ 团簇的密度泛函理论研究*

张蓓¹⁾²⁾ 保安³⁾ 陈楚²⁾ 张军^{1)2)†}

1) (西安交通大学理学院, 西安 710049)

2) (新疆大学物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046)

3) (内蒙古科技大学理学院, 包头 014010)

(2011年9月19日收到; 2011年11月6日收到修改稿)

本文采用基于自旋极化的密度泛函理论系统研究了 $\text{Co}_n\text{C}_m^\pm (n = 1-5; m = 1, 2)$ 团簇的几何结构和电子结构特性. 将 $\text{Co}_n\text{C}^\pm (n = 2-5)$ 团簇中的一个 Co 替换为 C 原子, 个体的基态几何结构发生明显变化; 在 $\text{Co}_n\text{C}_2^\pm (n = 1-5)$ 团簇的生长序列中, 发现从 $n = 3$ 开始团簇中的两个 C 原子有彼此分离分布的趋势, 本文分析, 这是 Co 金属能够维持单壁碳纳米管 (SCNTs) 保持开口生长, 成为非常有效的一种催化剂的重要原因. 同时, 将 $\text{Co}_n\text{C}^\pm (n = 2-5)$ 团簇中添加一个 Co 原子后系统的总磁矩出现大幅下降的趋势, 但仍保持奇偶交替的规律. 通过比较中性及带电的 Co_nC 以及 $\text{Co}_n\text{C}_2 (n = 1-5)$ 团簇的碎裂能, 本工作发现: 由实验获取的 SCNTs 应均为带正电的体系, 这一结论与已有的实验模型拟合得很好.

关键词: Co-C 团簇, 密度泛函理论, 电子结构

PACS: 36.40.-c, 31.15.E-, 32.10.Dk

1 引言

金属碳笼的发现, 使得由过渡金属原子和碳原子构成的纳米团簇引起了人们极大的研究兴趣^[1,2]. 由于碳纳米管的生长机理还未得到很好的解释, 由此, 研究由过渡金属原子与碳原子构成的团簇, 可促进为碳纳米材料的生长机理的研究提供原子层面上的信息, 通过研究其在生长初始阶段的物理性质, 进而对纳米材料的研究和应用提出理论基础和实验指导.

实验中制备单壁碳纳米管的方法, 常规有电弧发电法和激光灼烧法^[3]. 这些方法均是在高温条件下进行, 而物质在高温环境中进行反应极有可能处于放电的状态, 所以研究由过渡金属原子和碳原子构成的带电体系的几何结构和电子结构特性是具

有实验基础和研究意义的.

过渡金属材料由于在磁存储及催化等方面的重要应用, 受到研究者的广泛关注, 已有不少基于对混合金属团簇的研究报道^[4-8]. 当前有关含碳过渡金属团簇的研究还十分有限. 实验方面, 早在 1994 年 Fan 等^[9] 就阴离子光电分光镜法仔细研究了 FeC_2 和 FeC_2H 团簇; 其后, Li 等人^[10,11] 采用光电分光镜对位于第一周期的过渡金属原子结合两个碳原子构成的阴离子体系 $\text{MC}_2^- (M = \text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{和 Co})$ 进行了系统的研究, 但其中有一些 MC_2 团簇的基态几何结构没有全部获取 (包括 Co, Cr 等), 这就急需从理论计算模拟的角度来完善这些工作. 在理论计算方面, Tono 等^[12] 应用阿姆斯特丹密度泛函软件包计算研究了 $\text{Co}_2\text{C}_n^- (n = 2, 3)$ 和 $\text{V}_2\text{C}_n^- (n = 2-4)$ 的电子和几何结构; Arbuznikov 等^[13,14] 利用了密度泛函方法对 CoC_2

* 国家自然科学基金 (批准号: 10864005), 新疆维吾尔自治区高校科研项目 (批准号: 050161) 和新疆大学 2008 年院校联合项目 (批准号: 07.02.0419) 资助的课题.

† E-mail: Zhj@xju.edu.cn

和 FeC_2 进行了研究, 得出了两种团簇在几何结构和电子结构方面的性质; Gutsev 等^[15] 采用密度泛函理论方法研究了 $n = 1-6$ 的 Fe_n , Fe_n^+ 与一个 C 原子之间的相互作用。

本文采用基于广义梯度近似的密度泛函理论系统研究了 $\text{Co}_n\text{C}_m^\pm$ ($n = 1-5$; $m = 1, 2$) 团簇的几何结构和电子结构特性. 将含有两个 C 原子的团簇体系与只含有一个 C 原子的体系在基态几何结构, 对称性, 最高占据轨道与最低未占据轨道能隙 (the HOMO-LUMO energy gaps), 磁矩, 碎裂能等物理性质进行对比研究, 进而为解读碳纳米材料的生长机理, 以及 C 原子与作为催化剂的过渡金属元素 Co 之间的相互作用提供理论依据。

2 方法介绍

本次的计算均是在梯度近似的密度泛函理论框架下运行, 采用的是 Quantum-ESPRESSO 软件包^[16]. 选用 Vanderbilt 模式的超软赝势^[17] 计算离子核与价电子之间的相互作用势. 交换关联作用在广义梯度近似下的 PBE^[18] 方程中进行处理. 波动方程以 30 Ry 的运动能量为一组的平面波矢下展开. 为避免团簇间的相互作用, 我们根据团簇体系的大小, 设定晶胞的尺寸为 12—16 Å 不等。

在整个结构优化过程当中, 所有原子不受限制采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS) 算法进行弛豫. 对于团簇的初始构型, 根据结构的对称性从一维到三维都进行了计算, 没有对称性的几何结构我们也列入考虑范围, 此外, 参考已报道的纯过渡金属团簇基态几何结构^[19-21], 将 C 原子进行替换. 原子间平均作用力为 0.01 eV/Å 以及团簇与上一代个体的能量差的绝对值达到 10^{-6} Ryd 时, 计算收敛. 总磁矩按 $M_T = \int (n_{\text{up}} - n_{\text{down}}) d^3r$ (n 代表电子密度)^[18] 进行计算。

3 结果与讨论

3.1 几何结构

从图 1 可以看到对含有一个 C 原子带正电的团簇体系有: Co_2C^+ 为具有 $D_{\infty h}$ 对称性的一维线性结构; Co_3C^+ 呈现类蝴蝶四边形几何构型, 对称性为 C_{2v} ; 到 $n = 4$, 团簇的基态几何结构由 Co_3C^+ 的二维成长为具有 C_{4v} 对称性的四角单锥立体结

构 (其中 C 原子位于顶部); Co_5C^+ 的基态结构是有 C_{4v} 对称的八面体. 而对含有一个 C 原子带负电的团簇体系: Co_2C^- 为有 C_{2v} 对称性的等腰三角形, Co_3C^- 是具有 C_{3v} 对称性的四面体; Co_4C^- 的能量最低的结构是对称性为 C_{3v} 的三角双锥构型; Co_5C^- 为有 C_{4v} 对称性的八面体。

现在我们将 Co_nC^\pm ($n = 2-5$) 团簇体系中的一个 Co 替换为 C 原子, 再看 $\text{Co}_n\text{C}_2^\pm$ ($n = 1-5$) 团簇的基态几何结构发生了怎样的变化. 首先对于带正电的团簇体系, 我们可以看到: CoC_2^+ 为具有 C_{2v} 对称性的等腰三角形 (Co 原子位于顶角); Co_2C_2^+ 的基态几何构型为具有 D_{2h} 对称性的菱形, 较之 Co_3C^+ 的类蝴蝶构型存在一个较小的畸变; Co_3C_2^+ 为三角双锥构型, 对称性为 D_{3h} ; 到 $n = 4$, Co_4C_2^+ 的最低能量几何结构为畸变的八边形 (C_{2v} 对称性); Co_5C_2^+ 呈现具有 C_{2v} 对称性的五角双锥构型. 相应带负电的团簇体系: CoC_2^- 和 CoC_2^+ 一样, 为具有 C_{2v} 对称性的等腰三角形, Co_2C_2^- 较之 Co_3C^+ 团簇有较大的畸变, 为具有 C_s 对称性的不等边四边形, 这与 Tono^[12] 等人在实验中的观测结果相一致; Co_3C_2^- , Co_4C_2^- 及 Co_5C_2^- 具有和相应正电体系 (Co_3C_2^+ , Co_4C_2^+ , Co_5C_2^+) 相同的基态几何结构。

综合以上描述, 我们发现: Co_nC^\pm ($n = 2-5$) 团簇体系随着 n 的递增, 团簇基态几何结构呈现一维到二维再到三维的一个生长趋势; 将 Co_nC^\pm ($n = 2-5$) 团簇体系中的一个 Co 替换为 C 原子, 也就是将含有 2 个 C 原子的 $\text{Co}_n\text{C}_2^\pm$ ($n = 1-4$) 团簇体系与原先的 Co_nC^\pm ($n = 2-5$) 团簇体系进行比较, 在基态几何结构方面引起了十分明显的变化; 最为重要的是: 在 $\text{Co}_n\text{C}_2^\pm$ ($n = 1-5$) 团簇体系的生长过程中, 从 $n = 3$ 开始, 两个 C 原子呈现分离 (不聚集在一起, 彼此不成键) 趋势. Ding^[22] 等人利用 VLS 模型对 Fe, Co, Ni, Cu, Pd 以及 Au 这些金属团簇对于生长碳纳米管的催化作用的强弱进行了十分细致的研究, 发现 Fe, Co, Ni 主要用于碳纳米管的催化, 对单壁碳纳米管的结合力是较强的 (较之 Cu, Pd, Au). 要使单壁碳纳米管能够持续生长, 保持开口是必要条件. 将 Co 团簇作为单壁碳纳米管生长的催化剂, 由 $\text{Co}_n\text{C}_2^\pm$ ($n = 1-5$) 团簇体系的生长特征, 可预知随着团簇尺寸的增大, C 原子与 C 原子之间呈开口生长趋势, Co 与 SCNTs 的开口端的结合力大于 C-C 之间的结合力, 这一特性非常有利于催化生长单壁碳纳米管。

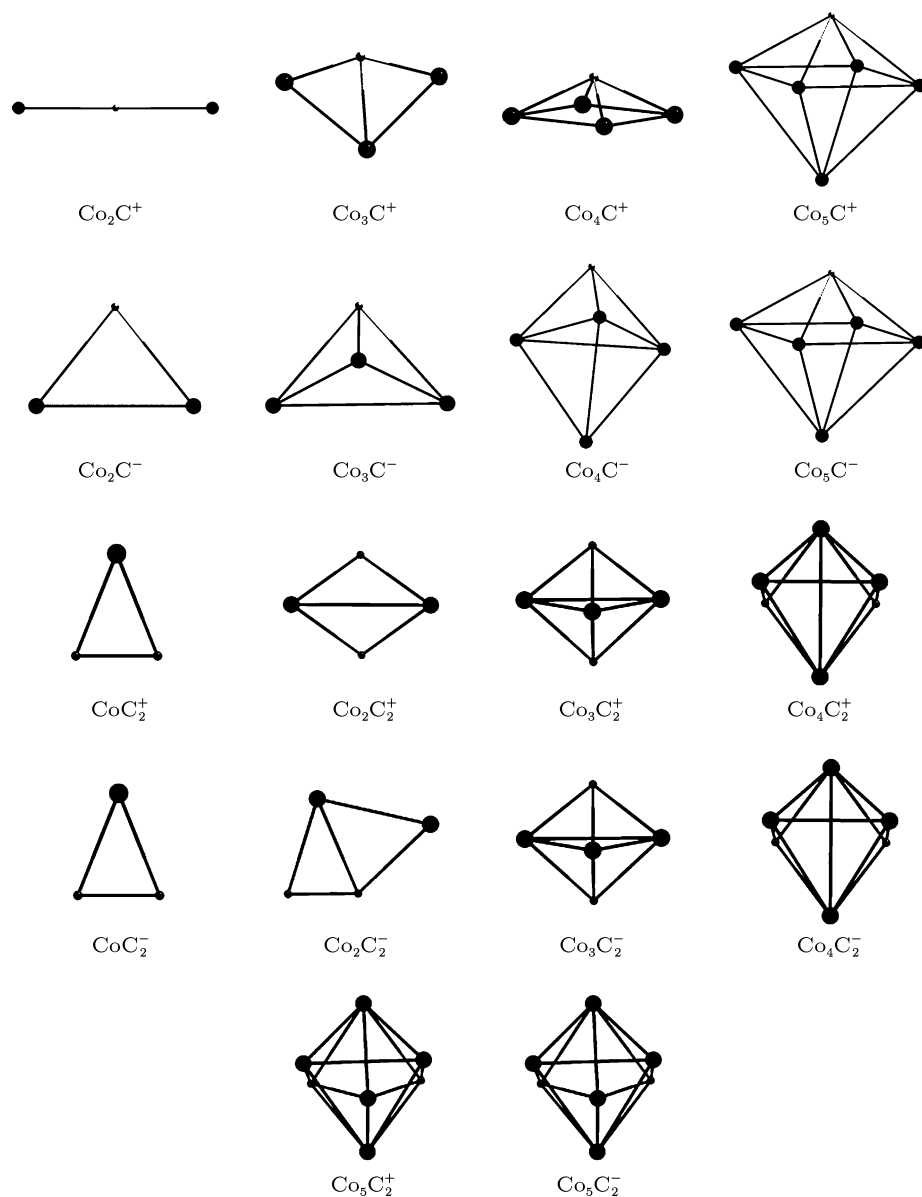


图1 $\text{Co}_n\text{C}_m^\pm$ ($n = 1-5$; $m = 1, 2$) 团簇的基态几何结构 (大球代表 Co 原子, 小球代表 C 原子)

3.2 电子结构

从图 2(a) 中我们可以看出: 随团簇尺寸递增, Co_nC^+ , Co_nC_2^+ ($n = 2-5$) 团簇的磁矩均呈线性增长的趋势, 并且伴有明显的奇偶交替现象, 除 Co_nC_2^- 以外, 相同的趋势和现象在 Co_nC^- , Co_nC_2^- ($n = 2-5$) 簇的磁矩变化图 (图 2(b)) 中也有呈现. Co_nC^\pm ($n = 2-5$) 团簇的磁矩曲线变化图位于 $\text{Co}_n\text{C}_2^\pm$ ($n = 2-5$) 团簇磁矩曲线的上部, 这表明: 在含有一个 C 原子的 Co_nC^\pm ($n = 2-5$) 团簇中添加一个 C 原子会使体系的磁矩大幅下降. Co_nC^\pm 及 $\text{Co}_n\text{C}_2^\pm$ ($n = 1-5$) 团簇的磁矩值列于

表 1 中.

最高占据轨道与最低未占据轨道 (HOMO-LUMO) 能隙是体现物质化学活性的具有代表意义的物理量, 能隙越大, 则化学活性越低, 结构也就越趋于稳定. 表 1 中给出的是 Co_nC^\pm 及 $\text{Co}_n\text{C}_2^\pm$ ($n = 1-5$) 团簇随尺寸增长的 HOMO-LUMO 能隙值. 可以看出在我们所研究的尺寸范围内, HOMO-LUMO 能隙值有小的波动, 但不存在明显的峰值.

前文中我们提到, Ding 等人^[22] 利用 VLS 模型研究了 Fe, Co, Ni, Cu, Pd 以及 Au 这些金属团簇对于生长碳纳米管的催化作用, 除了发现 Co 是在催化生长 SCNTs 效果显著之外, 还发现单壁碳纳米

表1 团簇的 (HOMO-LUMO) 能隙 (E_g (eV)) 及磁矩 ($M(\mu_B)$)

团簇	E_g /eV	M/μ_B	团簇	E_g /eV	M/μ_B
Co_2C^+	0.05	3	Co_2C^-	0.48	3
Co_3C^+	0.46	6	Co_3C^-	0.59	6
Co_4C^+	0.38	9	Co_4C^-	0.22	7
Co_5C^+	0.29	10	Co_5C^-	0.08	8
CoC_2^+	1.14	2	CoC_2^-	0.44	2
Co_2C_2^+	0.74	1	Co_2C_2^-	0.40	5
Co_3C_2^+	0.42	4	Co_3C_2^-	0.31	2
Co_4C_2^+	0.31	5	Co_4C_2^-	0.60	3
Co_5C_2^+	0.19	6	Co_5C_2^-	0.19	4

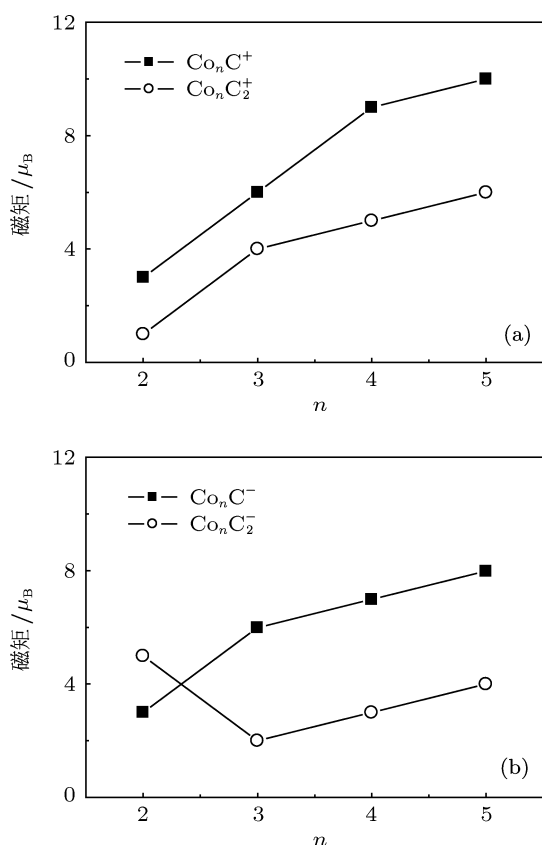
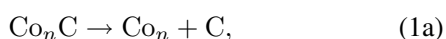


图2 (a) Co_nC^+ , Co_nC_2^+ ($n = 2-5$) 团簇的磁矩图; (b) Co_nC^- , Co_nC_2^- ($n = 2-5$) 团簇的磁矩图

管是能否持续生长在很大程度上取决于金属原子和碳原子之间的结合力的强弱. 结合力越强, 则越有利于 SCNTs 的催化生长. 为进一步探究 Co 金属在何种外部条件下更有益于催化生长单壁碳纳米管, 对中性及带电的 Co_nC , Co_nC_2 ($n = 1-5$) 团簇的碎裂能进行了系统的研究分析.

碎裂能的模式



从 Co_nC , Co_nC^\pm ($n = 1-5$) 团簇中分离出一个 C 原子需要的能量我们用碎裂能 (fragmentation energy) 来表征. 具体形式如下:

$$D_1 = E(\text{Co}_n\text{C}) - E(\text{Co}_n) - E(\text{C}), \quad (2a)$$

$$D_{11} = E(\text{Co}_n\text{C}^\pm) - E(\text{Co}_n) - E(\text{C}^\pm), \quad (2b)$$

其中 E 表示相应团簇的总能. 相应的从 Co_nC_2 , $\text{Co}_n\text{C}_2^\pm$ ($n = 1-5$) 团簇中分离出 2 个 C 原子所需要的能量的计算公式如下:

$$D_2 = E(\text{Co}_n\text{C}_2) - E(\text{Co}_n) - E(\text{C}_2), \quad (3a)$$

$$D_{22} = E(\text{Co}_n\text{C}_2^\pm) - E(\text{Co}_n) - E(\text{C}_2^\pm). \quad (3b)$$

Bulgakova 等人的研究 [23] 发现作用纳米管上的, 或导致电子发射的外场的传导, 或自偏将通过催化颗粒极大程度地影响碳的供应, 并增强碳纳米管的生长速度. 以金属作为催化剂的化学气相沉积法合成碳纳米管的实践 [23] 中考虑了电场的作用, 在外电场作用下热的纳米管在其生长的过程中从顶端散发电子, 此电子向外电场阳极运动. 当 CNT 内电子运动性高于纳米颗粒内的电子运动性高的时候, 正电荷聚集在 CNT 和纳米管的接触区域, 从而外电场负偏级更加有助于碳纳米管生长. (示意图和模型可见如图 3 所示).

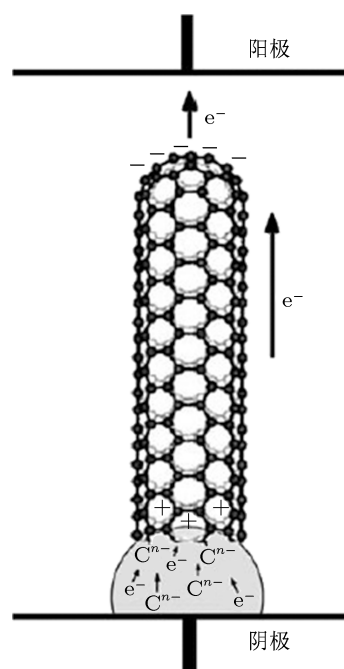


图3 外电场增强 CNT 的模型

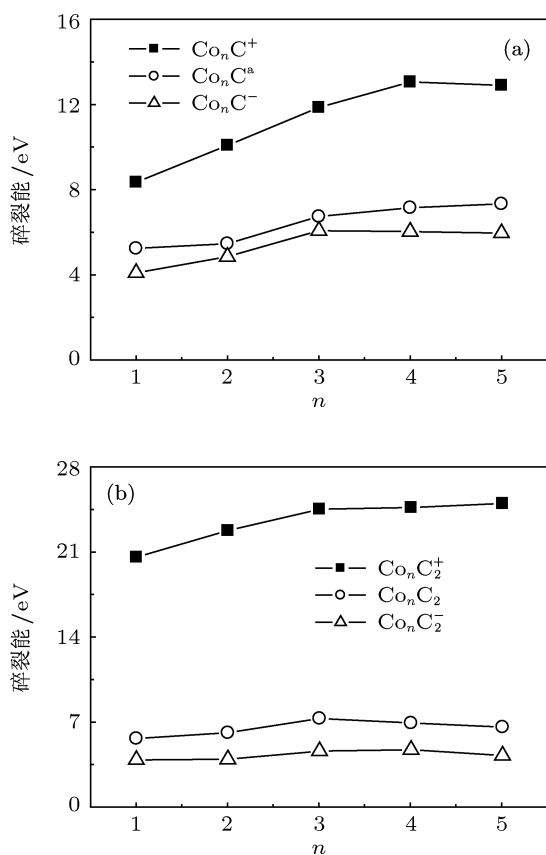


图4 (a) Co_nC , Co_nC^\pm ($n = 1-5$) 团簇的碎裂能图 [24];
(b) Co_nC_2 , $\text{Co}_n\text{C}_2^\pm$ ($n = 1-5$) 团簇的碎裂能图

而我们的工作从理论计算的角度很好的解释了这一实验现象. 图4为中性及带电 Co_nC , Co_nC_2 ($n = 1-5$) 团簇体系的碎裂能图, 从图4中我们可以看出: 在我们所讨论的尺寸范围内, 带正电的体系的碎裂能均大于相应尺寸的中性和带负电的个体. 这说明: 在正电环境下, Co 金属与 SCNTs 的开口端的结合力明显强于中性和负电的情形, 这使得我们从理论分析的角度推测: 采用实验方法获取

的 SCNTs 应为带正电的体系, 这一结论从原子层面理论分析用过渡金属作为催化剂催化生长单壁碳纳米管的生长机理, 具有极为重要的指导意义.

4 结论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理系统研究 $\text{Co}_n\text{C}_m^\pm$ ($n = 1-5$, $m = 1, 2$) 团簇的几何结构特性和电子结构特性. $\text{Co}_n\text{C}_m^\pm$ ($n = 1-5$, $m = 1, 2$) 团簇体系随着 n 的递增, 团簇基态几何结构呈现一维到二维再到三维的一个生长趋势; 将 Co_nC^\pm ($n = 2-5$) 团簇体系中的一个 Co 替换为 C 原子, $\text{Co}_n\text{C}_2^\pm$ ($n = 1-4$) 团簇的基态几何结构较之 Co_nC^\pm ($n = 2-5$) 团簇引起了十分明显的变化; 在 $\text{Co}_n\text{C}_2^\pm$ ($n = 1-5$) 团簇体系的生长过程中, 从 $n = 3$ 开始, 两个 C 原子呈现分离分布的趋势, 我们分析: 这种生长趋势正是 Co 金属能够使 SCNTs 保持开口生长, 成为促进 SCNTs 生成的有效催化剂的一个重要原因.

在所研究的尺寸范围内, 系统的 HOMO-LUMO 能隙存在较小的波动, 但不存在峰值; 对比 Co_nC^\pm ($n = 2-5$) 团簇的磁矩, 在添加一个 C 原子后, 体系的磁矩非但没有上升, 反而存在较大幅度的下降, 但 $\text{Co}_n\text{C}_m^\pm$ ($n = 1-5$, $m = 1, 2$) 团簇体系的总磁矩随尺寸的递增, 均保持奇偶交替的规律, 这和纯 Co 团簇总磁矩 [25] 的变化趋势相一致.

通过对比研究中性及带电 Co_nC , Co_nC_2 ($n = 1-5$) 团簇体系的碎裂能, 我们发现: 带正电的体系的碎裂能均大于相应尺寸的中性和带负电的个体. 这说明: 由实验手段所获取的 SCNTs 应为带正电的体系, 这一结论为后期关于单壁碳纳米管的生长机制的研究提供有意义的理论指导.

- [1] Ding J W, Yan X H, Cao J X 2002 *Phys. Rev. B* **66** 073401
- [2] Guo B C, Kerns K P, Castleman A W 1992 *Science* **255** 1411
- [3] Wang G H 2003 *Cluster Physics* (Shanghai: Shanghai Science and Technology Press pp10-30 (in Chinese) [王广厚 2003 团簇物理学 (上海: 上海科学技术出版社) 第 10-30 页])
- [4] Sondón T, Guevara J 2004 *Physica B* **354** 303
- [5] Yao J G, Wang X W, Wang Y X, Jin Q, Luo Y H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4166 (in Chinese) [姚建刚, 王献伟, 王渊旭, 井群, 罗有华 2008 物理学报 **57** 4166]
- [6] Tian F Y, Wang Y X, Jin Q, Tian K, Luo Y H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1648 (in Chinese) [田付阳, 王渊旭, 井群, 田凯, 罗有华 2008 物理学报 **57** 1648]
- [7] Wang H Y, Li X B, Tang Y J, Wang C Y, Zhu Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3565 (in Chinese) [王红艳, 李喜波, 唐永建, 谌晓洪, 王朝阳, 朱正和 2005 物理学报 **54** 3565]
- [8] Mainardi D S, Balbuena P B 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 10370
- [9] Fan J, Wang L S 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 11814
- [10] Li X, Wang L S 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 8389
- [11] Wang L S, Li X 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 3602
- [12] Tono K, Terasaki A, Ohta T, Kondow T 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 7010
- [13] Arbuznikov A V, Hendrickx M, Vanquickenborne L G 1999 *Chem. Phys. Lett.* **310** 515
- [14] Arbuznikov A V, Hendrickx M 2000 *Chem. Phys. Lett.* **320** 575

- [15] Gutsev G L, Bauschlicher C W 2003 *Chem. Phys.* **291** 27
 [16] Baroni S et al. <http://www.pwscf.org/>
 [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
 [18] Schlegel H B 1982 *J. Comput. Chem.* **3** 214
 [19] Miguel C, Christine J, Dennis R S 1997 *Chem. Phys. Lett.* **271** 133
 [20] Duan H M, Zheng Q Q 2001 *Phys. Lett. A* **280** 333
 [21] Ma Q M, Xie Z, Wang J, Liu Y, Li Y C 2006 *Phys. Lett. A* **358** 289
 [22] Ding F, Larsson P, Larsson J A, Ahuja R, Duan H, Rosén A, Bolton K 2008 *Nano. Lett.* **8** 463
 [23] Bulgakova N M, Bulgakov A V, Svensson J, Campbell E E B 2006 *Appl. Phys. A* **85** 109
 [24] Zhang Z X, Cao B B, Duan H M 2008 *J. Mol. Struc (Techoem)* **863** 22
 [25] Zhang B, Chen C, Zhang J 2011 *J. At. Mol. Phys.* **28** 643 (in Chinese) [张蓓, 陈楚, 张军 2011 原子与分子物理学报 **28** 643]

Density-functional theory study of $\text{Co}_n\text{C}_m^\pm$ ($n = 1-5, m = 1, 2$) clusters*

Zhang Bei¹⁾²⁾ Bao An³⁾ Chen Chu²⁾ Zhang Jun^{1)2)†}

1) (College of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

2) (Department of Physics, Xinjiang University, Urumchi 830046, China)

3) (College of Science, Neimenggu science and technology University, Baotou 014010, China)

(Received 19 September 2011; revised manuscript received 6 November 2011)

Abstract

The geometrical and electronic structures of $\text{Co}_n\text{C}_m^\pm$ ($n = 1-5, m = 1, 2$) clusters are investigated using spin-polarized DFT calculations. Co_nC^\pm ($n = 2-5$) and $\text{Co}_n\text{C}_2^\pm$ ($n = 1-4$) clusters of their ground-state structures different. From $n = 3$, two C atoms are located apart from each other, we think, it is an important reason for Co catalyze C in to single walled carbon nanotubes effectively. The total magnetic moment of $\text{Co}_n\text{C}_2^\pm$ ($n = 2-5$) are lower than those of Co_nC^\pm ($n = 2-5$) clusters, and they both alternated with odd and even numbers. By comparing the fragmentation energies of neutral and charged Co_nC and Co_nC_2 ($n = 1-5$) clusters, we conclude that the single walled carbon nanotubes obtained in experiment is electropositive. This conclusion is in good agreement with that from experimental model

Keywords: Co-C cluster, density-functional theory, electronic structures

PACS: 36.40.-c, 31.15.E-, 32.10.Dk

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10864005), the Scientific Research Foundation of the Higher Education Institutions of Xinjiang Province, China (Grant No. 050161), and the Foundation of University and College 2008 China (Grant No. 07.02.0419).

† E-mail: Zhj@xju.edu.cn