

W_n ($n = 3-27$) 原子团簇结构的第一性原理计算^{*}

林秋宝¹⁾²⁾ 李仁全¹⁾²⁾ 文玉华²⁾ 朱梓忠^{2)†}

1) 集美大学理学院, 厦门 361021)

2) 厦门大学物理系, 厦门 361005)

(2007 年 1 月 18 日收到, 2007 年 4 月 27 日收到修改稿)

使用密度泛函理论下的第一性原理方法, 对 W_n 原子团簇 ($n = 3-27$) 的结构特性进行了理论计算. 得到了 W_n 团簇 ($n = 3-7$) 的最低能量结构和 ($n = 8-27$) 的局域能量极小的典型结构. 使用凝胶模型 提出的电子组态 $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 3s^2 3p^6 2d^{10} 4s^2 2f^{14} 3d^{10} 1g^{18} 1h^{22} 3f^{14}$ 可以很好地解释幻数团簇的电子数和结构稳定性. 进行了团簇的结合能、能量一阶和二阶差分随原子数 n 变化的分析, 同时也给出团簇的 HOMO-LUMO 能隙. 结果显示 W 团簇随着原子数的增加很快便出现金属性, 暗示了团簇中原子的成键特点随团簇原子数的变化.

关键词: W 团簇, 结构性质, 稳定性, 从头计算

PACC: 3640B, 7125W, 7115A, 7115H

1. 引 言

团簇是由几个到几千个原子或分子所构成的集合体, 其尺寸一般为埃数量级. 团簇的各类电子性质和各种量子效应都与其他材料有显著的不同, 有一系列既不同于原子分子又不同于大块固体的物理效应^[1-4]. 金属团簇对比其他团簇来讲是非常重要的, 例如金属团簇经常可用来做化学反应的催化剂, 所以在实验和理论上都得到了广泛的重视. 团簇的特性随着团簇尺寸大小的变化有很多吸引人的地方, 不管是金属或非金属原子组成的团簇的性质都随团簇的原子数目和结构特点的变化而变化, 体现出不同的金属性和非金属性, 磁化或非磁性等等. 王广厚等^[1]就建立了过渡金属团簇的金属-非金属、磁性-非磁性转变的尺寸方程.

团簇是分子体系到宏观体系的桥梁, 研究团簇的结构稳定性以及成键性质(包括从 van der Waals 到共价键, 到金属键的转变)随团簇中原子数增加的变化是团簇性质研究的重要部分. 人们发现, 具有特殊个数(幻数)的原子组成的团簇具有显著的稳定性. 幻数是团簇的一个重要物理特征, 但团簇的幻数非常复杂, 每种元素的团簇幻数都不相同, 研究团

簇的幻数以及相对应的电子壳层结构也是团簇研究的重要方面. 对于小的金属团簇, 使用球形或椭球形凝胶模型通常能够对其电子壳层结构给出合理的解释^[5].

尽管已经有了对大量不同金属团簇性质的理论和实验研究, 但对于重金属团簇的研究相对来讲还很少, 仅限于 Hg 等^[6,7]. 近年来, 实验上已经开展了重金属 W 团簇性质的探索: Lee 等通过光电子谱研究了 W_n ($n = 20-90$) 的电子结构, 显示 W_n 团簇在 $n \approx 10$ 附近时呈现金属键性质^[8]; Oh 等使用 X 射线衍射法研究了纳米尺寸的 W_n 团簇, 揭示了结构与尺寸的关系^[9]. 但理论上的研究还没有见到, 特别是 W_n 在小尺寸时的性质在实验上也很少. 对于团簇结构的优化及性质研究, 用 DFT 的方法对 Cu 和 Y 的小团簇 ($n \leq 9$) 作过研究^[10,11]. 在这里, 我们使用第一性原理方法计算了重金属 W_n 团簇 $n = 3-27$ 的最稳定(global minimum)和局域能量极小(local minimum)的构型, 对不同原子数团簇的结构稳定性进行了分析, 并使用凝胶模型的电子壳层结构解释了结构稳定性和电子幻数. 我们对这些具有典型结构的 W 团簇的几何和电子结构的分析, 可以帮助理解团簇的结构、电子壳层结构以及成键性质.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 310774124)和集美大学科研基金(批准号: C50690)资助的课题.

[†] 通讯作者, E-mail: zzh@xmu.edu.cn

2. 计算方法

我们的计算采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波法,使用的程序包是 Vienna ab initio simulation package (VASP),该程序包采用平面波展开,映射缀加波势 (projector augmented-wave potentials, PAW)^[12,13]以及广义梯度近似(GGA)形式的交换关联势^[14]. 计算时的平面波截断能量为 223 eV. 计算中,我们考虑了 scalar 相对论效应,但是没有考虑含自旋轨道耦合的全相对论效应. 对团簇结构的计算时需要几何构型进行优化,所以我们对团簇中各原子的位置都进行了弛豫,收敛判据是团簇里所有原子的 Hellmann-Feynman 力均小于 0.01 eV/nm. W_n 团簇 ($n = 3-7$) 的稳定结构是使用多种初始原子位置优化出来的具有最小结合能的结构,而 W_n 团簇 ($n = 8-27$) 的结构是在 $n = 7$ 的 W_7 优化结构的基础上配生出来的,然后再经过原子位置的弛豫,所以至少是具有局域能量极小的结构. 由于都是从 W_7 结构配生出来的,所以结构上有某些相同的特点. 计算时使用了超原胞方法和周期性边界条件,原胞之间的距离为 1.5 nm,这样的距离能够保证消除团簇之间的相互作用. 由于正空间的原胞是很大的,我们采用 1 个 k 点来进行布里渊区的积分.

3. 结果及讨论

图 1 给出了我们计算得到的 W_n 团簇从 $n = 3-27$ 的具有相同结构特征的典型构型. 其中, W_n 团簇 $n = 3-7$ 的结构是最稳定结构,它们的结构是使用了多种初始原子位置经过 VASP 优化出来的具有最小结合能的结构,而 W_n 团簇 $n = 8-27$ 的结构是由 W_7 配生而成的,是与 W_7 有相似结构的具有局域能量极小的稳定结构. 在下面的分析中将知道该 W_7 是钨原子团簇金属-非金属相的临界尺寸,正是有鉴于此,对于 $n > 7$ 的团簇我们不再进行整体能量极小点的寻找,而是直接从 W_7 团簇优化的结构的基础上配生出来. 由于团簇中各原子的位置也都由 VASP 进行了弛豫,这样得到的团簇在能量面 (PES, potential energy surface) 上一般来讲对应于局域的极小点. 可以看到,这些团簇的局域稳定结构能够体现团簇的一种典型成长路径. 通常情况下,

会有大量的不同构型具有相同(或差别很小)的能量,故很难确定哪种状态是最稳定结构,所以研究非能量整体极小点的构型也是很重要的(实际中的团簇并非都处在 PES 的整体极小点上). 对整体稳定性的计算即最低能量结构的计算通常有分子动力学和遗传算法等,这些方法要构造一个二体势或多体势模型^[15,16]. 在进行这些计算时,通常的目的都在寻找能量最小的构型,而忽略了能量局域极小的结构. 图 1 显示, $n = 3-7$ 的 W_n 团簇都倾向于形成密堆的高配位数的结构,而且除了 $n = 5$ 之外,都倾向于形成高对称的构型. 在 $n = 8-27$ 的 W_n 团簇中,基本上都能够看到 W_7 团簇的十面体的构型,它们实际上就是由 W_7 的稳定的结构十面体构型上配生出来的.

图 2 是对图 1 中 W_n 团簇构型进行的各类能量分析,其中图 2(a)-(c) 分别是 W_n 团簇的结合能、结合能的二阶差分和一阶差分随团簇中原子数 n 的变化关系. $E(n)$ 代表 W_n 团簇的平均每个原子的结合能;二阶差分定义为 $\Delta_2 E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n)$,在团簇物理中该二阶差分是一个能够敏感反映团簇稳定性的物理量,可以直接与实验上团簇的相对丰度相比较;一阶差分定义为 $\Delta E(n) = E(n) - E(n-1)$,它描述了团簇丢失一个原子的能力. 图 2(a) 显示, W 原子团簇的平均每个原子的结合能从 $n = 2$ 到 7 都是快速增加的,超过 7 个后才明显变缓,说明 7 个原子之后才足够形成较强的金属键,实际上 $n > 7$ 后团簇都是金属键性质的,这从下面各团簇的 HOMO-LUMO 能隙图也可以看出. 在较轻的金属 Zn 团簇中^[17],从原子数 2 到 4,平均每个原子的结合能快速的增长,过了 4 以后,有一段区间明显减缓,之后 $n = 8$ 到 10 又有快速增长. 分析表明第一个快速增长阶段对应结构上二维到三维的转变,第二个增长则对应范得瓦耳斯键到共价键的转变. 显然,结合能曲线的变化轮廓与形成团簇原子的电子组态相关,也即与原子间的成键形式密切相关. 从图 2(b) 和 (c) 可以看出,原子数为 5, 8, 10, 14, 17, 23 的 W 团簇是相对稳定的团簇,即幻数团簇. W 原子外层电子组态为 $5d^4 6s^2$,所以这些幻数团簇所对应的价电子数分别为 30, 48, 60, 84, 102, 138. 在这里,我们使用凝胶模型^[5]的壳层结构来解释这些电子数幻数,我们发现 $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^4 2p^6 3s^2 3p^6 2d^{10} 4s^2 2f^4 3d^{10} 1g^{18} 1h^{22} 3f^4$ 组态可以很好地解释上述 $n = 8, 10, 14, 17, 23$ 幻数团簇的稳定

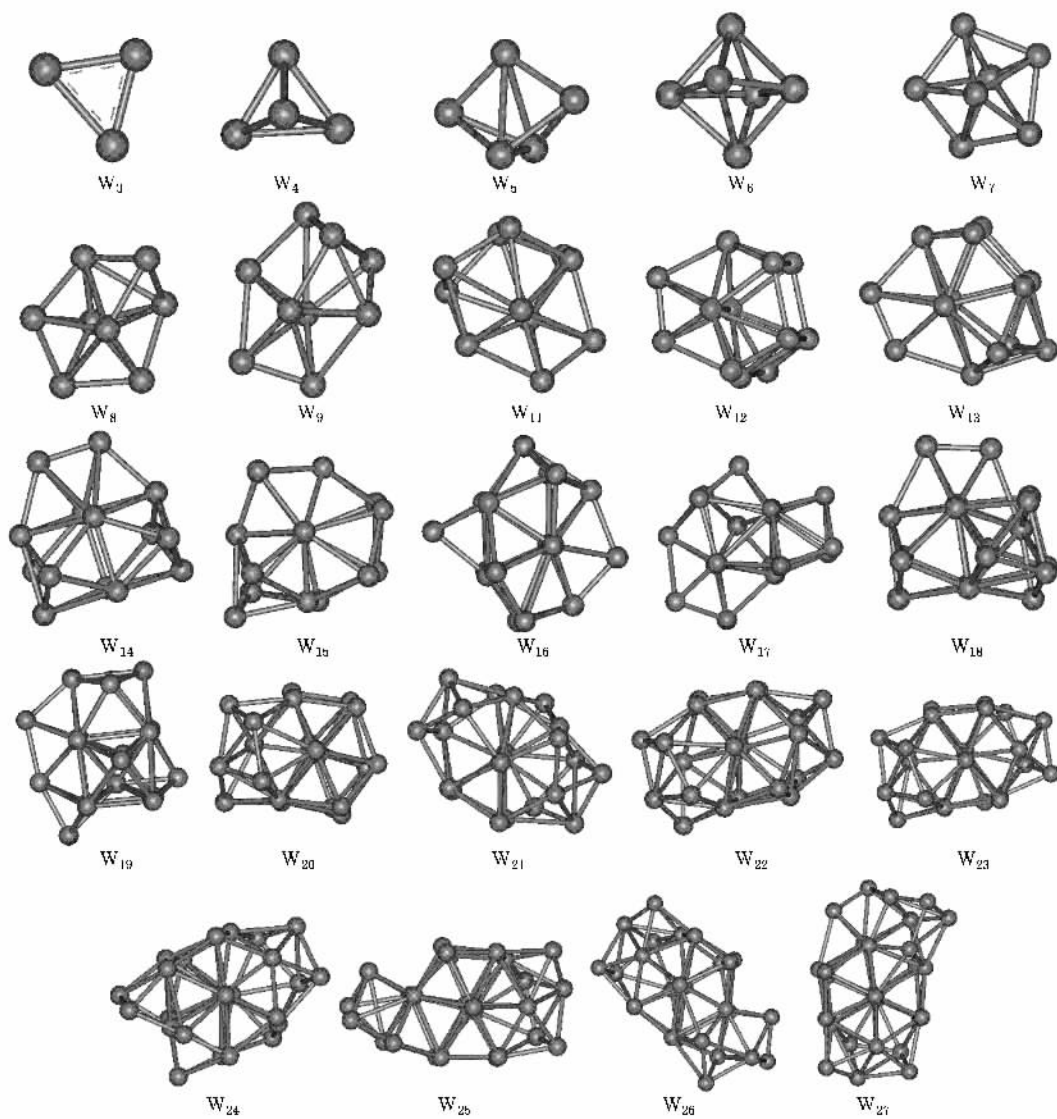


图 1 W_n 原子团簇 $n = 3-7$ 的最稳定结构和 $n = 8-27$ 的局域能量极小的结构

性,即这些幻数团簇被电子占满的壳层能量从低到高分别为 $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^4 2p^6 3s^2 3p^6$ (48 个电子), $[48e] 2d^{10} 4s^2$ (60 个电子) $[60e] 2f^4 3d^{10}$ (84 个电子) $[84e] 1g^{18}$ (102 个电子) $[102e] 1h^{22} 3f^{14}$ (138 个电子)。需要指出的是, $n = 5$ 也是稳定的,但不满足提出的壳层组态规律,这是因为凝胶模型对团簇的原子数多的时候比较适合,这是其物理近似决定的。

图 3 给出了 W_n 团簇的 HOMO-LUMO 能隙随团簇中原子数 n 的变化关系。从图 3 可见,对于原子数小于和等于 7 的 W_n 团簇,其 HOMO-LUMO 能隙值相对较大(除了 $n = 6$ 之外, W_6 团簇呈金属性,这与该团簇有未满 $2p$ 壳层有关),显示其共价性的成键特点。而对于原子数大于 7 的团簇,其成键特征已经是金属性,因为这时所有团簇的 HOMO-

LUMO 能隙都小于 0.2 eV。可见对于原子间的成键特征,7 个原子的团簇是一个从共价结合到金属结合的分水岭,所以以 7 个原子的最稳定团簇为基础生成多原子团簇的局域稳定结构来研究多原子团簇的结构是合理的。图 4 显示了 $n = 2-7$ 的 W_n 团簇中原子平均键长随原子数 n 的变化。这些平均键长分别是 0.1860, 0.2238, 0.2392, 0.2479, 0.2500, 0.2532 nm。可以看到,团簇原子数从 2 到 3 的平均键长有一个突变,它提示了成键类型的变化。图 5 给出了团簇 W_2, W_3, W_8, W_{20} 的电子总态密度图,结果显示,团簇原子数从 2 到 3 意味着键的类型从共价键到金属键的变化, W_8, W_{20} 已经显示出明显的金属性,而且 W_{20} 的态密度已经有了明显的体材料的特征。图 3 显示 W_n 从类半导体性到金属性的变化

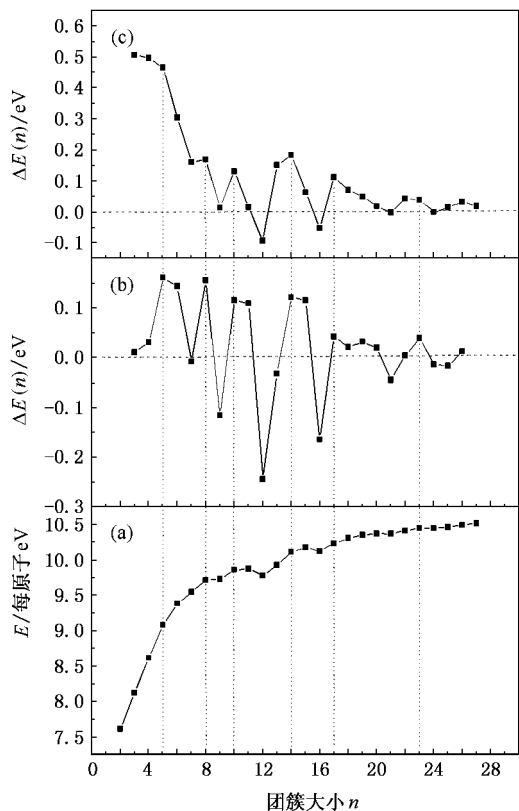


图 2 W_n 团簇的结合能 (a) 结合能的二阶差分 (b) 和一阶差分 (c) 随团簇原子数 n 的变化

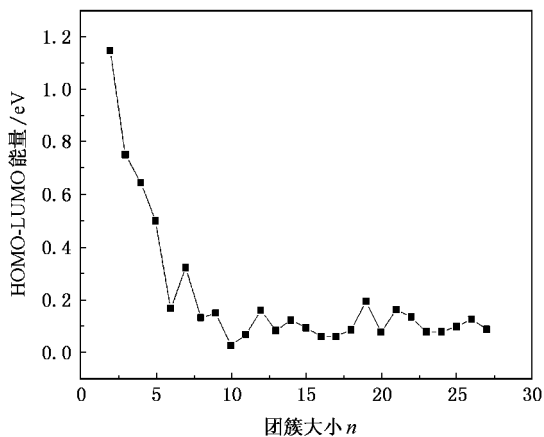


图 3 W_n 团簇的 HOMO-LUMO 能隙随团簇原子数 n 的变化

发生在原子数为 8 的团簇, 相对于 Zn_n 金属团簇^[17], W_n 原子团簇更早地显示出金属性。

该文对 W 原子团簇的第一性原理计算没有考虑完全的相对论效应, 对 W 原子 d 电子为 4 个, 相对较自由。而在 Au 团簇计算中, 由于 Au 的 d 电子是满壳层的 (10 个), d 电子受到强的约束, 不自由。由于被束缚的电子势能大, 能量高, 可获得的动能

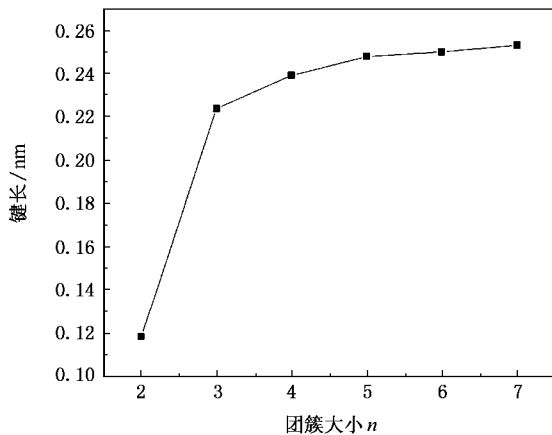


图 4 W_n 团簇 ($n = 3-7$) 的平均键长随团簇原子数 n 的变化

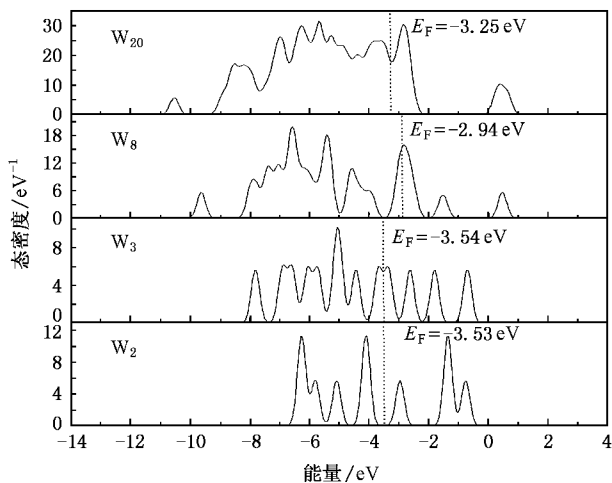


图 5 W_2, W_3, W_8, W_{20} 团簇的电子总态密度图

大, 故应有比较明显相对论效应。在以后的工作中, 将考虑做出相对论效应的比较。

4. 结 论

本文应用密度泛函理论框架下的广义梯度近似, 对 W 原子团簇 ($n = 3-27$) 的结构特性及电子性质进行了第一性原理的计算, 得到了: 1) W_n ($n = 3-7$) 的最低能量结构以及 W_n ($n = 8-27$) 局域能量极小的典型结构; 2) W_n 原子团簇随着原子数的增加很快就显示出金属性, 因为其金属性, 局域能量极小的结构可以显示出与最稳定结构一样的电子性质; 3) 对团簇结构进行了相对稳定性的分析, 并使用凝胶模型的电子壳层结构解释得到的 W_n 原子团簇的幻数; 4) 讨论了团簇的 HOMO-LUMO 能隙, 暗示了团簇中原子的成键特点随团簇原子数的变化, 3-7

个原子的团簇成键主要呈共价性, 类半导体性到金属性的转变发生在原子数为 8 附近.

- [1] Wang G H 2003 *Cluster Physics* (Shanghai Science and Technology Press)(in Chinese)[王广厚 2003 团簇物理学(上海科学技术出版社)]
- [2] Ekardt W 1999 *Metal Clusters* 1999 (New York : Wiley)
- [3] de Heer W A 1993 *Rev. Mod. Phys.* **65** 611
- [4] Brack M 1993 *Rev. Mod. Phys.* **65** 677
- [5] Feng D , Jin G J 2003 *Condensed State Physics* (Higher Education Press)(in Chinese)[冯 端、金国钧 2003 凝聚态物理学(高等教育出版社)]
- [6] Moyano G E , Wesendrup R , Sohnle T , Schwerdtfeger P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 103401
- [7] Busani R , Folkers M , Cheshnovsky O 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3836
- [8] Lee G H , Huh S H , Park Y C , Hayakawa F , Negishi Y , Nakajima A , Kaya K 1999 *Chem. Phys. Lett.* **299** 309
- [9] Oh S J , Huh S H , Kim H K , Park J W , Lee G H 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 7402
- [10] Wang H Y , Li C Y , Tang Y J , Zhu Z H 2004 *Chin. Phys.* **13** 667
- [11] Mao H P , Yang L R , Wang H Y , Zhu Z H , Tang Y J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5126 (in Chinese)[毛花平、杨兰蓉、王红艳、朱正和、唐永建 2005 物理学报 **54** 5126]
- [12] Kresse G , Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [13] Kresse G , Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [14] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [15] Li Y , Blaisten-Barojas E , Papaconstantopoulos D A 1998 *Phys. Rev. B* **57** 15519
- [16] Lai S K , Hsu P J , Wu K L , Liu W K , Iwamatsu M 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10715
- [17] Wang J , Wang G , Zhao J 2003 *Phys. Rev. A* **68** 13201

First-principles calculations on the structures of W_n ($n = 3-27$) clusters *

Lin Qiu-Bao^{1,2)} Li Ren-Quan^{1,2)} Wen Yu-Hua²⁾ Zhu Zi-Zhong²⁾

1) (School of Science , Jimei University , Xiamen 361021 , China)

2) (Department of Physics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

(Received 18 January 2007 ; revised manuscript received 27 April 2007)

Abstract

The structural properties of W_n clusters ($n = 3-27$) has been studied by employing the first-principles calculations based on the density functional theory. The most stable structures of clusters ($n = 3-7$) with global energy minimum and optimized structures of clusters ($n = 8-27$) with local energy minimum are determined. Based on the jellium model , the electronic configuration $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 3s^2 3p^6 2d^{10} 4s^2 2f^{14} 3d^{10} 1g^{18} 1h^{22} 3f^{14}$ is proposed which can explain well the electronic magic numbers and the relative stabilities of W clusters. The binding energy , the first and second differences of binding energies and the HOMO-LUMO gaps versus the number of atoms in the cluster are also analyzed , showing that W clusters become metallic very quickly with the increase of cluster size. This may also imply a quick change of bonding characters in the W clusters.

Keywords : W clusters , structural properties , stability , *ab initio* calculations

PACC : 3640B , 7125W , 7115A , 7115H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774124) and the Science Foundation of Jimei University , China (Grant No. C50690).