

文章编号: 1004-0609(2006)05-0823-06

Al_n ($n=2\sim 24, 55$) 团簇结构特性的第一原理计算^①

李贵发, 彭 平, 仇治勤, 杨 峰, 韩绍昌

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用第一原理赝势平面波方法计算 Al_n ($n=2\sim 24, 55$) 团簇的几何、能态与电子结构, 通过结合能 E_b 、HOMO-LUMO 能隙 ΔE_{H-L} 与能量二阶差分 $\Delta_2 E(n)$ 表征和考察团簇原子数 n 对 Al_n 团簇基态结构稳定性的影响。结果表明: Al_n 团簇结构稳定性随团簇原子数 n 增加而增大, 并在 n 为 7, 11, 13, 19, 23 等近幻数和高对称性结构处出现极值, 相对其临近 Al_n 团簇, 具有较高的结构稳定性。DOS 与吸收光谱分析表明, 随着团簇内部 $s-p$ 电子杂化的逐渐增强, Al_n 团簇结构的稳定性也随之增加, 但即使当团簇原子数 n 达到 55 时, 其微弱的表面效应仍不能消除。

关键词: 赝势平面波方法; Al_n 团簇; 电子结构; 结构稳定性

中图分类号: O 641

文献标识码: A

First principles calculation for structural character of Al_n ($n=2\sim 24, 55$) clusters

LI Gu-fa, PENG Ping, QIU Zhi-qin, YANG Feng, HAN Shao-chang

(School of Materials Science and Engineering, Hunan University,
Changsha 410082, China)

Abstract: The geometries, energetics and electronic structure of neutral Al_n ($n=2\sim 24, 55$) clusters were calculated using the first-principles pseudo-potential plane wave method. The several parameters, such as binding energy E_b , HOMO-LUMO energy gap ΔE_{H-L} , second difference of energies $\Delta_2 E(n)$ were utilized to characterize and analyze the structure stability of Al_n cluster. The results show that the structure stability of Al_n clusters increases with the increase of total atom number n . For Al_7 , Al_{11} , Al_{13} , Al_{19} , Al_{23} clusters with nearly filled shell of the covalence electron number and high symmetry of geometrical structure, a high structure stability relative to their neighbor Al_n clusters can be seen. The analysis of the DOS and absorption spectra shows that the increase of stability of Al_n cluster mainly originates from the enhancement of $s-p$ hybridization of Al atoms in cluster, but when up to $n=55$, the weak influences of surface energy caused by the size of cluster on the properties of Al_n cluster can not be eliminated still.

Key words: pseudo-potential plane-wave method; Al_n cluster; electronic structure; structural stability

Al 团簇由于电子结构简单, 导电性随着原子数目变化而改变, 近年来受到了材料科学工作者的广泛关注^[1~6]。Yang 等^[1]采用分子动力学(molecular dynamics method, MD)模拟, 考察了不同原子数 Al_n (n 为 2~6, 13, 55, 147) 团簇在温度为 500~800 K 的稳定结构形态, 发现当 n 为 13, 55, 147 时, Al_n 团簇为正二十面体, 并随着原子数的

增加, 结合能增大。最近, 陈莹等^[2]通过遗传算法也对 Al 原子 Bernal 多面体团簇进行了研究, 发现 Al_6 为正八面体, Al_{10} 能量最低结构为两个半八面体覆盖的阿基米德反棱柱。基于第一原理计算, Rao 等^[3]采用 Gaussian 程序计算了 Al_n ($n=2\sim 15$) 团簇的离化能与结合能, 发现 Al_n 团簇结合能随原子数增加而增大, 但远小于 Al 晶体的结合能。

① 基金项目: 国家教育部科技重点资助项目(104139); 湖南省自然科学基金资助项目(03-Y3069)

收稿日期: 2005-09-05; 修订日期: 2005-11-21

通讯作者: 彭 平, 教授, 博士; 电话: 0731-8821610; E-mail: ppeng@hnu.cn

Deshpande 等^[4]采用自旋极化的局域密度近似 (local density approximation, LDA) 计算了 Al_n ($n=2\sim 13$) 团簇的吸收光谱, 发现当 $n\leq 5$ 时, 谱线为分立的离散谱; 从 $n=6$ 开始谱线成为准连续谱; 但当 $n=13$ 时, 谱线有一个较强的激发峰。Li 等^[5]通过光电谱仪探测了 Al_n ($n=1\sim 162$) 团簇的电子结构, 发现从 $n=7$ 开始, 团簇内部出现 $s-p$ 杂化, 而这种杂化对小团簇性质的影响起主要作用; 但对 $n\geq 75$ 的大团簇, 其影响将逐渐减弱。Schriv-er 等^[6]进一步测定了 Al_n ($n=1\sim 80$) 的离化能, 发现随着原子数的增加, 团簇离化能逐渐减少, 且在某些特定位置, 如 n 为 7, 14, 17, 23 和 55 等处, 还出现能量谷点, 表明其结构具有相对较高的稳定性。考虑到上述理论计算与实验研究, 仅仅从不同角度对部分 Al_n 团簇的结构与性质进行研究, 仍缺乏对 Al_n 团簇结构与物性的系统了解, 因此本文作者采用第一原理赝势平面波方法比较全面地计算了

Al_n ($n=1\sim 24, 55$) 团簇的电子与能态结构, 进而考察了原子数 n 对 Al_n 团簇结构特性的影响。

1 计算方法与模型

计算程序采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法——(Cambridge serial total energy package, CASTEP) 总能计算程序^[7]。采用周期性边界条件, 其晶体波函数由平面波基组展开。建模采用与 Wang 等^[8]和 Pushpa 等^[9]类似的方法, 即先构建一个晶格常数为 2 nm 的超胞, 然后将团簇模型置于其中, 以此忽略团簇-团簇间的相互影响。 Al 团簇初始模型的构建基于 Yang 等^[1]、Rao 等^[3]和 Lloyd 等^[10]的计算结果, 初始 $Al-Al$ 键长设为 $d_c=0.2863$ nm, 优化后的能量最低结构模型如图 1 所示。参照 Rao 等^[3]的计算与测试结果, 在进行几何优化与总能计算时, 电子交换关联能函数取

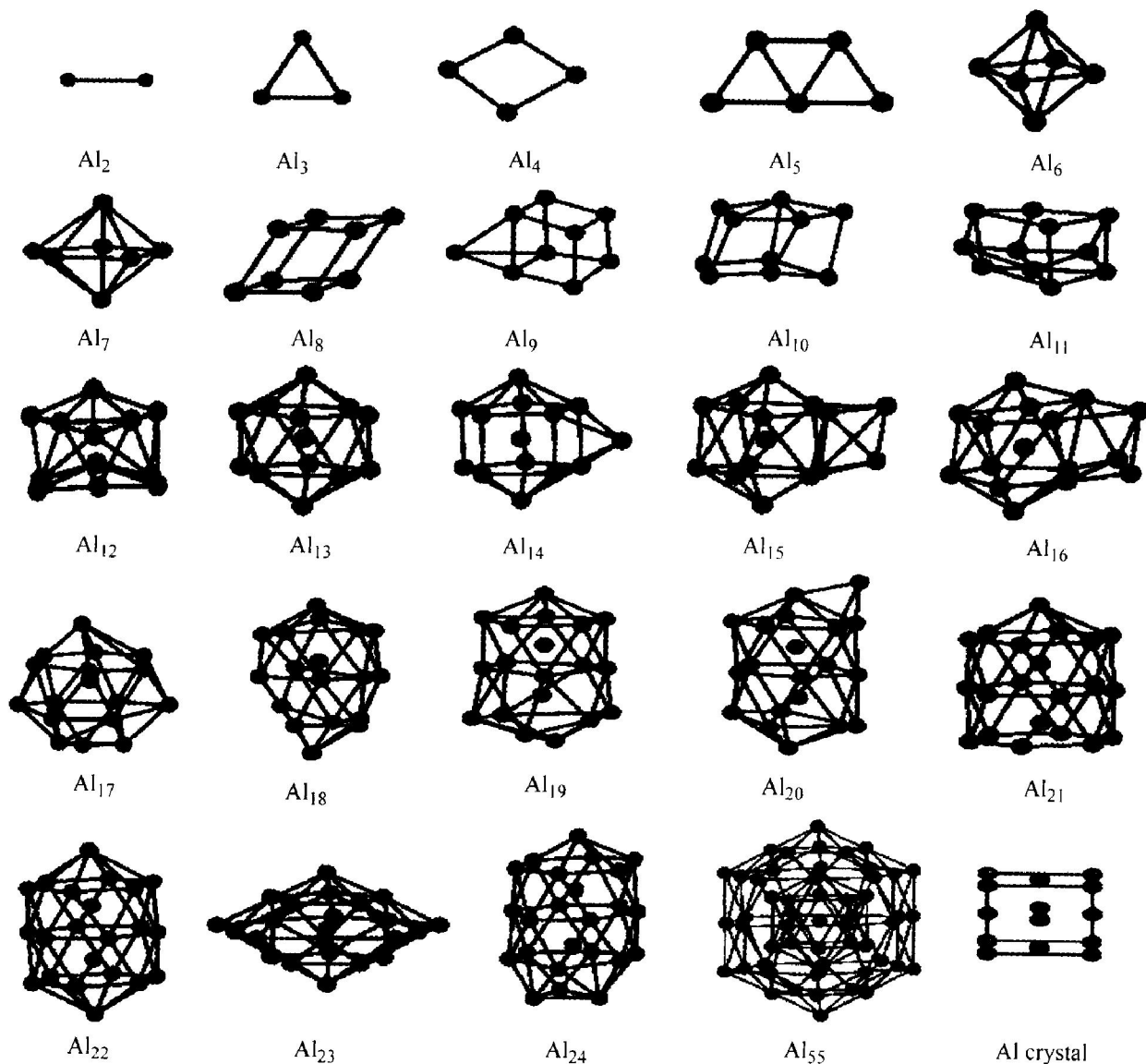


图 1 Al_n ($n=2\sim 24, 55$) 团簇和 Al 晶体的计算模型

Fig. 1 Calculation models of Al_n ($n=2\sim 24, 55$) clusters and Al crystal

GGA 近似的 PBE 形式^[11], 原子势函数采用 Norm-conserving 位势^[12]。将 Al 的 $3s^23p^1$ 当作价电子, 其它轨道电子视为芯电子。在进行各项计算之前, 都用 Broyder-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 方法进行了几何优化, 以求得它们的局域最稳定结构。动能截断点取 300 eV, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊 K 点方法^[13], FFT 网格取 $24\times 24\times 24$ 。自洽计算时, 每个原子的总能量收敛值设为 20 μeV , 每个原子上的力低于 0.5 eV/nm, 公差偏移小于 0.2 pm, 应力偏差小于 0.1 GPa。

2 结果与讨论

2.1 Al_{13} 团簇的测试

选择正二十面体 Al_{13} 团簇计算了各顶点原子间的键长(d)、团簇结合能(E_b)与 HOMO(Highest occupied molecular orbital)-LUMO(Lowest unoccupied molecular orbital)能隙($\Delta E_{\text{H-L}}$), 结果如表 1 所列。从表 1 可看出, 本研究采用 GGA 近似计算的 d 和前人的计算结果符合得很好, 虽然 $\Delta E_{\text{H-L}}$ 比 Kumar 等^[14]采用局域密度近似(LDA)计算结果略大, 但与 Yang 等^[11]采用从头计算(Ab initio) MD 模拟得出的结果接近。由于现在还没有键长和 $\Delta E_{\text{H-L}}$ 的实验报道, 但本研究计算的 E_b 和实验值与前人的计算结果符合很好。由于目前还没有关于 Al 团簇结构的报道, 而采用分子动力学在此方面的研究取得较大的成功, 因此由上述测试可推断本研究所选的计算模型可靠, 且计算条件与方法合适。

表 1 Al_{13} 团簇顶点原子间键长(d)、团簇结合能(E_b)与 HOMO-LUMO 能隙($\Delta E_{\text{H-L}}$)的计算值

Table 1 Calculation value of vertex-to-vertex bond length (d), binding energy (E_b) and HOMO-LUMO energy gap ($\Delta E_{\text{H-L}}$) of Al_{13} cluster

Method	d/nm	E_b/eV	$\Delta E_{\text{H-L}}/\text{eV}$
This work	0.279 3	- 2.817	2.08
Kumar MD ^[15]	0.284 1	- 2.89	1.56
Kumar DFT-LDA ^[14]	0.277 0	- 2.595	1.57
Gong DV- X_α ^[16]	0.276 7	- 2.815	
Yang ab initio MD ^[11]		- 3.48	2.00
		- 2.46	

The experimental E_b is - 2.481 eV^[17].

2.2 键长和结合能

为了考察原子数 n 对 Al_n 团簇几何与能态结构的影响, 首先采用下式计算了 Al_n ($n=2\sim 24, 55$)

团簇的平均键长 $\langle R \rangle$ 和结合能 E_b ^[3]:

$$\langle R \rangle = \frac{1}{n_b} \sum_{ij} R_{ij}$$
 (1)

$$E_b = [E_{\text{total}}(\text{Al}_n) - nE(\text{Al})]/n$$
 (2)

式中 R_{ij} 为在 0.32 nm 范围内 i 原子和 j 原子的距离; n_b 为在此范围内的原子总数; $E_{\text{total}}(\text{Al}_n)$ 为 Al_n 团簇的总能量; $E(\text{Al})$ 是 Al 自由原子能量, $E(\text{Al})=53.676\text{ eV}$; n 表示团簇中的总原子数。图 2(a) 所示为平均键长 $\langle R \rangle$ 随 Al_n 团簇原子数 n 变化的特性曲线。图 2(b) 所示为原子数 n 对 Al_n 团簇结合能 E_b 的影响。由图 2(a) 可见, 随着原子数 n 增加, 其键长呈齿形增长, 而且增长速率由快到慢, 并在 n 为 6, 11, 13, 19, 23 等外层电子数接近满壳层电子数 18, 20, 34, 40, 58, 68 处出现峰值, 同时在 $n=17$ 时也出现了峰值, 但其外层电子数为 51,

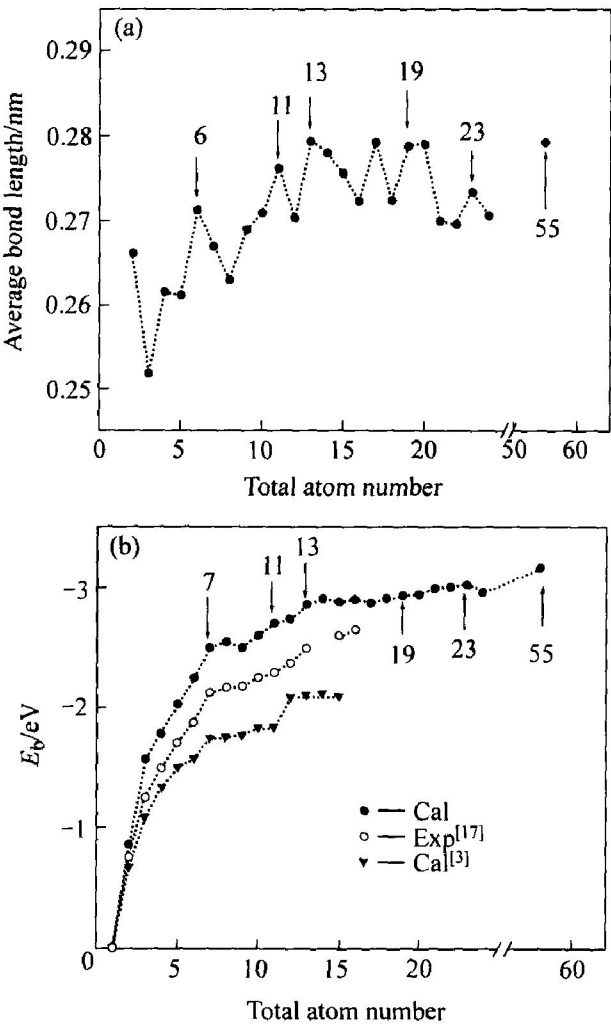


图 2 Al_n ($n=2\sim 24, 55$) 团簇平均键长 $\langle R \rangle$ (a) 与结合能 E_b (b) 随团簇原子数的变化曲线

Fig. 2 Change curves of average band length $\langle R \rangle$ (a) and binding energy E_b (b) with total atom number n of Al_n ($n=2\sim 24, 55$) cluster

离满壳层 58 较远。由于本文只考虑较高稳定性的幻数结构是否与外层近满壳层的电子有较好的对应, 故对此没有详细的论述。进一步比较 Al_{55} 团簇和 Al 晶体的平均键长发现: 即使是 $n=55$ 的 Al_n 团簇, 其平均键长 $\langle R \rangle = 0.2753 \text{ nm}$ 也比 Al 晶体键长 $d_c = 0.2863 \text{ nm}$ 小, 表明 $n=55$ 的 Al_n 团簇在几何结构上也不具有晶体结构特征, 计算结果与 Yang 等^[1] 的报道一致。由图 2(b) 可见, 本研究计算的结合能 E_b 比实验值^[17] 略高。而 Rao 等^[3] 采用 Gaussian 程序 DFT-GGA 近似计算的 E_b 值则比实验值略低, 但在整体上, 三者变化趋势一致, 即随着原子数 n 增加, E_b 增大, 其结构稳定性也相应随之增大。值得注意的是, 在 n 为 7, 11, 13, 19, 23 等处, 团簇结合能 E_b 出现了小小的波峰, 由于这几个 Al_n 团簇外层电子数分别为 21, 33, 39, 57, 69, 分别与 Al_n 团簇幻数结构的电子数 20, 34, 40, 58, 68 接近, 表明近幻数结构的 Al_n 团簇相对其它团簇结构结合得更加紧密^[3], 而 Al_{55} 团簇的结合能 ($E_b = -3.161 \text{ eV}$) 仍小于 Al 晶体的结合能 ($E_c = -3.661 \text{ eV}$), 说明 Al_n 团簇不如 Al 晶体结构稳定。

2.3 HOMO-LUMO 能隙和能量二阶差分

图 3 所示为 Al_n 团簇的电子态密度 (DOS) 曲线。由图 3 可见, $n \leq 5$ 的面型小团簇, DOS 谱线分立, 当 n 进一步增加时, DOS 谱线逐渐从离散向准连续再到连续谱变化, 表明团簇内部的 $s-p$ 杂化随 n 增加而增强^[5]。与 Li 等^[5] 的测量结果一致, $s-p$ 杂化从 $n=7$ 开始, 但在 $n=13$ 处也呈现为分立, 表明 Al_{13} 团簇具有典型的壳层结构特性, 在其 Fermi 能级 E_F 以上的 $0 \sim 2 \text{ eV}$ 区域内存在一个较大的 HOMO-LUMO 能隙 $\Delta E_{\text{H-L}}$, 与其高电离能的实验结果^[6] 相对应。考虑到 HOMO-LUMO 能隙 $\Delta E_{\text{H-L}}$ 随团簇尺寸或原子数的变化对团簇稳定性与电子结构演变 (如绝缘体—金属转变) 能给出某些有用信息, 如 HOMO-LUMO 能隙越大, 则预示着相应团簇结构的稳定性越高^[18], 因此, 基于图 3 的 DOS 曲线, 本文作者画出了 Al_n 团簇的 $\Delta E_{\text{H-L}}$ 随团簇总原子数 n 的变化特性曲线 (图 4(a))。由图 4(a) 可见, 随着 n 的增加, Al_n 团簇 HOMO-LUMO 能隙 $\Delta E_{\text{H-L}}$ 总体上趋于减少, 说明其结构稳定性降低, 且金属性增强。某些特定位如 n 为 7, 13, 18, 23 等处出现峰值, 表现出高稳定性, 主要与其近幻数结构特性有关, 在 $n=13$ 处出现最高峰, 无疑是由于 Al_{13} 团簇的几何密堆积结构与外层电子呈近满壳

层的结构特性^[5]。但在 n 为 18 而非 19 的近幻数结构处出现峰值, 表明 HOMO-LUMO 能隙 $\Delta E_{\text{H-L}}$ 虽能给出有用信息, 但不是表征结构稳定性的最好参数。

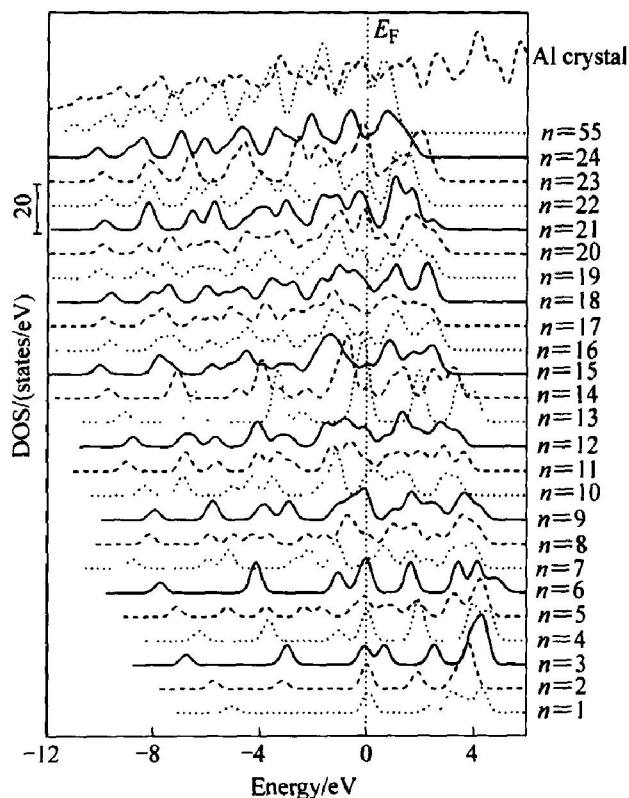


图 3 Al_n ($n=1 \sim 24, 55$) 团簇和 Al 晶体的态密度曲线

Fig. 3 DOS curves of

Al_n ($n=1 \sim 24, 55$) clusters and Al crystal

由于质谱中的精细结构主要取决于其相邻两团簇结合能之差, 相对稳定的团簇对应着质谱上的峰值位置^[18], 因此团簇结构稳定性也可采用团簇总能量相对于原子数 n 的二阶微商来表示^[18]。为此, 本研究采用下式计算了 Al_n ($n=2 \sim 24, 55$) 团簇的能量二阶差分 $\Delta_2 E(n)$:

$$\Delta_2 E(n) = E_{\text{total}}(n-1) + E_{\text{total}}(n+1) - 2E_{\text{total}}(n) \quad (3)$$

式中 $E(n)$ 表示 n 个原子 Al_n 团簇的总能量。计算结果如图 4(b) 所示。由图 4(b) 可见, 与上面结合能 E_b 的变化趋势 (图 2(b)) 一致, 在近幻数结构的 n 为 7, 11, 13, 19, 23 等处出现振荡峰, 表明该原子数 Al_n 团簇相对于其它团簇的结构稳定性确实要高一些。此外, 从图 4(b) 还不难看出 Al_{14} 和 Al_{13} 团簇的 $\Delta_2 E(n)$ 相当, 说明 Al_{14} 团簇也具有较高的结构稳定性^[15]。比较这些团簇的结构形态发现, 高稳定性结构的 Al_n 团簇通常对应着一些对称性好的几何形态, 如 $n=7$ 时构成五角锥形; $n=13$ 时为正二

十面体, 具有五次轴对称性; $n=19$ 时为双二十面体; $n=55$ 时为双层闭合二十面体。可见, 高稳定性的 Al_n 团簇不仅外层电子数接近满壳层电子数, 且具有相对较高的结构对称性。

$n=6$ 开始, Al_n 团簇的吸收光谱在低能区出现了尾巴, 虽然没有半导体团簇^[19] 那么明显, 但至 $n=55$ 时, 尾巴仍然存在, 表明体型 Al_n 团簇的表面能即使在 $n=55$ 时也不能被消除。因此, Al_n 团簇的表面效应虽然很弱^[17], 但在测量其团簇静态偶极子极化率时却不可忽视表面效应对大团簇的影响。

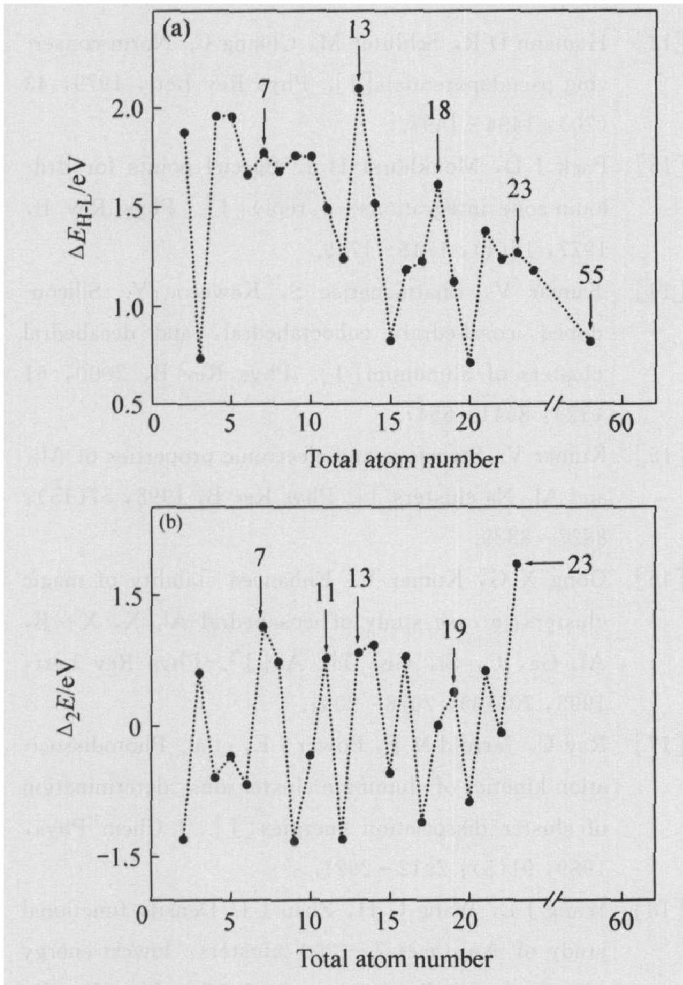


图 4 Al_n ($n=2\sim 24, 55$) 团簇 HOMO-LUMO 能隙 ΔE_{H-L} (a) 与结合能二阶差分 $\Delta_2 E(n)$ (b) 随团簇原子数的变化曲线

Fig. 4 Change curves of HOMO-LUMO gap ΔE_{H-L} (a) and second difference of cluster energies $\Delta_2 E(n)$ (b) of

Al_n ($n=2\sim 24, 55$) clusters with total atom number

2.4 吸收光谱

图 5 所示为 Al_n 团簇的吸收光谱。由图 5 可看出, 单个 Al 原子仅有一个电子从 s 态跃迁到 p 态产生的尖锐吸收峰, 而 Al 晶体虽然也只有一个位于约 3.5 eV 处的主峰, 但在高能区和低能区出现了一些由于带间跃迁而引起的吸收增强的精细结构。与 Deshpande 等^[4] 的计算结果一致, 类似于其 DOS 曲线, 对于 $n\leq 6$ 的小团簇, 吸收光谱分立; 当 n 增加时, 则由准连续到连续谱过渡, 表明吸收光谱也可反映团簇内部的电子结构特性。此外, 从

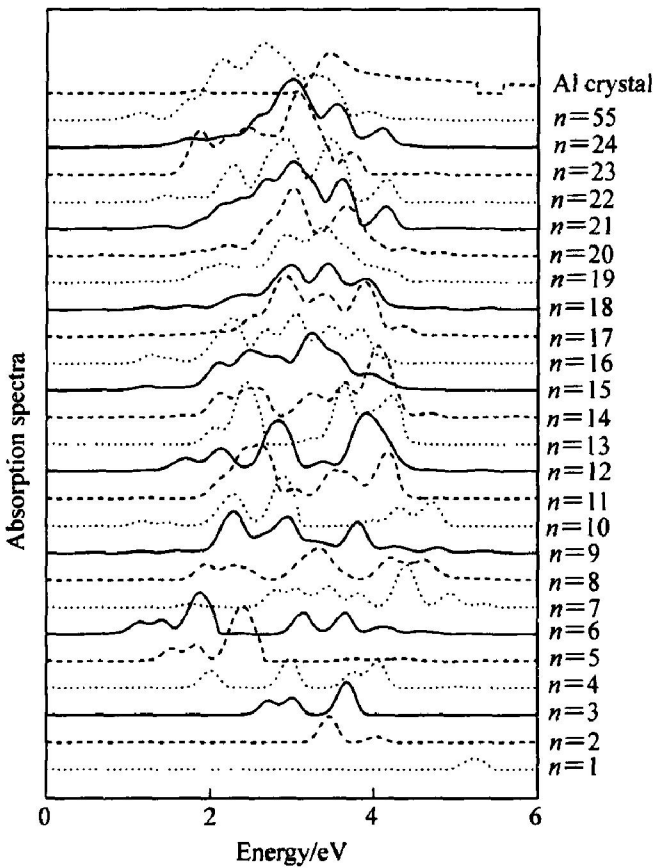


图 5 Al_n ($n=1\sim 24, 55$) 团簇和 Al 晶体的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of Al_n ($n=1\sim 24, 55$) clusters and Al crystal

3 结论

- 1) 影响 Al_n 团簇性质的两个主要因素是团簇几何结构和外层电子数。
- 2) Al_n 团簇结构稳定性随团簇总原子数 n 增加而增大, 并在 n 为 7, 11, 13, 19, 23 等近幻数和高对称性结构处出现极值, 具有相对较高的结构稳定性。
- 3) 随原子数 n 增大, Al_n 团簇 s-p 杂化逐渐增强, 而进一步从吸收光谱的分析结果来看, 其微弱的表面效应还仍然存在。

REFERENCES

[1] Yang S Y, Drabold D A, Adams D A, et al. A first-

- principle local orbital density functional study of Al clusters[J]. *Phy Rev B*, 1993, 47(3): 1567 - 1576.
- [2] 陈莹, 边秀房, 孙民华, 等. 铝原子 Bernal 多面体团簇的理论研究[J]. *物理化学学报*, 2003, 19(3): 242 - 245.
- CHEN Ying, BIAN Xiufang, SUN Minhua, et al. Theoretical study of bernal polyhedron of aluminum atomic clusters [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2003, 19(3): 242 - 245.
- [3] Rao B K, Jena P. Evolution of the electronic structure and properties of neutral and charged aluminum cluster: a comprehensive analysis[J]. *J Chem Phys*, 1999, 111(5): 1890 - 1904.
- [4] Deshpande M D, Kanhere D G. Ab initio absorption spectra of Al_n ($n = 2 - 13$) cluster[J]. *Phys Rev B*, 2003, 68(3): 035428 - 035432.
- [5] Li X, Wu H B, Wang X B, et al. $s-p$ hybridization and electron shell structure in aluminum clusters[J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 81(9): 1909 - 1912.
- [6] Schriver K E, Persson J L, Honea E C, et al. Electronic shell of group (III) — a metal atomic cluster[J]. *Phys Rev Lett*, 1990, 64(21): 2539 - 2543.
- [7] Segall M D, Lindan J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14(11): 2717 - 2744.
- [8] Wang B L, Yin S Y, Wang G H, et al. Structures and electronic properties of ultrathin titanium nanowires [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2001, 13(20): 403 - 408.
- [9] Pushpa R, Narasimhan S, Waghmare U. Symmetries, vibrational instabilities and routes to stable structures of clusters of Al, Sn, and As[J]. *J Chem Phys*, 2004, 121(11): 5211 - 5220.
- [10] Lloyd L D, Johnston R L. Modelling aluminum clusters with an empirical many-body potential[J]. *Chem Phys*, 1998, 236(1-3): 107 - 121.
- [11] Calleja M, Rey C, Alemany M M G, et al. Self-consistent density-functional calculations of the geometries, electronic structures, and magnetic moments of $NrAl$ clusters[J]. *Phys Rev B*, 1999, 60(3): 2020 - 2024.
- [12] Hamann D R, Schluter M, Chiang C. Norm-conserving pseudopotentials[J]. *Phys Rev Lett*, 1979, 43(20): 1494 - 1497.
- [13] Pack J D, Monkhorst H J. Special points for Brillouin zone integrations — a reply [J]. *Phys Rev B*, 1977, 16(4): 1748 - 1749.
- [14] Kumar V, Bhattacharjee S, Kawazoe Y. Silicon-doped icosahedral, cuboctahedral, and decahedral clusters of aluminum[J]. *Phys Rev B*, 2000, 61(12): 8541 - 8547.
- [15] Kumar V. Structure and electronic properties of Al_{14} and $Al_{13}Na$ clusters[J]. *Phys Rev B*, 1998, 57(15): 8827 - 8829.
- [16] Gong X G, Kumar V. Enhanced stability of magic clusters: a case study of icosahedral $Al_{12}X$, $X = B, Al, Ga, C, Si, Ge, Ti, As$ [J]. *Phys Rev Lett*, 1993, 70(14): 2078 - 2081.
- [17] Ray U, Jarrold M F, Bower J E, et al. Photodissociation kinetics of aluminum cluster ions: determination of cluster dissociation energies [J]. *J Chem Phys*, 1989, 91(5): 2912 - 2921.
- [18] Wang J L, Wang G H, Zhao J J. Density-functional study of Au_n ($n = 2 - 20$) clusters: lowest-energy structures and electronic properties[J]. *Phys Rev B*, 2002, 66(3): 035418 - 035423.
- [19] Vasiliev I, Ogut S, Chelikowsky J R. Ab initio absorption spectra of gallium arsenide clusters[J]. *Phys Rev B*, 1999, 60(12): 8477 - 8480.

(编辑 李艳红)