

碱金属原子簇的结构和稳定性

李思殿 王继武 程晓燕

(山西运城高等专科学校化学系, 运城 044000)

基于从体心立方碱金属晶体优化确立的多体展开势能函数, 本文通过坐标优化研究了碱金属原子簇 X_n ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 的结构和稳定性, 发现: (1) X_n 原子簇 ($n = 4-21$) 倾向于形成畸变四面体结构单元 (T_d) 的密堆积, 分子表面被三元环 (D_{3h}) 所覆盖, 其中 X_7-X_{15} 最优结构中包含五角双锥 $X_7(D_{5h})$ 结构单元, 具有区域五重对称轴; (2) “微观晶体碎片”的分层优化结果表明, 体心立方、面心立方及六方密堆积类层状原子簇具有相近的结合能, 且均远比相应原子数的简单立方及金刚石类层状原子簇更为稳定; (3) 原子簇的单原子平均结合能呈增大趋势, 向体心立方碱金属晶体的结合能缓慢趋近。

关键词: 多体展开势能函数 碱金属原子簇 结构 稳定性 表面结构

质谱技术已经检测到碱金属原子簇 X_n 及 $X_m Y_n$ ($X, Y = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 的存在^[1]。但由于多数原子簇分子只能在极端条件下形成和存在, 在目前阶段从实验上探测其结构和性质尚存在困难; 理论方面, EHMO 方法、Jellium 模型、CNDO 等半经验方法及各种从头计算方法曾用于预测碱金属原子簇的电子结构和核构型^[1,2]。有关工作主要集中在 Li_n 及 Na_n ($n = 2-20$)。这些工作往往是在限制对称性条件下对键长的优化或在限制键长的前提下对键角的优化, 并且没有涉及到更大尺寸的原子簇。本工作基于从体心立方碱金属晶体优化确立的多体展开势能函数^[3], 将我们在硅原子簇 Si_n 研究中已建立起来的结构优化方案^[4,5] 加以推广, 在更大范围内研究碱金属原子簇 X_n ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; n = 2-90$) 的可能优化结构和相对稳定性, 探讨其结构衍生关系, 并为表面和缺陷研究提供信息。

势能函数模型及原子簇结构优化方案简述

有效的 2-体加 3-体展开势能函数是 1990 年由 Murrell 等建立起来的^[6]。对该模型的详细阐述可参见文献[3-6], 碱金属 ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 的三次方多体展开势能函数是通过拟合相应体心立方碱金属晶体的性质优化确定的, 其参数列于文献[3]。

原子簇 X_n 的势能面具有 $3n-6$ 个自由度 ($n > 3$) 和多重极小点, 可能的几何异构体的数目很大, 如何提高发现最优构型的几率是一个反复尝试和校验的过程。限于现行优化过程只能发现与初始结构最邻近的局部极小, 需要建立不同的、最好是随机分布的初始结构, 然后进行原子坐标的自由优化; 建立某些符合化学经验和成键要求的初始结构, 作为结构优化的起点, 可以大大节省计算时间。基于以上考虑, 本文采取如下优化方案: (1) 以完全随机的方式构造初始结构, 然后进行 $3n-6$ 个坐标的自由优化, 使体系能量极小化。(2) 截取常见晶体结构的“微观晶体碎片”作为结构优化的起点, 即按照常见晶体结构(本文选取金刚石(dia), 简单立

方(sc), 体心立方(bcc), 面心立方(fcc)及六方密堆积(hcp)的原子分布, 以任一原子为中心, 由近及远形成原子簇 X_n 的初始结构, 然后进行如方案(1)的坐标自由优化。例如体心立方 $X_{15}(\text{bcc } X_{15})$ 是由中心原子、第一层 8 个最邻近原子和第二层 6 个次邻近原子构成的, 约定标记为 $\text{bcc } X_{15}(1:8:6)$ (图 1)。(3)以从头计算确定的某些高对称性结构作为结构优化的起点, 如棱形 $X_4(D_{2h})$ 及正四面体衍生物 $X_8(T_d)$ 等; (4)对更大的原子簇($n>22$)则只进行了“微观晶体碎片”的分层优化, 即允许微观晶体碎片中处于同一球面上的所有原子按同一半径自由伸缩, 甚至交错, 但角分布不发生变化。分层优化是原子簇结构的不完全优化, 但对大的原子簇可以大大节省计算时间

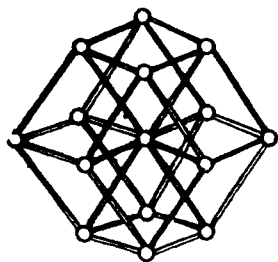


图1 体心立方(bcc) $X_{15}(1:8:6)$ 的初始结构

Fig.1 Initial structure of body-centered cubic (bcc) X_{15}
(1:8:6)

碱金属原子簇的结构和稳定性

采用以上优化方案所确定的碱金属原子簇的部分低能量稳定构型示于图 2。令各结构的键长为 $R=R_c \pm \Delta R$, 则 $\Delta R < 0.020\text{nm}$, $R_c(\text{Li})=0.314\text{nm}$, $R_c(\text{Na})=0.375\text{nm}$, $R_c(\text{K})=0.465\text{nm}$, $R_c(\text{Rb})=0.499\text{nm}$ 及 $R_c(\text{Cs})=0.555\text{nm}$ ^[3]; 图中以 Li_n 为例, 标明各结构的对称性和单原子平均结合能(E_a/eV)。

根据本文所用势能函数, 正三角形(II, D_{3h}), 正四面体(IV, T_d), 三角双锥(VI, D_{3h})及正八面体(VII, O_h)分别为 X_3 , X_4 , X_5 及 X_6 的最低能量结构; 但电子结构计算表明, 这些高对称性结构均将进一步发生 John-Teller 畸变, 成为具有更低对称性的 V 形 $X_3(\text{I}, C_{2v})$, 棱形 $X_4(\text{III}, D_{2h})$, 平面网状 $X_5(\text{V}, C_{2v})$ 及四面体面融合结构 $X_6(\text{IX}, C_{2v})$ 。这些结构均为本文计算的局部极小, 其键长及结合能与从头计算也较好吻合。由于多体展开势能函数参数化于晶体, 其本身并不具备电子态内禀性质, 因而该方法不可能准确预测 John-Teller 效应引起的结构畸变。这种偏差对小的原子簇比较明显。但是, 随着体系所含原子数的增多, 空间阻碍增大, 体系的态分布进一步密集, John-Teller 效应将只限于表面原子分布, 势能函数方法将会取得更合理的结果。

X_7 的最优构型为一五角双锥(VI, D_{5h}), 其键长和结合能均与从头计算结果^[7]很好吻合, 并与 ESR 实验结果相一致^[8,9]。值得指出的是, 这一“飞碟形”结构在五重轴方向严重压缩, 以致在该方向上的两个原子间成键, 其键长(0.322nm)与径向键长(0.313nm)及纬向键长(0.315nm)已很接近; 另外, $X_4(T_d)$, $X_5(D_{3h})$, $X_6(C_{2v})$ 及 $X_7(D_{5h})$ 均呈畸变四面体的密堆积(分别含有 1, 2, 3 及 5 个四面体), 其结构衍生关系是很明显的。 X_8-X_{13} 则体现为 D_{5h} X_7 的衍生物。分析图 2 可知, 最稳定的 X_8 , X_9 , X_{10} , X_{11} , X_{12} 及 X_{13} 均为五角双锥 $X_7(D_{5h})$ 或其区域结构单元的交联体, 其结构中分别具有 1 个、2 个、3 个、4 个、6 个及 12 个五角双锥 X_7 区域结构。结构 $X_{VI}(C_{2v})$ 是 X_9 的另一稳定异构体, 它与 X_V 的差别仅在于第八和第九个原子覆盖于 D_{5h} X_7 的不同相邻面上, 后者在两个覆盖原子间形成新键, 因而结合能高出

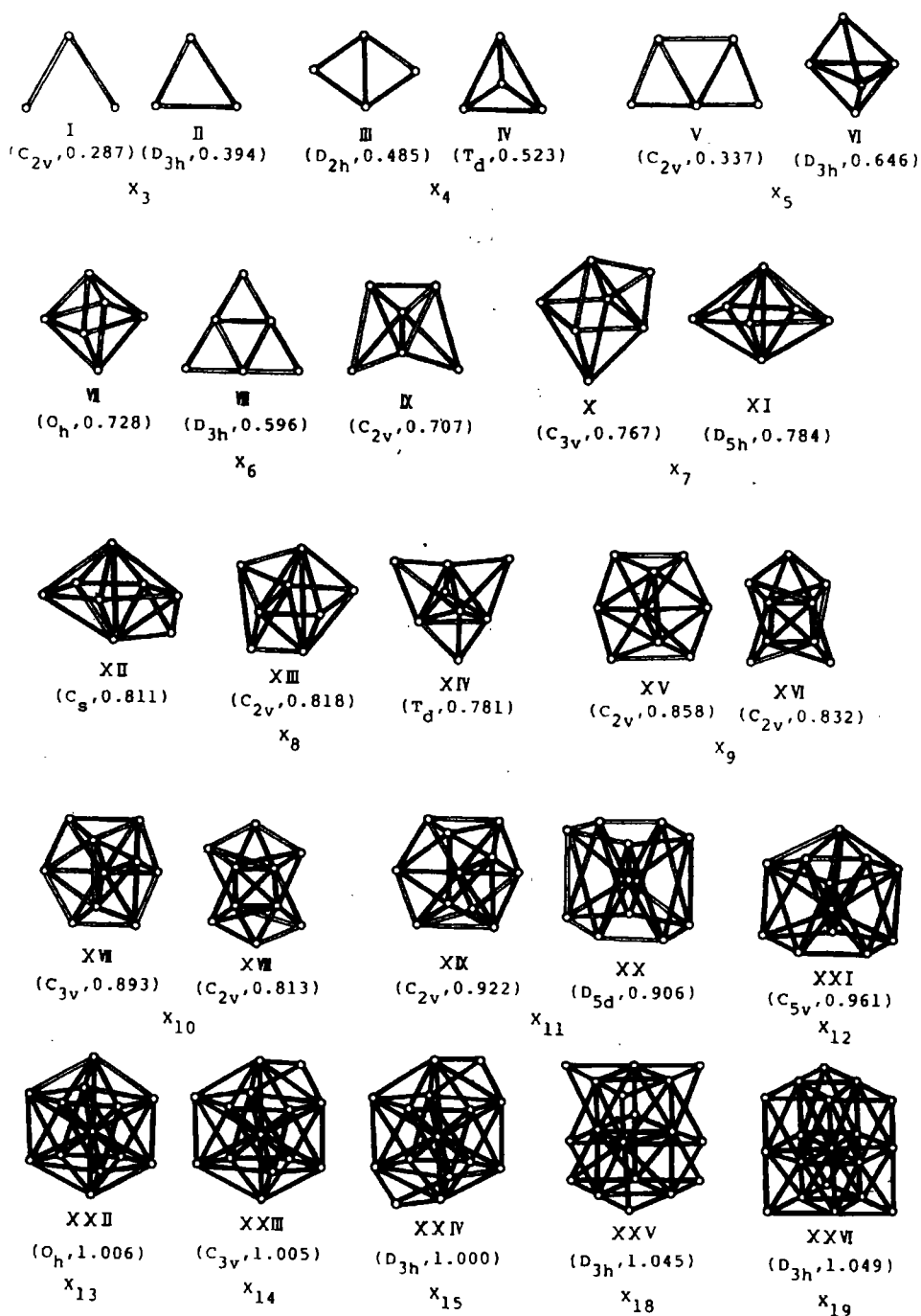


图2 X_3 - X_{19} 的部分稳定结构及其对称性(括号内以 Li_n 为例标明单原子平均结合能 E_a / eV)

Fig.2 Part of the stable structures and symmetries of X_3 - X_{19} , the binding energy per-atom (E_a / eV, Li_n taken as examples) also indicated in parentheses

约 0.025eV; C_{2v} X_{10} (X VII)可看成 X_9 (X VI)的衍生物,它是两个 D_{5h} X_7 的交联体,其结合能比由三个 D_{5h} X_7 交联而成的 C_{3v} X_{10} (X VII)低约 0.080eV. 这些结构均为从头计算⁽⁹⁾所确定的 Li_9 及 Li_{10} 的最优结构. X_{13} 是一正二十面体,它可以看成 12 个 D_{5h} X_7 的交联体,为 20 个四面体的最密集堆积形式. 这一结构的中心原子配位数是 12, 平均配位数为 5.7, 其单原子平均结合能既大于 X_{12} , 又略大于 X_{14} (见图 2), 是 X_2 - X_{15} 范围内最稳定的结构. X_{14} (X X III, C_{3v})及 X_{15} (X X IV, D_{3h})则均为二十面体 X_{13} 的衍生物. Fantucci 等⁽⁹⁾曾预测, 当 $n > 5$ 时, X_n 最稳定结构出现区域五重对称轴, 这与以上结果相一致.

当 $n > 15$ 时, 密堆积结构 bcc, fcc 及 hcp 的微观晶体碎片经坐标自由优化后只发生轻微畸变. 如 bcc X_{15} 经坐标自由优化后, 仅第一层 8 个原子向内压缩($\approx 7\%$), 但整体仍保持 O_h 对称性, 结合能仅增加 0.361eV; hcp X_{18} (X X V, D_{3h})及 X_{19} (X X VI, D_{3h})经坐标优化后对称性也均得到保持. 这些结果表明, 对于较大的碱金属原子簇, 畸变的 bcc, fcc 及 hcp 微观晶体碎片成为相应原子簇势能面上的局部极小点; 预期对更大的原子簇, 这些结构将比畸变四面体的密堆积形式在能量上更为有利而成为最优能量构型. 对于这一结构转变范围尚需进一步研究.

X_2 - X_{21} 最优结构的单原子平均结合能呈缓慢增大趋势(图 3), hcp Li_{21} 的相应值已达 1.091eV. 对不同元素, 结合能曲线的形状完全类似, 且均在 $n=13$ 处达到一微弱局部极大.

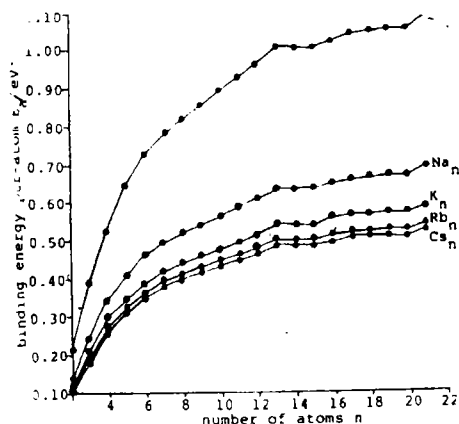


图3 X_2 - X_{21} 范围内最优结构的结合能曲线
($X = Li, Na, K, Rb, Cs$)

Fig.3 Binding energy curves of the optimum structures of X_2 - X_{21} ($X = Li, Na, K, Rb, Cs$) clusters

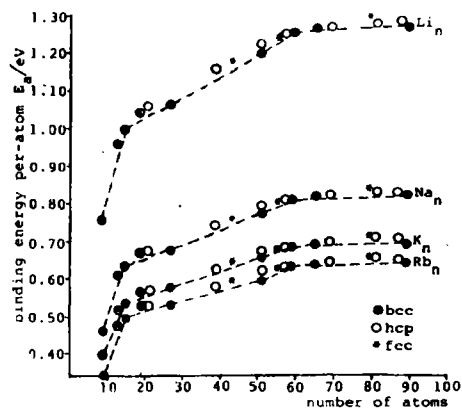


图4 X_9 - X_{90} 范围内层状原子簇分层优化结果的结合能曲线($X = Li, Na, K, Rb$)

Fig.4 Binding energy curves of the radially optimized shell clusters in the range of X_9 - X_{90} ($X = Li, Na, K, Rb$)

图 4 表明 X_n ($n = 5-90$)按方案(4)分层优化结果的结合能曲线. 与密堆积结构相比, 金刚石及简单立方类层状原子簇极不稳定, 故图 4 仅标明体心立方(bcc), 面心立方(fcc)及六方密堆积(hcp)类层状原子簇的结合能曲线. 可以看出, 各类原子簇的结合能曲线均呈增大趋势, 且缓慢向体心立方碱金属晶体的结合能趋近. 如 fcc Li_{79} 及 Na_{79} 的单原子平均结合能分别为 1.304 和 0.847eV, 与相应 bcc 锂和钠晶体的结合能 1.63 及 1.11eV 已比较接近; 另外, 三种密堆积层状分子的结合能均很接近. 计算结果还表明, 与微观晶体碎片相比, 层状原子簇的多数层

向内压缩, 最高压缩率达 25%; 另一有趣现象是, X_{19} 恰为 sc, fcc 及 hcp 三种结构的满壳层结构, 分层优化后 sc $X_{19}(1:6:12)$ 发生“相变”, 第二层 12 个原子向内压缩, 与第一层 6 个原子交错, 成为 fcc(或 hcp) $X_{19}(1:12:6)$, 两层半径分别为 0.312 及 0.441nm, 故这三种结构的 X_{19} 分层优化结果完全相同. sc X_{57} 及 X_{81} 也发生类似现象.

结 果 与 讨 论

从以上结果可以看出:(1)碱金属原子簇 $X_n(n=4-21)$ 倾向于形成畸变四面体(X_4, T_d)的密堆积结构, 分子表面被三元环(X_3, D_{3h})所覆盖, 最大配位数为 12. 这种结构是比 bcc 微观晶体碎片(表面为四元环, 最大配位数为 8)更密集的堆积形式;(2) X_7-X_{15} 的最优结构中包含五角双锥 $X_7(D_{5h})$ 结构单元, 因而具有区域五重对称轴;(3)当 $n>15$ 时, bcc, fcc 及 hcp 微观晶体碎片经坐标自由优化后只发生轻微的结构畸变, 分层优化结果的结合能也很相近, 且均远比金刚石及简单立方层状原子簇更为稳定;(4)原子簇的单原子平均结合能呈增大趋势, 缓慢向体心立方碱金属晶体的结合能趋近. 图 3 结合能曲线反映了由本文势能函数所确定的碱金属原子簇在绝对零度时的热力学稳定性, 它与 Dugourd 等最近得到的低温下冷却钠原子簇的实验结果相吻合^[3,10], 但本文结果未反映出高温下解离过程达到平衡时 X_n 原子簇丰度分布所体现的幻数序列^[1]. 显然, 原子簇的形成和离化条件直接影响其丰度分布, 幻数序列的存在是热力学和动力学双重因素作用的结果, 而后者已超出了本文所考虑的范围.

参 考 文 献

- [1] Mingos, D. M. P., Slec, T., Lin, Z. Y., *Chem. Rev.*, **90**, 383(1990).
- [2] Koutecky, J., Fantucci, P., *Chem. Rev.*, **86**, 539(1986).
- [3] Fang, J., Johnston, R. L., Murrell, J. N., *Mol. Phys.*, **78**, 1405(1993).
- [4] Li, Sidian, Johnston, R. L., Murrell, J. N., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**(9), 1229(1992).
- [5] 李思殿, 高等学校化学学报, **15**(1), 108(1994).
- [6] Murrell, J. N., Mottram, R. E., *Mol. Phys.*, **69**, 571(1990).
- [7] Boustani, P., Pewestorf, W., Fantucci, P., Bonacic-Koutecky, V., Koutecky, J., *Phys. Rev. B*, **35**, 9437(1987).
- [8] Garland, D. A., Lindsay, D. M., *J. Chem. Phys.*, **78**, 2813(1983).
- [9] Fantucci, P., Koutecky, J., Pacchioni, G., *J. Chem. Phys.*, **80**, 325(1984).
- [10] Dugourd, P., Blanc, J., Bonacic-Koutecky, V., Broyer, M., Chevalayre, J., Koutecky, J., Pittner, J., Wolf, J. P., Woste, L., *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2638(1991).

STRUCTURES AND STABILITIES OF ALKALI METAL CLUSTERS

Li Sidian Wang Jiwu Cheng Xiaoyan

(Department of Chemistry, Yuncheng Advanced College, Yuncheng 044000)

The structures and stabilities of alkali metal clusters X_n ($X = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) were studied based upon the many-body expansion potential energy functions optimized from body-centered cubic alkali metals. The optimum structures of small X_n clusters ($n = 2-21$) are found to be close-packed structures of distorted tetrahedrons (X_4 , T_d) with molecular surfaces covered exclusively with three-membered rings (X_3 , D_{3h}). The most stable X_7 is a pentagonal bipyramid (D_{5h}) and X_7-X_{15} are derivatives of X_7 as structures of inter-linked pentagonal bipyramidal units, suggesting a five-fold local symmetry growth pattern of X_n in the range of $n = 7-15$. Radially optimized body-centered cubic, face-centered cubic, and hexagonal close-packed shell-clusters ($n = 5-90$) are close in binding energies and all much more stable than diamond and simple cubic shell-clusters. The binding energies per-atom of these clusters increase slowly and approach the cohesive energies of corresponding bulk metals gradually.

Keywords: many-body expansion potential energy function alkali metal cluster
 structure stability surface structure