

文章编号: 1007-4627(2008)03-0311-05

密度泛函理论对 Cu_6 团簇异构的研究^{*}

贾艳辉, 汪珊珊, 李公平[#]

(兰州大学核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 使用可视化图形用户界面程序 GaussView 给出了 Cu_6 团簇所有可能存在的结构, 用量化计算软件 Gaussian03 的 B3LYP 杂化密度泛函和 SDD 基组对所给结构进行优化, 最终得到了 8 种 Cu_6 团簇的异构体。对所得异构体的结合能和结构进行了分析, 发现结合能和实验值以及理论值符合得很好, 在结构方面其最稳定的是平面三角形结构。在 8 种异构中有正五边形等 3 种结构是首次模拟得到的, 所得结果为以后的理论和实验工作提供了参考。

关键词: Cu_6 团簇; 结合能; 结构; Gaussian03

中图分类号: O562 **文献标识码:** A

1 引言

原子团簇是由几个至上千个原子或分子组成。对基态团簇稳定结构的寻找一直是团簇科学界关注的问题^[1]。 Cu 是一种性质优良的过渡态金属元素, 在微电子领域有着广泛的应用。 Cu 团簇有一些无法替代的奇特性质^[2], 有着广泛的应用前景, 所以对 Cu 团簇的研究一直是团簇科学界感兴趣的课题之一^[3-5]。

对于 Cu 团簇基态结构的研究目前也有一些进展: 张梅玲等^[4], 王顺等^[5] 和李天信等^[6] 分别利用不同的模拟方法和势模型计算了 Cu 的中小团簇。对小 Cu 团簇结构的研究近年也取得了一些成果。Karl Jug 等^[7] 用密度泛函理论的 LDA 和 GGA 交换相关泛函研究了 Cu_n ($n \leq 10$) 的结构和结合能。Cao Zexing 等^[8] 和 Fernández 等^[9] 分别研究了 Cu_n ($n \leq 13$) 的稳定结构和可能存在的多种异构。最近 Guvelioglu 等^[10] 利用第一性原理系统地寻找了 Cu_n ($n \leq 15$) 结构可能存在的异构。对于小 Cu 团簇结构和结合能的研究存在着很多差异, 特别是专门对某个原子数团簇异构的研究还很少, 所以我们专门研究了团簇的异构现象。随着原子个数的增加, 团簇的异构体数目也在增加, 考虑到实际的计算周期和

团簇可能存在的异构体个数等原因, 选择 Cu_6 作为研究的对象, 来验证目前已给出的结构并试图寻找一些新的异构体, 进一步丰富团簇的结构理论。

本文结合密度泛函(DFT)和相对论有效原子实势(Relativistic Effective Core Potential, 简称 RECP)理论, 用 Gaussian03 量化计算程序进行计算, 得到了基态 Cu_6 团簇的 8 种异构体, 并和其他使用不同势函数模拟的结构^[2-5, 7, 11-13] 进行了对比, 发现了以前没有发现的 3 种 Cu_6 团簇的稳定结构, 这对以后的实验和模拟工作提供了参考。

2 理论方法

DFT 是通过构造电子密度的泛函来模拟电子相关的一种近似方法。它将电子能量分成动能、电子-核吸引能和库仑排斥能以及交换相关项几部分分别计算, 即电子的能量可分成

$$E = E^T + E^V + E^I + E^{XC}, \quad (1)$$

其中, E^T 为电子运动的动能, E^V 包括核与电子的吸引势和核与核的排斥势, E^I 为电子与电子的排斥势, E^{XC} 为交换相关能和电子与电子相互作用的其余部分。除了核与核的排斥势外, 每一项均可表示为电荷密度 ρ 的函数。所以 n 个电子体系的能量为

* 收稿日期: 2008-01-16; 修改日期: 2008-03-07

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10375028)

作者简介: 贾艳辉(1983-), 男(汉族), 河北石家庄人, 硕士, 从事团簇物理学研究; E-mail: jiahy06@lzu.cn

通讯联系人: 李公平, E-mail: ligp@lzu.edu.cn

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i(r_i) \nabla^2 \psi_i(r_i) dr_i + \sum_A \int \frac{Z_A}{|R_A - r_1|} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E^{\text{xc}}, \quad (2)$$

其中, E^{xc} 分为交换泛函 $E^{\text{x}}(\rho)$ 和相关泛函 $E^{\text{c}}(\rho)$ 两个独立部分。它们分别对应于相同自旋和混合自旋相互作用。DFT 方法就是将交换泛函和相关泛函联合起来进行计算。我们所用的 B3LYP 方法即是包含梯度修正的 Becke 交换泛函和 Lee, Yang 和 Parr 相关泛函联系在一起, 局域相关泛函按常规采用 Vosko, Wilk 和 Nusair (VWN) 局域自旋密度处理, 得到 3 参数的 Becke 泛函^[14]:

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{xc}} = E_{\text{LOA}}^{\text{x}} + c_0 (E_{\text{HF}}^{\text{x}} - E_{\text{LDA}}^{\text{x}}) + c_x \Delta E_{\text{B88}}^{\text{x}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{c}} + c_c (E_{\text{LYP}}^{\text{c}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{c}}). \quad (3)$$

由(2)和(3)式可知, 通过调节参数 c_0 , c_x 和 c_c 可得较准确的能量值。

RECP 是在有效原子实模型基础上发展而来的。鉴于原子性质主要决定于价层电子, 将固体物理学的有效原子实理论推广到分子的量子力学, 形成了分子的有效原子实势(ECP)及 RECP 理论。

Cu 原子的基电子组态为 $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^1$, 最外层有一个未成对的电子。应用 Gaussian03 给出的 RECP 取代内层 18 个电子, 另外在价电子层的 11 个电子被收缩为基函数。计算时考虑到交换相关能, 选用由 Becke 的三参数杂化的交换泛函势和 LYP 相关泛函势组成的 B3LYP^[14]方法。从计算时间和精度考虑, 选取有效中心势的 SDD 基组, 该基组通常适用于研究过渡金属原子的团簇^[15]。

3 模拟过程

可视化图形用户界面程序 GaussView 是 Gaussian03 的图形用户界面, 用于构建原子或团簇模型, 设置和提交 Gaussian03 的计算任务程序。

我们首先在可视化图形用户界面程序 GaussView 中给出 Cu_6 团簇所有可能存在的基态结构, 然后采用 DFT 理论的 B3LYP 杂化密度泛函和 SDD 基组进行能量和结构优化, 整个优化过程是用量化计算软件 Gaussian03 完成的, 最后生成输出文

件, 显示其能量和结构(包括键长、键角、平面度等)等的一些相关参数。

输出文件的文本格式可以显示整个优化过程是否正常结束, 量化计算软件 Gaussian03 所默认的收敛判据有 4 个, 它们分别是力(单位为 Hartree/Bohr, $1 \text{ Hartree/Bohr} = 8.2387225(14) \times 10^{-8} \text{ N}$)、力的均方根、位移(单位为 Å)和位移均方根, 极值分别为 0.000450, 0.000300, 0.001800 和 0.001200。当模拟过程中团簇势能面的两个自治场计算结果间的差值落在程序默认的标准之内时, 程序认为结果收敛, 优化结束。

把结果文件导入到可视化图形用户界面程序 GaussView 中打开, 可以观察三维的团簇结构画面。将 GaussView 中的结构画面选择合适的观察角度, 储存为 jpg 格式的画图文件进行进一步的结构分析。

4 结果与讨论

我们首先用可视化图形用户界面程序 GaussView 设计了基态 Cu_6 团簇可能存在的多种结构, 然后用 DFT 方法结合 RECP 理论, 采用 Gaussian03 的 B3LYP 杂化密度泛函和 SDD 基组对初始结构进行了优化, 得到了图 1 所示 8 种基态 Cu_6 团簇的稳定结构。

从图 1 可看到: $\text{Cu}_6 \text{ A}$, $\text{Cu}_6 \text{ C}$, $\text{Cu}_6 \text{ E}$, $\text{Cu}_6 \text{ G}$ 和 $\text{Cu}_6 \text{ H}$ 分别为平面三角形、五边形、平行四边形、在菱形的对角上对称加上两个原子、六边形的平面结构, $\text{Cu}_6 \text{ B}$, $\text{Cu}_6 \text{ D}$ 和 $\text{Cu}_6 \text{ F}$ 分别为正五棱锥、在梯形平面的上下分别对称加上两个原子和三棱柱的立体结构。这些异构体的对称点群、配位数和平均键长如表 1 所示。

另外, 从图 1 对应的立体结构分析可知, $\text{Cu}_6 \text{ A}$ 是除有 1 根 3 度旋转对称轴 C_3 外还有垂直于它且互成等夹角的 3 根 2 度旋转对称轴 C_2 , 另外还有垂直于 C_3 的对称面 σ_h 及 3 个通过 C_3 和 1 根 C_2 轴的对称平面 σ 的 D_{3h} 结构, 为平面正三角形结构。这种结构的对称性高。从表 1 可以看到, $\text{Cu}_6 \text{ A}$ 的平均配位数 CN 和平均键长 $R_{(\text{Cu}-\text{Cu})}$ 分别为 3.0 和 2.405 Å, 平均键长和文献[16]的数据符合得很好。

$\text{Cu}_6 \text{ B}$ 和 $\text{Cu}_6 \text{ C}$ 分别是正五棱锥和正五面体结构, 对称点群分别为 C_{5v} 和 D_{5h} , 两者配位数相同, $\text{Cu}_6 \text{ B}$ 比 $\text{Cu}_6 \text{ C}$ 对称性稍低。从表 1 看到, $\text{Cu}_6 \text{ B}$ 的

平均键长稍大一些, 值为 2.355 \AA , 对于两种结构的相对稳定性在下面的结合能部分再详细讨论。

$\text{Cu}_6 \text{ B}$ 与文献[7, 9, 10]中报道的五棱锥结构相比没有底边边缘的键, $\text{Cu}_6 \text{ C}$ 结构未见有文献报道。

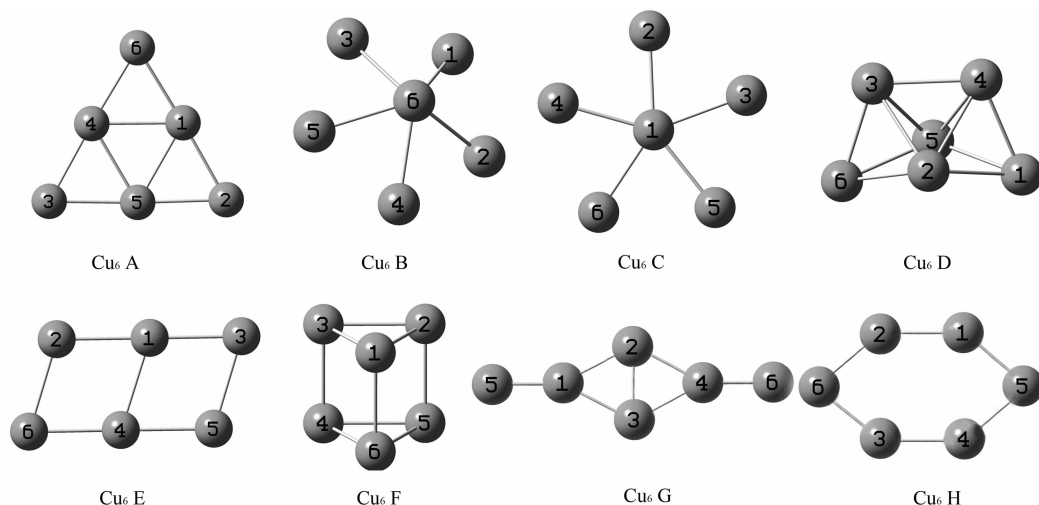


图 1 基态 Cu_6 团簇的稳定结构

表 1 Cu_6 团簇异构体的对称点群 PG、平均配位数 CN 和平均键长 $R (\text{\AA})$

Cluster	PG	CN	$R_{(\text{Cu-Cu})} / \text{\AA}$	
$\text{Cu}_6 \text{ A}$	D_{3h}	3.0	2.405	2.403 ^[16]
$\text{Cu}_6 \text{ B}$	C_{5v}	1.7	2.355	
$\text{Cu}_6 \text{ C}$	D_{5h}	1.7	2.290	
$\text{Cu}_6 \text{ D}$	C_{2v}	3.7	2.449	2.456 ^[16]
$\text{Cu}_6 \text{ E}$	C_{2h}	2.3	2.360	
$\text{Cu}_6 \text{ F}$	D_{3h}	3.0	2.411	
$\text{Cu}_6 \text{ G}$	D_{2h}	2.3	2.380	
$\text{Cu}_6 \text{ H}$	D_{2h}	2.0	2.345	

$\text{Cu}_6 \text{ D}$ 是 C_2 结构, 对称性较差, 配位数为 3.7, 是几种异构体中最大的, 平均键长 2.449 \AA 。 $\text{Cu}_6 \text{ E}$ 是 C_{2h} 结构, 是所有异构体中对称性最差的, 文献

[9]用 DFT-GGA 方法得到了同样的结构。 $\text{Cu}_6 \text{ E}$ 的平均配位数 CN 和平均键长 $R_{(\text{Cu-Cu})}$ 分别为 2.3 和 2.360 \AA , 平均键长在所有异构体中是比较小的。 $\text{Cu}_6 \text{ F}$ 为三棱柱结构, 对称点群为 D_{3h} , 对称性与 $\text{Cu}_6 \text{ A}$ 相同。平均配位数 CN 为 3.0, 平均键长 R 为 2.411 \AA 。

$\text{Cu}_6 \text{ G}$ 和 $\text{Cu}_6 \text{ H}$ 都为 D_{2h} 对称的平面结构, 在以前的文献中未曾报道, 我们是首次用 DFT 模拟得到的。通过对 $\text{Cu}_6 \text{ G}$ 和 $\text{Cu}_6 \text{ H}$ 反复模拟计算没有发现 John-Teller 效应, 说明这两种结构的存在是有充分理论根据的。

团簇的结构直接影响结合能的大小, 因此结合能是表征结构相对稳定性的最直接的数据。由结合能可以对比各种结构的相对稳定性。各异构体的平均结合能如表 2 所示。

表 2 Cu_6 团簇异构体的平均结合能 BE , Cu_6 团簇平均结合能理论评价价值 CBE 及实验值 $BE_{\text{Exp.}}$ *

Cluster	$BE / (\text{eV/atom})$	$CBE / (\text{eV/atom})$	$BE_{\text{Exp.}} / (\text{eV/atom})$		
$\text{Cu}_6 \text{ A}$	1.50				
$\text{Cu}_6 \text{ B}$	1.46				
$\text{Cu}_6 \text{ C}$	1.44				
$\text{Cu}_6 \text{ D}$	1.34	1.535 ^{1[7]}	1.73 ± 0.18 ^[11]	1.68 ± 0.176 ^[17]	1.30 ± 0.436 ^[18]
$\text{Cu}_6 \text{ E}$	1.29				
$\text{Cu}_6 \text{ F}$	1.26				
$\text{Cu}_6 \text{ G}$	1.24				
$\text{Cu}_6 \text{ H}$	1.23				

* BE 为本工作值, CBE 为文献评价价值, $BE_{\text{Exp.}}$ 为各小组的实验值; CBE 和 $BE_{\text{Exp.}}$ 均对应于 $\text{Cu}_6 \text{ D}$ 团簇。

从表 2 可以看到, 平均结合能 Cu_6 A 最大, Cu_6 H 最小; 相对稳定性也是 Cu_6 A 最稳定, Cu_6 H 最不稳定。另外还可以看到模拟所得的平均结合能比理论评价价值偏小, 相对误差在 2.29%—19.87% 之间。能量差别与选择的理论模型不同有关, 通常用 RECP 模型得到的结合能稍低一些^[19]。 Cu_6 A 与理论评价价值的误差仅为 2.29%, 是所有异构体中平均结合能最大也是最稳定的, 这和已有文献数据^[10, 16]符合很好。另外, 我们模拟所得到的平均结合能全部在实验值的误差范围之内。

对于 Cu_6 B 和 Cu_6 C 两种结构非常相近, 配位数相同, 前者平均键长较长, 对称性后者稍高。结合能 Cu_6 B 比 Cu_6 C 稍大, 前者较后者更稳定一些。说明对称性只是判断结构相对稳定性的一个方面。

Cu_6 C, Cu_6 G 和 Cu_6 H 在以前的文献中都未曾报道, 是我们首次模拟得到的。从输出的计算结果来看, 能量都是收敛的, 给这些结构的存在提供了有效的理论支持。同时文献[2—4]报道的八面体结构用 DFT 模拟没有得到, 这有待于进一步讨论和证明。

5 结论

使用可视化图形用户界面程序 GaussView 给出了 Cu_6 团簇所有可能存在的结构, 用量化计算软件 Gaussian03 的 B3LYP 杂化密度泛函和 SDD 基组对初始结构进行了优化, 得到了 8 种不同的 Cu_6 团簇的异构体, 其中五棱锥、三棱柱等立体结构的有 3 种, 平面三角形、平行四边形的平面结构有 5 种。分别分析了不同结构的结合能、配位数和平均键长, 发现 Cu_6 团簇的最稳定结构为平面三角形结构。有些文献[4, 9, 10]报道的八面体的结构我们没有得到, 这个问题有待于进一步讨论和证明。3 种新的异构体的模拟结果, 为以后的理论和实验研究提供了参考。

参考文献 (References):

- [1] Wang Guanghou. *Progress in Physics*, 2000, **20**(3): 251 (in Chinese).
(王广厚. 物理学进展, 2000, **20**(3): 251.)
- [2] Gai Zhigang. *Stable Structure and Energy of Copper Clusters Studied by Computer Simulation*. Lanzhou: The Dissertation Submitted for Degree of Master of Lanzhou University, 2007 (in Chinese).
(盖志刚. 铜团簇的稳定构型和能量的计算机模拟研究. 兰州: 兰州大学硕士研究生学位论文, 2007.)
- [3] Zhang Meiling, Li Gongping, Guo Xiangyun. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2005, **22**(3): 515 (in Chinese).
(张梅玲, 李公平, 郭向云. 原子与分子物理学报, 2005, **22**(3): 515.)
- [4] Zhang Meiling, Li Gongping. *Solid State Phenomena*, 2007, **121—123**: 607.
- [5] Wang Shun, Liu Zhipan, Lu Jing, *et al.* *Acta Chimica Sinica*, 2007, **65**(17): 1 631 (in Chinese).
(王 顺, 刘智攀, 陆 靖等. 化学学报, 2007, **65**(17): 1 631.)
- [6] Li Tianxin, Wang Guanghou. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 2002, **38**(2): 228.
(李天信, 王广厚. 南京大学学报(自然科学), 2002, **38**(2): 228.)
- [7] Jug K, Zimmermann B, Calaminici P, *et al.* *J Phys Chem*, 2002, **116**(11): 4 497.
- [8] Cao Zexing, Wang Yanjin, Zhu Jun, *et al.* *J Phys Chem*, 2002, **B106**: 9 649.
- [9] Fernández E M, Msoler J, Garzón I L, *et al.* *Phys Rev*, 2004, **B70**: 165 403(1).
- [10] Guvelioglu G H, Ma Pingping, He Xiaoyi, *et al.* *Phys Rev*, 2006, **B73**: 155 436-1.
- [11] Kabir M, Mookerjee A. *Phys Rev*, 2004, **A69**: 043 203-1.
- [12] Erkoš, Shaltaf R. *Phys Rev*, 1999, **A60**(4): 3 053.
- [13] Gai Zhigang, Li Gongping. *Nuclear Physics Review*, 2007, **24**(1): 76 (in Chinese).
(盖志刚, 李公平, 原子核物理评论, 2007, **24**(1): 76.)
- [14] Becke A D. *J Chem Phys*, 1993, **98**(7): 5 648.
- [15] Wang Shanshan, Wang Guangqi, Li Gongping. *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, 2007, **5**(43): 136 (in Chinese).
(汪珊珊, 王光祺, 李公平等. 兰州大学学报(自然科学版), 2007, **5**(43): 136.)
- [16] Yang Mingli, Jackson K A, *et al.* *J Chem Phys*, 2006, **124**: 024 308.
- [17] Spasov V A, Lee T H, Ervin K M. *J Chem Phys*, 2000, **112**(4): 1 713.
- [18] Ingólfsson O, Busolt U, Sugawara K. *J Chem Phys*, 2000, **112**(10): 4 613.
- [19] Ding Xunlei. *First-Principles Study of Small Molecules Adsorption on Gold Clusters*. Hefei: The Dissertation Submitted for Degree of Doctor of University of Science and Technology of China, 2004 (in Chinese).
(丁迅雷. 金团簇上小分子吸附的第一性原理研究. 合肥: 中

国科学技术大学博士生毕业论文, 2004.)

Isomers of Cu_6 Cluster: A Density Function Theory Study^{*}

JIA Yan-hui, WANG Shan-shan, LI Gong-ping[#]

(*Institute of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: The possible structure of Cu_6 cluster has been given with the GaussView that is a graphical user interface software. The structure optimization was performed on the B3LYP functional and SDD basic set of the quantum computational software of Gaussian03. And eight isomers of Cu_6 cluster were calculated. The binding energy and the structure of eight isomers have been investigated in detail. The result showed that the value of the binding energy was in reasonable agreement with available experimental data, as well as with other theoretical results, and the most stable structure was the triangle of plane. Three new isomers of the Cu_6 cluster have been got in our work, which would be the valuable data for the further theoretical and experimental study.

Key words: Cu_6 cluster; binding energy; structure; Gaussian03

* **Received date:** 16 Jan. 2008; **Revised date:** 7 Mar. 2008

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10375028)

Corresponding author: Li Gong-ping, E-mail: ligp@lzu.edu.cn