

团簇结构

——遗传算法预测和性质分析

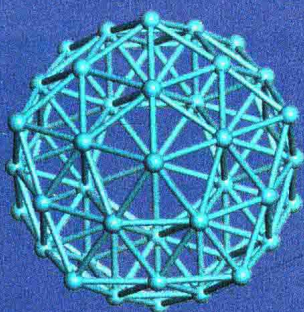
Cluster Structures

— Global Optimization Based on Genetic Algorithm and Properties Analysis

赛琳伟 陈 华 李宝军 著



河海大学出版社
HOHAI UNIVERSITY PRESS



团簇结构

——遗传算法预测和性质分析

Cluster Structures

——Global Optimization Based on Genetic Algorithm and Properties Analysis

赛琳伟 陈 华 李宝军 著



河海大学出版社
HOHAI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

纳米团簇属于物理、化学和材料科学等多学科的交叉领域,也是当前的热点领域之一。研究团簇性质的首要前提是获得其结构,然而实验上无法直接观察到团簇结构,理论上搜索是一件极其复杂的事。本书阐述了作者自主发明的一种遗传算法程序——Comprehensive Genetic Algorithm(CGA),将其和第一性原理计算相结合,对团簇结构做全局搜索。选取 Ga、Si、B、NaSi 和 WO_3 这 5 个有代表性的团簇体系进行了系统研究,给出了它们的结构和生长规律,并研究了它们的电子性质。

图书在版编目(CIP)数据

团簇结构:遗传算法预测和性质分析 / 赛琳伟, 陈
华, 李宝军著. -- 南京: 河海大学出版社, 2017. 12
ISBN 978-7-5630-5171-7

I. ①团… II. ①赛… ②陈… ③李… - III. ①纳米材
料-复合材料结构 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 299842 号

书 名	团簇结构——遗传算法预测和性质分析 TUAN CU JIE GOU—YI CHUAN SUAN FA YU CE HE XING ZHI FEN XI
书 号	ISBN 978-7-5630-5171-7
责任编辑	曾雪梅 江 娜
封面设计	张世立
出版发行	河海大学出版社
地 址	南京市西康路 1 号(邮编:210098)
电 话	(025)83737852(总编室) (025)83722833(营销部)
经 销	江苏省新华发行集团有限公司
排 版	南京布克文化发展有限公司
印 刷	虎彩印艺股份有限公司
开 本	700 毫米×1000 毫米 1/16
印 张	8
字 数	135 千字
版 次	2017 年 12 月第 1 版
印 次	2017 年 12 月第 1 次印刷
定 价	58.00 元

序 言

纳米团簇属于物理、化学和材料科学等多学科的交叉领域,也是当前的热点领域之一。研究团簇性质和应用,首先要获得其最稳定结构,然而确定团簇基态结构是一个复杂的全局优化问题,是目前团簇研究的重要难点。由于实验上直接测定团簇的结构比较困难,人们往往通过理论计算和与实验光谱学数据比较的手段,了解团簇的几何结构,并进一步探讨其电子性质。本书阐述了作者自主发明的一种遗传算法程序——Comprehensive Genetic Algorithm(CGA),将其和第一性原理计算相结合,对团簇结构做全局搜索。选取 Ga、Si、B、NaSi 和 WO_3 这 5 个有代表性的团簇体系进行了系统研究,给出了它们的结构和生长规律,并研究了它们的电子性质。

镓(Ga)是一种复杂的金属,砷化镓(GaAs)作为一种重要的半导体而广泛应用。Ga 团簇比固体的熔点要高,这个反常现象引起了人们很大的兴趣。因此,在第三章中,我们研究了尺寸范围在 20~40 的 Ga 团簇的最低能量结构和电子性质。我们的研究发现,在这个尺寸范围内,Ga 团簇可以分为几种生长模式。Ga 团簇内核原子逐渐增多,最终形成核壳结构;其中 Ga_{23} 和 Ga_{36} 表现出很大的相对稳定性。

硅(Si)是半导体工业的基石,虽然关于 Si 团簇的研究已有很多,但对 Si 团簇结构重新检查还是有必要的。实验和理论上均发现, Si 团簇在 20~30 的尺寸范围内其结构模式从扁圆形过渡到近球形。我们重新研究了 Si_{21-29} 团簇的结构,证实结构模式转变发生在尺寸 26。我们还发现了 Si_{23} 的一个更低能量结构,该结构为核壳结构,而之前人们认为的核壳结构发生在 30 以后。

硼(B)材料近年来受到了研究者的极大关注。B 团簇结构复杂,目前已知尺寸

20 以下为平面结构;尺寸 20~37 为平面、管状、笼子等多种结构竞争;最近发现尺寸 38~40 为笼状结构;且已知尺寸 68 起为核壳结构。然而对尺寸 41~67 目前还研究得不多,这些研究仅限于笼状结构。作者深入研究了 B_{16} 、 B_{18} 、 B_{30} 的结构,发现了双层结构这种结构模式,并发现在这个尺寸范围内,存在核壳结构、双层结构、准平面结构和笼状结构多种模式竞争。为这个尺寸范围内的 B 团簇结构演化规律提供了新的认识。

钠(Na)在硅(Si)表面的吸附也很受人们的重视。关于 NaSi 团簇的理论和实验方面的研究都很多。在第四章中,我们系统地研究了中性和阴离子的 Na_mSi_n 团簇($1 \leq m \leq 3, 1 \leq n \leq 11$)的最稳定结构,扩充了前人的理论研究尺寸。我们发现中性 NaSi 团簇中,Na 原子喜欢相互分离,而在阴离子中 Na 原子倾向于靠在一起,密立根布居数分析也显示了这一点。随后我们研究这些团簇的电子性质。我们计算的电离能、电子亲和能和光电子能谱与实验符合很好。

三氧化钨(WO_3)是一种重要的光催化材料。日前对 $(WO_3)_n$ 团簇的研究仅限于 $n \leq 6$ 。为了给进一步研究 WO_3 纳米材料提供参考,我们研究了 $1 \leq n \leq 12$ 的 WO_3 团簇。在这个尺寸范围内, WO_3 团簇逐渐由平面环结构过渡到中心为 O 原子的三维结构,最终模式为中空的笼形结构。W 原子习惯采取 5 配位结构,其中 4 个为 2 配位的 O,另一个为 1 配位的 O。O 原子的配位数主要为 1 和 2。大部分 WO_3 团簇结构都表现出很高的对称性。我们还研究了这些团簇的电子性质。轨道分析显示,费米面附近的电子主要是由氧原子的 2p 电子和钨原子的 5d 电子贡献的。最后,我们还在 WO_3 团簇结构模式的基础上构造了 WO_3 的纳米管。

以上工作,为深入理解不同键合类型团簇的基态结构,探索团簇和相关纳米结构生长规律,解释现有实验数据,提供了重要的理论参考。同时证明了我们开发的 CGA 程序能成功用于多种团簇体系结构的全局搜索。

目 录

1 绪论	1
1.1 团簇的概念和研究现状	1
1.2 团簇的基本性质	3
1.2.1 团簇的稳定性和幻数	3
1.2.2 团簇的基态结构	4
1.2.3 五次对称性	4
1.2.4 Kubo 效应	4
1.2.5 表面效应和催化活性	5
1.3 团簇研究的意义	6
1.4 本书的研究思路和研究内容	7
2 计算方法	10
2.1 遗传算法原理	10
2.1.1 染色体表示	10
2.1.2 初始种群	11
2.1.3 适应度函数	11
2.1.4 交叉	11
2.1.5 变异	12
2.1.6 选择	12
2.1.7 终止条件	13



2.2	从头算方法	13
2.2.1	Born-Oppenheimer 近似	13
2.2.2	单电子近似	14
2.2.3	Hohenberg-Kohn 模型	14
2.2.4	Kohn-Sham 方程	15
2.2.5	局域密度近似	16
2.2.6	广义梯度近似	16
2.3	使用软件介绍	17
2.3.1	Materials Studio	17
2.3.2	VASP 软件包	18
2.3.3	Gaussian 软件包	19
2.4	遗传算法程序	19
2.4.1	CGA 程序总体流程	20
2.4.2	种群替换策略	22
2.4.3	交叉算法	23
2.4.4	变异算法和分子团簇	26
2.4.5	预设对称性的遗传算法	27
2.4.6	遗传算法测试	29
3	Ga_n 团簇结构和电子性质的研究	33
3.1	背景介绍	33
3.2	计算方法	34
3.3	结果和讨论	35
3.3.1	结构讨论	35
3.3.2	结构演化规律	38
3.3.3	相对稳定性和电子性质	39
3.4	小结	42
4	中等尺寸 Si 团簇结构的重新检视	46
4.1	背景介绍	46

4.2	计算方法	47
4.3	结构讨论	48
4.4	电子性质	50
5	中等尺寸 B 团簇的结构演变规律	56
5.1	引言	56
5.2	计算方法	60
5.3	结构和性质	61
5.3.1	B_{35} 的结构和性质	61
5.3.2	B_{38} 的结构和性质	64
5.3.3	B_{40} 的结构和性质	67
6	NaSi 二元团簇结构和电子性质研究	74
6.1	引言	74
6.2	计算方法	75
6.3	NaSi 团簇的最低能量结构	76
6.3.1	Na_mSi 和 Na_mSi	76
6.3.2	Na_mSi_2 和 Na_mSi_2	77
6.3.3	Na_mSi_3 和 Na_mSi_3	77
6.3.4	Na_mSi_4 和 Na_mSi_4	79
6.3.5	Na_mSi_5 和 Na_mSi_5	80
6.3.6	Na_mSi_6 和 Na_mSi_6	80
6.3.7	Na_mSi_7 和 Na_mSi_7	81
6.3.8	Na_mSi_8 和 Na_mSi_8	82
6.3.9	Na_mSi_9 和 Na_mSi_9	82
6.3.10	Na_mSi_{10} 和 Na_mSi_{10}	83
6.3.11	Na_mSi_{11} 和 Na_mSi_{11}	84
6.4	电子结构性质	85
6.5	小结	92



7 WO₃团簇的结构和电子性质研究 97

7.1 引言 97

7.2 计算方法 99

7.3 结果和讨论 99

7.3.1 最低能量结构 99

7.3.2 电子性质 102

7.3.3 WO₃纳米管 106

7.4 小结 107

使用 CGA 程序发表的学术论文情况 114

后记 117

1 绪 论

近年来,纳米技术蓬勃发展,材料加工越来越精细,人们对于介于原子分子和固体之间的团簇很感兴趣。团簇广泛存在于自然界和人类实践活动中,涉及晶体生长、燃烧、催化、相变、薄膜形成等许多过程。对团簇的结构和电子性质的研究将推动物理、化学和材料学更进一步发展。

1.1 团簇的概念和研究现状

团簇是指几个至成千上万个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的微观聚集体^[1]。它们的性质既不同于单个原子,又不同于宏观固体或液体,而且随尺寸变化有显著的不同。固体物质通常具有固定的原子排布,而不同尺寸的团簇往往具有不同的形状。

1984年,W. D. Knight等人用超声速膨胀Na蒸汽研究了碱金属团簇的幻数特征^[2](图1.1);1985年,H. W. Kroto等发现了著名的C₆₀足球烯团簇^[3]并获得1996年诺贝尔化学奖。此后,人类的视野被引入纳米尺寸,研究了各种尺寸和不同键合类型的团簇。

团簇研究处于多学科交叉前沿,是物理学和化学两大学科的交汇点,又是材料科学新的生长点。对团簇微观几何结构和电子性质的研究是进一步认识更大尺度纳米结构以及固体材料自身变化规律的基础。

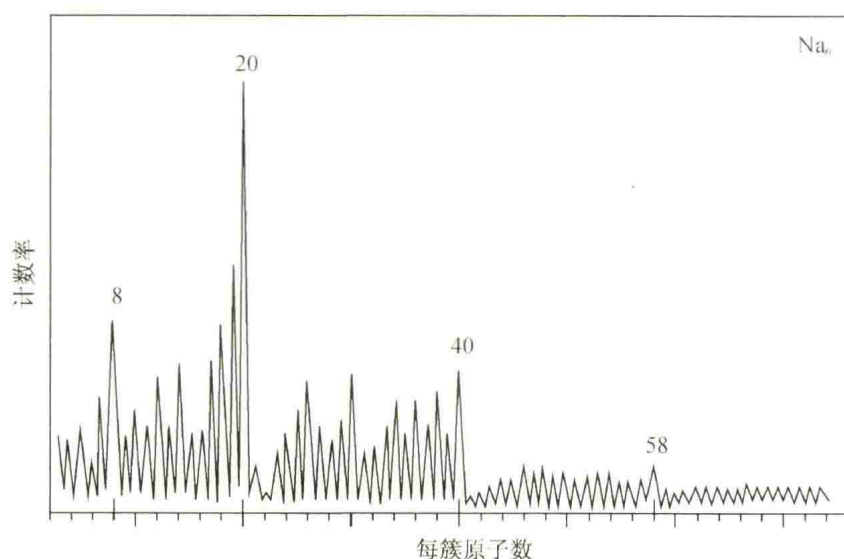


图 1.1 Na 团簇的质谱

根据团簇中原子键合的类型,可以将团簇分为范德瓦尔斯团簇、氢键团簇、离子键团簇、共价键团簇和金属键团簇。根据团簇的大小,可将团簇分为小团簇(尺寸范围 $2 \sim 20$)、中等团簇(尺寸范围 $20 \sim 300$)和大团簇(尺寸范围 $300 \sim 10^3$)。小团簇的结构和性质随尺寸的改变而剧烈变化,对尺寸有很大依赖性;中等尺寸团簇的结构基本上沿着确定的模式发展,性质随尺寸变化较为缓慢,但尺寸效应仍然很明显;大团簇已经基本具备固体材料的结构和性质,但仍然受到表面效应和量子尺寸效应的影响。按团簇中原子的类型,可将团簇分为惰性元素团簇、简单金属团簇、过渡金属团簇、半导体团簇等。

团簇的制备方法主要有离子发射法^[5]、溅射法^[6]、气相凝聚法^[7]、化学合成法^[8]等。实验上确定团簇的结构十分困难,因为团簇处于纳米级尺寸,用衍射技术探测显得太小,用光谱技术探测又显得太大。因此,只能采用间接实验方法确定。团簇的电离能和电子亲和能分别反映团簇得电子和失电子的能力,它们的值可以在实验上通过光离化能阈值测定仪和光电子能谱来测定,理论上也可以进行计算。可以通过理论值和实验值的吻合程度,特别是变化趋势及特征峰位的一致性来证明理论计算的正确性(图 1.2)。

当前理论和实验上对团簇研究的主要内容是探索它们的几何结构和电子性质

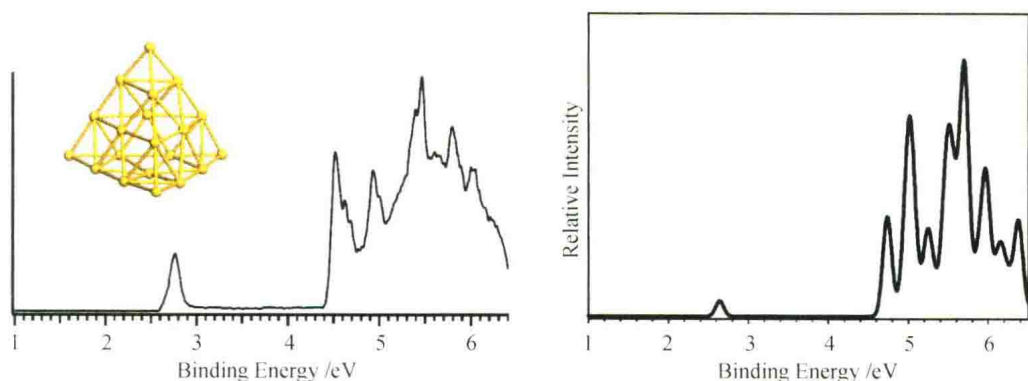


图 1.2 Au_{20} 的实验和理论光电子能谱^[4]

如何随尺寸演化,以及它们是如何从原子、分子逐渐变成宏观固体的。团簇的尺寸和组成元素决定着它的性质。当前大家关心的问题主要有:

- (1) 研究团簇的结构和电子性质的规律;
- (2) 团簇的制备方法,尤其是获得尺寸均一且可控的团簇束流;
- (3) 研究特殊团簇材料(如片状、线状、管状、笼子状)的合成和性质;
- (4) 团簇和表面的相互作用,主要为扩散、吸附、沉积、修饰和控制;
- (5) 探索团簇特殊性质的应用,如光电器件、催化、表面增强拉曼等;
- (6) 解释现有的团簇效应和现象,并预知团簇的新奇结构和物性。

1.2 团簇的基本性质

1.2.1 团簇的稳定性和幻数

在团簇的质谱分析中,人们发现含有特殊原子个数的团簇强度呈现峰值,这些峰值表明,具有这些原子数目的团簇出现的频率最高,相应也最稳定,这些特殊的原子个数称为幻数。稀有气体呈现出典型的幻数特征,如 Echt 等人发现氙离子团簇幻数为 13,19,25,55,71,87,147 等^[9];碱金属 Na 的幻数为 2,8,20,40,58,92,……^[10];碳富勒烯的幻数为 60,70,84,……。其他团簇也呈现幻数特征^[11-15]。

1.2.2 团簇的基态结构

很多团簇只能在极端条件下以气相微量短暂存在,无法得到宏观样品。目前很难从实验上直接获取其几何结构和电子结构的信息。但团簇的基态结构(最低能量结构)是理论上研究团簇各种性质的基础,所以获取团簇的基态结构是对团簇进行理论研究的首要问题。随着尺寸的增大,团簇的势能面迅速变得非常复杂,想获得最低能量结构是一件十分困难的事,这也是理论计算的挑战所在。

1.2.3 五次对称性

我们知道,晶体结构是没有五次对称性的,只有二、三、四、六次对称性。而五次对称在团簇中却很常见^[16],具有密堆性的团簇如稀有气体和一些金属往往采取正二十面体结构(图 1.3),这是因为正二十面体结构是最密堆结构。有些金属混合团簇采取的是不同大小的正二十面体套在一起的核壳结构。

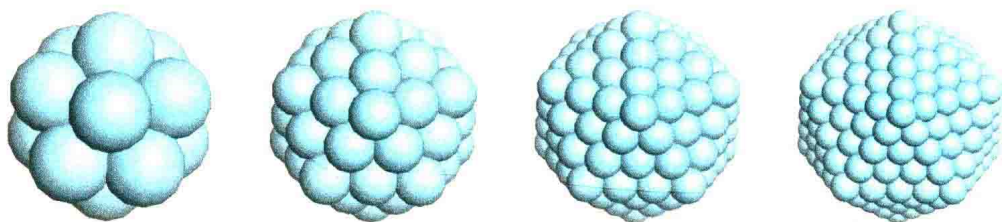


图 1.3 氩团簇的二十面体密堆结构($n=13,55,147,309$)

1.2.4 Kubo 效应

Kubo 效应是指当粒子尺寸下降到一定值时,费米能级附近的电子能级由准连续变为离散的现象。Kubo 最早提出了著名的公式:

$$\delta = \frac{4}{3} \frac{E_F}{N} \propto \frac{1}{V} \quad (1.1)$$

式中, δ 为能级间距; E_F 为费米能级; N 为一个超微粒子的总自由电子数; V 为超微粒子的体积。对宏观物体来说,当 $N \rightarrow \infty$ 时, $\delta \rightarrow 0$,即宏观物体能级间距趋向于 0。对于纳米团簇来说,包含的原子数有限,这样 δ 就有了一定的值,而能级分裂就会出现 Kubo 效应(图 1.4)。对于金属块体来说,费米能级附近的电子能级是连续

的,当尺寸减小时,能级发生分裂,金属团簇的性质逐渐趋向于半导体,当尺寸再减小时,又从半导体变为绝缘体。例如,有人估计 Ag 团簇在 1K 时出现量子尺寸效应的临界半径为 20 nm。实验也表明,Ag 团簇的确具有很大的电阻。

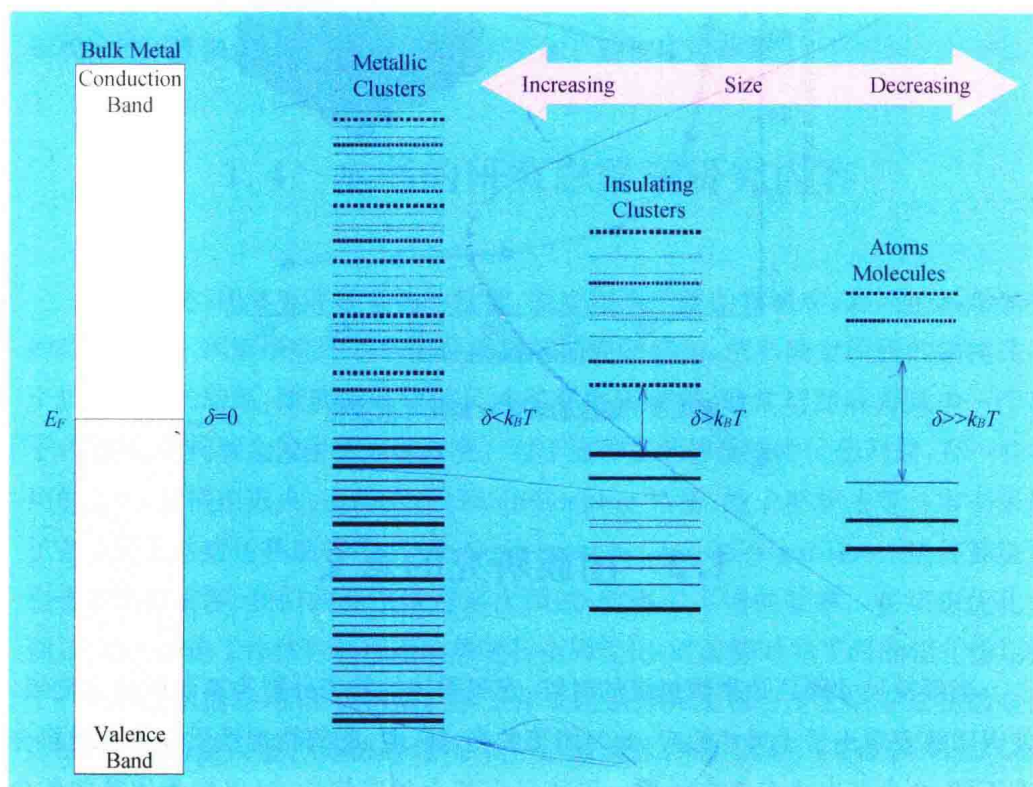


图 1.4 团簇尺寸的 Kubo 效应

1.2.5 表面效应和催化活性

团簇和固体之间的一个明显的不同是:团簇往往具有相对较大的表面积。例如 55 个原子的 I_{h5} 对称结构中,表面原子有 42 个。由于具有很大的表体比,其原子配位数不足且表面能很高,因而团簇具有很大的活性,能做很好的催化剂。催化与表面性质密切相关,催化的机理往往受表面状态控制,因此研究团簇表面重构现象,对研究其催化性质具有重要的作用。团簇的表体比随尺寸的变化如图 1.5 所示。

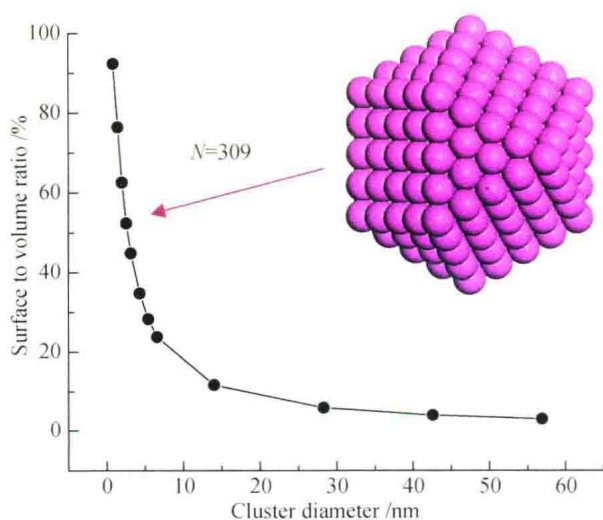


图 1.5 团簇的表体比随尺寸的变化

1.3 团簇研究的意义

当颗粒尺寸降到纳米数量级的时候,宏观固体的能带分裂为离散的分立能级,使得团簇表现出量子尺寸效应,此时团簇的光、热、电、磁等物理性质与普通材料会有不同,会表现出许多新奇性质。团簇具有很大的表体比,可以作为优良的催化剂。有些团簇可用于表面增强拉曼、敏感元件、储氢材料等。

纳米团簇的研究带动了原子分子物理、凝聚态物理、量子化学、表面科学、材料科学等学科的发展。团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了一条新途径。在能源方面,团簇可用于制造高效燃烧催化剂和烧结剂,通过超声喷注方法研究团簇的形成过程,可为未来聚变反应堆等研究提供借鉴。由纳米尺寸团簇构成的纳米结构材料也由于其在薄膜晶体管、光电器件、气体传感器及其他应用领域的重要性日益受到人们的重视。在微电子和光电子方面,更高集成度微电子器件的发展意味着从微米和亚微米尺度向纳米尺度的深入是必然结果。离子团簇束沉积技术是近年发展起来的新型薄膜制备技术,它能生长出普通方法难以复合的薄膜材料,还能在比分子束外延法所需温度低得多

的条件下进行,目前这一技术已经被用来制备高性能的金属、半导体、氧化物和有机薄膜等。此外,团簇具有极大的表体比,所以具有很好的催化活性。1991年,人们发现 C_{60} 富勒烯掺杂K,Rb等碱金属后能变成超导体^[7](转变温度为28K),这是除氧化物外另一类高温超导材料。因此,随着团簇研究的深入发展以及新现象新规律的不断揭示,团簇科学必将具有更加广阔的应用前景。

1.4 本书的研究思路和研究内容

综上所述,团簇有许多奇特的性质,能应用到广泛的领域中,是当前科学研究的热点之一。团簇研究的基本问题是理解团簇的结构,然而确定团簇的结构是一个极其复杂的问题,团簇的形状随尺寸的变化而变化,通常增加或者减少一个原子,团簇的结构就会发生重大的改变。对于这种复杂的非线性优化问题,有一些常用的方式,如模拟退火、遗传算法、Basin-hopping算法、粒子群算法等。本书采用了自主开发的遗传算法程序——Comprehensive Genetic Algorithm。遗传算法里包含的参数很多,我们的程序经过多次调试,取得了不错的效率。在结构优化方面,之前的理论工作往往利用经验势进行全局优化,经验势对原子间的相互作用给了一定的近似描述,但不很精确。本工作采用遗传算法和密度泛函理论相结合的方法,目前已接入遗传算法程序的第一性原理软件有DMol³、VASP、Gaussian、Lammps。利用我们的CGA程序,作者所在课题组研究了多种不同键合类型的团簇体系,包括简单金属、过渡金属、非金属单质、金属合金、金属-非金属合金、金属氧化物、分子团簇、水合物等。本书选取了作者参与的几个工作进行展开,这些团簇体系为镓(Ga)、硅化钠(NaSi)、三氧化钨(WO_3)和硼(B)团簇。

镓(Ga)是一种复杂的金属,和通常的简单金属如铝(Al)相比,Ga的成键比较复杂,因此人们对于中等尺寸的Ga团簇的结构还不太清楚。本工作对 $n=20\sim 40$ 的Ga团簇做了第一性原理全局搜索,给出了它们的最低能量结构。我们发现在这个尺寸范围内,Ga团簇可以分为几个生长模式,其中 Ga_{25} 和 Ga_{36} 表现出很大的相对稳定性。

硅(Si)是最重要的半导体材料,是现代电子工业的基础。近年来理论和实验上对Na在Si表面的吸附都很重视。Kishi在实验上对中性和阴离子的硅化钠

(NaSi)二元团簇做了研究,测定了它们的电离能、电子亲和能和光电子能谱。小尺寸的 NaSi 团簇结构在理论上也有很多研究。本工作在理论上给出了 Kishi 研究尺寸范围内的中性和阴离子 NaSi 二元团簇的结构,验证了前人的结构,并做了一些新的尺寸。然后计算了它们的电子性质,将计算结果和 Kishi 的实验做了对比,验证了我们的理论计算结果的正确性。

三氧化钨(WO_3)是重要的光催化材料。对 WO_3 团簇的研究有助于我们理解它的催化机理。目前人们对 WO_3 团簇的结构还知之甚少,之前的工作主要集中在尺寸为 3 和 4 个化学式的情况。在本书中,我们对尺寸范围为 2~12 个化学式的 WO_3 团簇做了全局搜索,找出了它们的最低能量结构。随后我们计算了它们的电子性质,分析了 W—O 键的成键规律。我们在这些团簇结构规律的基础上还构造了 WO_3 的纳米管。

参考文献

- [1] 王广厚. 团簇物理学[M]. 上海: 上海科技出版社, 2003.
- [2] KNIGHT W D, CLEMENGER K, DE HEER W A, et al. Polarizability of alkali clusters[J]. Physical Review B, 1985, 31: 2539-2540.
- [3] KROTO H W, HEATH J R, O'BRIEN S C, et al. C_{60} : Buckminsterfullerene[J]. Nature, 1985, 318: 162-163.
- [4] JUN L, LI X, ZHAI H, et al. Au_{29}^- : A tetrahedral cluster[J]. Science, 2003, 299: 864-867.
- [5] SELIGER R L, WARD J W, WANG V, et al. High-intensity scanning ion probe with submicrometer spot size[J]. Applied Physics Letters, 1979, 34: 310-312.
- [6] DEVIENNE F M, COMBARIEU R, TEISSEIRE M. Action of different gases, specially nitrogen, on the formation of uranium clusters-comparison with niobium and tantalum clusters[J]. Surface Science, 1981, 106: 204-211.
- [7] ROHLFING E A, COX D M, KALDOR A. Photoionization of isolated nickel atom clusters[J]. Journal of Physical Chemistry, 1984, 88: 4497-4502.