

Al₄团簇在 NaCl(001) 表面的结构和磁性

庄琼云¹ 朱梓忠²

(1. 黎明职业大学机电工程系 福建 泉州 362000; 2. 厦门大学物理系理论物理和天体物理研究所 福建 厦门 361005)

摘要: 利用第一性原理计算 Al₄ 团簇的重心吸附在 NaCl 表面上两种桥位, 两种空位, 在 Na 原子顶位及 Cl 原子顶位的结构、平均每个 Al 原子的吸附能、最低的 Al 原子和 NaCl(001) 表面原子之间的距离和磁矩。结果表明, Al₄ 团簇的重心吸附在 NaCl 表面上 Na 的顶位是最稳定的结构, 吸附能最大, 总能最大, 最低的 Al 原子和 NaCl(001) 表面原子之间的距离最小, 但团簇的磁矩为 0 μB, 其他位置 Al₄ 团簇则保留其在自由空间的磁矩。

关键词: 金属团簇; 磁性; 结构稳定性; 第一性原理

中图分类号: TQ31

文献标识码: A

文章编号: 1008-8075(2011)02-0040-04

近年来, 对纳米结构的组装和理解逐渐成为一个热门的研究领域, 特别是关于在表面上周期排列的团簇的结构稳定性和电子性质的某些细节。⁽¹⁻²⁾ 从理论上研究衬底-团簇的相互作用对理解表面上团簇的形成以及相关的物理化学性质有重要的意义。王晓春⁽²⁻⁴⁾ 等研究发现, 由于 Nb₄ 团簇在 Cu 表面的吸附, 使得团簇与衬底之间的电荷密度进行明显的重新分布, 也显著改变了 Cu 原子表面层的电子结构。NaCl(100) 表面是一种典型的绝缘体表面, 诸多学者已经从理论上对 NaCl 表面吸附进行研究。Mejias⁽⁵⁾ 研究发现, Cu、Ag、Au 吸附在 NaCl(100) 表面时, 单个金属原子吸附位置往往是在 Na⁺ 的上方。金属原子在 Cl⁻ 的附近没有发现稳定的吸附位置, 吸附能较小(大约 0.1 eV), 并且吸附的金属原子和衬底表面的距离都大于 3 Å。在 NaCl(100) 表面吸附 Na₈ 原子团簇⁽⁶⁾, 发现幻数团簇的闭合电子壳层会受到外界电子环境的影响, 沉积后的团簇如果保持其固有的结构不变, 那么要求团簇和衬底的电子态间要有一个清晰的带隙。王晓春⁽⁷⁾ 等的研究表明: Nb₄ 团簇和单个 Nb 原子可以吸附在 NaCl(100) 的 Cl 原子的顶位, 但团簇与衬底的相互作用很弱。另外, 在 NaCl(100) 表面已经得到很好的尺寸均匀的 Fe 团簇排列的表面系统⁽⁸⁾。这些研究也显示, 在 NaCl

表面上, 金属团簇和单个金属原子的吸附排列体系有一些新的重要性质, 对 NaCl(001) 表面上有序排列的 Al₄ 团簇的结构和磁性特性, 包括能量最低的吸附位置, Al₄ 团簇吸附后的形变, 绝缘体衬底的弛豫结构, 吸附能以及磁矩等, 值得进一步的研究。

1 计算参数设置

计算采用基于自旋极化的密度泛函理论的第一原理方法, 使用的程序包是 VASP (Vienna ab initio simulation package)⁽⁹⁻¹⁰⁾, 离子和电子之间的相互作用采用投影缀加波势 (projector augmented-wave potentials, PAW)⁽¹¹⁾ 来描述。计算中, 使用了广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA), 交换关联势选用了 PW91 交换关联函数⁽¹²⁾, 电子波函数用平面波展开, 展开波函数的数量由平面波的动能截断能 E_{cut} 确定, 使用的 E_{cut} 为 262.4 eV。计算时使用了超原胞方法和周期性边界条件。计算的表面是由 5 层 p(2×2) NaCl(001) 原子层构成的一个原子薄片 (x-y 平面), 并用 20 Å 的真空层把薄片间隔开来。有磁性的 Al₄ 团簇吸附在薄片两侧, 团簇距离表面的初始距离设为 2.5 Å。布里渊区的积分采用了 Monkhorst-Pack 特殊 \vec{k} -网

收稿日期: 2011-03-05

作者简介: 庄琼云(1984-), 女(汉), 福建泉州人, 黎明职业大学机电工程系助教, 硕士, 主要从事半导体物理光电方向的研究。

格点方法⁽¹³⁾。表面布里渊区采用 $4 \times 4 \times 1$ 的 k 网格数 (起点设在 Γ 点)。除了 NaCl 薄片的中间层之外,所有原子都经过充分地弛豫 (中间层固定在体 NaCl 材料原子的位置)。充分弛豫的收敛判据是:直到所有原子上的 Hellmann - Feynman 力均小于 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ 。

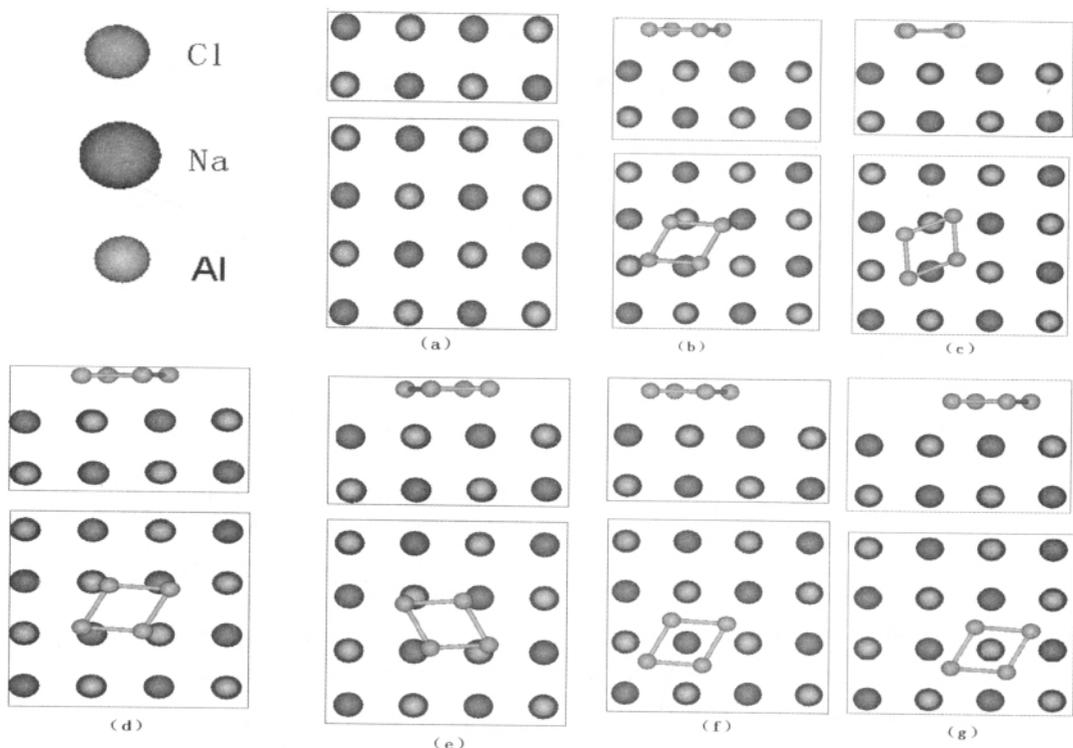
2 结果与讨论

2.1 Al₄ 团簇吸附在 NaCl (001) 表面的结构

图 1、图 2 分别示出 Al₄ 团簇在 NaCl (001) 表面的初始的、经弛豫优化后的典型吸附侧视图 (图中上半部分) 和俯视图 (下半部分)。

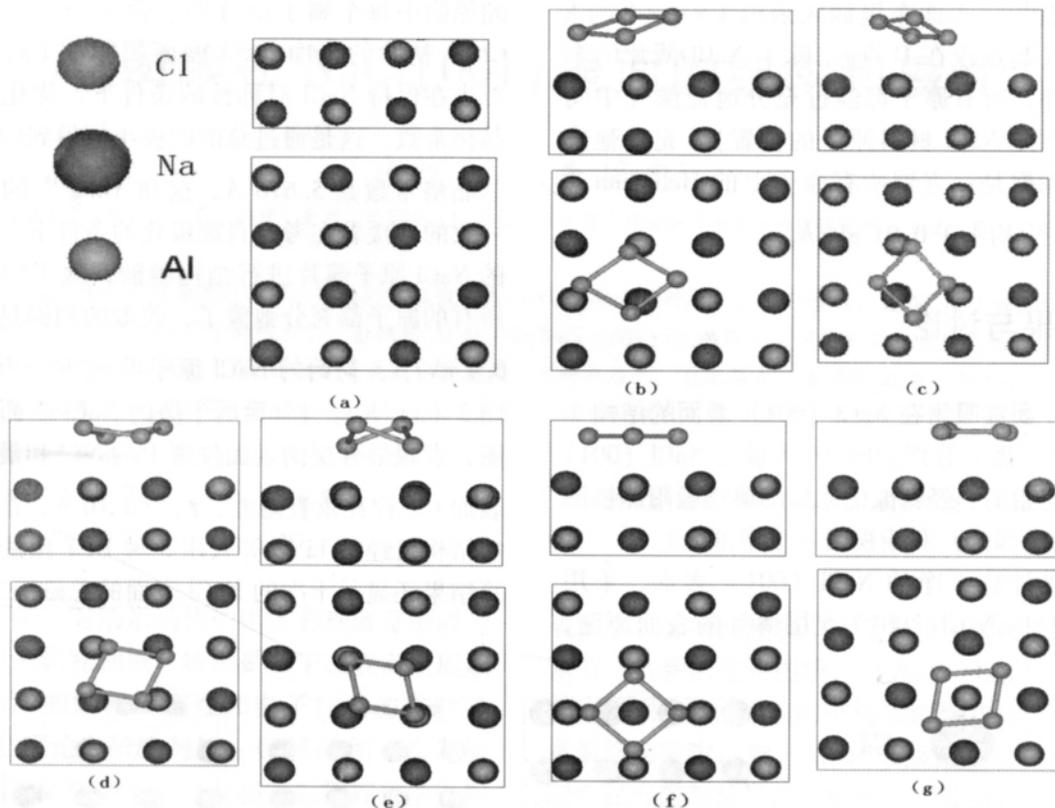
首先计算干净的 NaCl (001) 表面,采用 $p(2 \times 2)$ 的 NaCl (001) 5 层薄片的表面原胞,

超原胞中每个离子层分别包含 8 个 Na⁺ 和 8 个 Cl⁻, 初始的干净 NaCl 表面如图 1 (a) 所示。首先在保持 NaCl 对称性的条件下,优化材料的晶格常数,这是通过总能的最小值得到的。计算的晶格常数是 5.676 \AA , 这和 Yang⁽¹⁴⁾ 的数据是一致的。接着在考虑自旋极化的条件下,对五层的 NaCl 原子薄片进行结构弛豫,除了中间层外所有的原子都充分弛豫了,收敛的判据是力小于 $0.1 \text{ eV}/\text{\AA}$, 初始的 NaCl 原子的磁矩设为 $1 \mu\text{B}$ 。图 2 (a) 是经过弛豫后干净的 NaCl 表面的结构图,发现最外层的表面位置上的 Na⁺ 和最近邻的表面 Cl⁻ 存在垂直落差,约为 0.10 \AA , 这种凸起的结构已经被 Li⁽¹⁵⁾ 等人用 3 种 DFT 预测了。计算结果还显示干净的 NaCl 表面的总磁矩为 0。



(a): 干净的 NaCl (001) 面; (b)、(c): 两种桥位; (d)、(e): 两种空位; (f)、(g): 两种顶位

图 1 Al₄ 团簇在 NaCl (001) 表面的初始的典型吸附侧视图 (图中上半部分) 和俯视图 (下半部分)



(a): 干净的 NaCl (001) 面; (b)、(c): 两种桥位; (d)、(e): 两种空位; (f)、(g): 两种顶位

图2 Al₄ 团簇吸附在 NaCl (001) 表面经弛豫优化后的结构侧视图 (图中上半部分) 和俯视图 (下半部分)

在考虑自旋极化的条件下, 将稳定结构的 Al₄ 团簇⁽¹⁶⁾ 吸附在五层的绝缘体 NaCl (001) 表面上, 一些重要的吸附位置标记在图 1 (b) - (g) 中。其中, 图 1 (b), (c) 中吸附的 Al₄ 团簇的重心位于 NaCl (001) 表面上的两种桥位 (Bridge sites); 图 1 (d), (e) 中吸附的 Al₄ 团簇的重心位于 NaCl (001) 表面上的两种空位 (Hollow sites); 图 1 (f), (g) 中吸附的 Al₄ 团簇的重心位于 NaCl (001) 表面上的两种顶位 (Top sites), 即 Na⁺ 和 Cl⁻ 的顶位。经过结构弛豫后, Al₄ 团簇和衬底的结构如图 2 (b) - (g) 所示。从图 2 可以发现, 本来是平面菱形结构的 Al₄ 团簇吸附在 NaCl (001) 表面后, 不再保持原来的结构, 而是发生形状的变化。除了图 2 (f) 吸附在 NaCl (001) 表面上 Na 原子顶位上的 Al₄ 团簇还保持平面结构外, 其余的 Al₄ 团簇均变成立体结构, 并且引起 NaCl 表面层上的 Na⁺ 和 Cl⁻ 在竖直方向上的位置也发生移动。

2.2 团簇的结构稳定性及磁性

表 1 给出了 Al₄ 团簇在不同吸附位置的团簇吸附的总能 E_{tot}, 每个 Al 原子的吸附能 E_b, 吸

附 Al₄ 团簇中最低的 Al 原子和 NaCl (001) 表面原子之间的距离 d, 每个团簇的磁矩 Mag。

表 1 Al₄ 团簇吸附在 NaCl (001) 表面的相关参数

结构	E _{tot} /eV	E _b /eV ⁽¹⁾	d/nm	Mag/μB ⁽²⁾
NaCl (图 2 (a))	-271.568	-	-	0
Al ₄	-7.592	1.898	-	2.000
Bridge -1 (图 2 (b))	-287.707	0.190	0.263	2.000
Bridge -2 (图 2 (c))	-287.711	0.190	0.251	2.000
Hollow -1 (图 2 (d))	-287.238	0.132	0.277	2.000
Hollow -2 (图 2 (e))	-287.729	0.193	0.246	2.000
Top -Na (图 2 (f))	-288.270	0.261	0.246	0
Top -Cl (图 2 (g))	-287.240	0.132	0.286	2.000

1) E_b 为每个 Al 原子的吸附能 (eV/Al - atom); 2) Mag 为每个团簇的磁矩 (μB/cluster)。

结果表明, 图 2 (f) 吸附在 NaCl (001) 表面上 Na 原子顶位上 Al₄ 团簇的吸附能 E_b 是 0.261 eV/Al - atom, 这个吸附能值是所有吸附位置中最大的。吸附能的定义为:

$$E_b = (E_{tot} - E_{free - Al_4} - E_{clean - NaCl(001)}) / 8,$$

其中 E_{tot} 是吸附系统的总能, E_{free - Al₄} 是独立的自由 Al₄ 团簇的总能, E_{clean - NaCl(001)} 是干净的 NaCl (001) 表面的总能 (原子位置已充分弛

豫), 8 是指一个超原胞中 Al 原子的总数。图 2 (f) 中最低的 Al 原子与衬底原子的距离为 0.246 nm。4 个 Al 原子构成正方形结构, 并且都吸附在 Cl 原子旁边, 同时团簇的重心在 Na 原子的上方, 这个顶位的 Na 原子受到团簇的影响, 它的垂直位置向上移动一些。这种构型的吸附能是所有吸附位置中最高的, 同时它的总能也是 6 种吸附位置中最底的。这说明此时 Al_4 团簇和衬底的相互作用是最强的, 同时也是最稳定的吸附构型图。

从表 1 还可以看出, 自由空间 Al_4 团簇的总磁矩为 2.000 μB , 干净的 NaCl 表面的总磁矩为 0 μB 。 Al_4 团簇吸附在 NaCl 表面后, 团簇的磁矩也发生了改变。对于最稳定的吸附位置, 吸附在 Na 原子顶位上的 Al_4 团簇的磁矩消失了, 这是 Al_4 团簇的 Al 原子和 NaCl 表面之间强的相互作用引起的。而 Al_4 团簇的重心吸附在 NaCl 表面上的空位、桥位以及 Cl 原子的顶位时, 则 Al_4 团簇还可以保持其在自由空间的磁矩 2.000 μB 。

图 3 示出图 2 (b) - (g) 6 个吸附构型的相对总能比较。

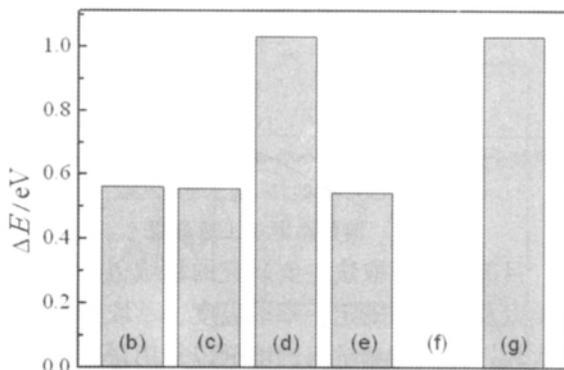


图 3 6 个典型吸附位置的总能比较 (图 2 (f) 的总能设为零点)

图 3 中已经把最稳定的吸附构型图 2 (f) 的总能设为零点。如图 3 所示, 图 2 (b) 和 (c) 中 Al_4 团簇的重心吸附在 NaCl 表面上的两个桥位上, 驰豫后 Al_4 团簇由平面结构变成立体结构, 吸附能均为 0.190 eV/Al - atom, 最低的 Al 原子和 NaCl (001) 表面原子之间的距离分别为 0.263 nm 和 0.251 nm, 它们的总能非常接近 (因为两种吸附构型非常接近)。图 2 (d) 和图 2 (e) 中 Al_4 团簇的重心吸附在 NaCl 表面上的两种空位上, 驰豫后 Al_4 团簇发生了较大变化, 也变成空间立体结构, 吸附能分别为 0.132、0.190 eV/Al - atom, 对应的最低的 Al 原子和 NaCl (001) 表面原子之间的距

离分别为 0.277、0.246 nm, 图 2 (d) 的总能比图 2 (e) 小得多。图 2 (g) 中 Al_4 团簇的重心吸附在 NaCl 表面上 Cl 原子的顶位, 驰豫后 Al_4 团簇也变成立体结构, 吸附能为 0.132 eV/Al - atom, 最低的 Al 原子和 NaCl (001) 表面原子之间的距离为 0.286 nm, 是所有吸附构型中距离最大的, 它与图 2 (d) 空位吸附的总能差不多。这可能意味着 NaCl 表面顶位的 Cl 原子对 Al_4 团簇的排斥作用比较大, 使得最低的 Al 原子和 NaCl (001) 表面原子之间的距离最大, 也说明吸附在 NaCl 表面上 Cl 原子的顶位的吸附构型是最不稳定的结构。

总之, 图 2 (f) 中 Al_4 团簇的重心吸附在 NaCl 表面上 Na 的顶位是最稳定的结构, 而图 2 (d) 中 Al_4 团簇的重心吸附在 NaCl 表面上的一种空位和图 2 (g) 中 Al_4 团簇的重心吸附在 NaCl 表面上的 Cl 原子的顶位是最不稳定的结构, 其他的空位和桥位吸附是亚稳的结构。这与吸附在 NaCl (100) 表面后, Nb_4 团簇和单个的 Nb 原子都更倾向于吸附在表面 Cl 原子的顶部⁽⁷⁾的情况是不同的。

3 小 结

综上所述, 使用基于自旋极化的密度泛函理论的第一原理方法研究了在 NaCl (001) 表面上周期排列的 Al_4 团簇的结构稳定性以及磁矩。 Al_4 团簇的重心吸附在 NaCl 表面上 Na 的顶位上时是最稳定的结构, 吸附能最大, 最低的 Al 原子和 NaCl (001) 表面原子之间的距离最小, 相互作用最强, 但是团簇的磁矩为 0 μB 。 Al_4 团簇的重心吸附在 NaCl 表面上的一种空位和在 NaCl 表面上的 Cl 原子的顶位时是最不稳定的结构, 而其他的空位和桥位吸附都是亚稳的结构。除了最稳定的吸附位置外, 所有的吸附位置上 Al_4 团簇都保留了其在自由空间的磁矩。

参 考 文 献

- (1) ZHANG Lixin, ZHANG S B, XUE Qikun et al. Electronic structure of identical metal cluster arrays on $\text{Si}(111) - 7 \times 7$ surfaces (J). *Physical Review B*, 2005, 72(3): 033315 - 033318.
- (2) WANG Xiaochun, LIN Qiubao, LI Renquan et al. First - principles calculations for the structural stabilities (下转第 49 页)

- (27) 陈荣义, 张新申, 申金山, 等. 茶叶中有效成分综合提取的研究 (J). 食品科学, 2005, 6(4): 174 - 177.
- (28) 张效林, 薛伟明, 李平, 等. 树脂吸附法分离茶多酚及咖啡碱 (J). 化学工程, 2001, 29(3): 15 - 21.
- (29) BAILEY D T, YUHASZ R L, ZHENG Bolin. Method for isolation of caffeine free catechins from green tea: US 6210679 (P). 2001 - 04 - 03.
- (30) 黄丽凤, 刘友平, 黎代余. 茶多酚提取纯化工艺研究进展 (J). 中国食品添加剂, 2010, 20(1): 69 - 72.
- (31) 冯耀声, 李军. 茶多酚的超临界萃取法研究 (J). 浙江化工, 1995, 26(4): 10 - 13.
- (32) CAO Xueli, YOICHIRO L. Preparation and purification of epigallocatechin by high - speed countercurrent chromatography (HSCCC) (J). Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2004, 27(1): 145 - 152.
- (33) 宓晓黎. 超临界二氧化碳萃取茶叶中 EGCG 等儿茶素组分的工艺研究 (J). 中国茶叶, 1997, 18(6): 18 - 19.
- (34) 王小梅, 黄少烈, 李俊华. 茶多酚的提取工艺研究 (J). 2001, 29(4): 27 - 29.
- (35) 于基成, 金莉, 薄尔琳, 等. 超临界 CO₂ 萃取技术在茶多酚提取中的应用 (J). 工艺技术, 2007, 32(1): 85 - 87.
- (36) 程慧青, 肖荔人, 陈庆华. 微波法提取茶多酚及茶多酚铜配合物的研究 (J). 福建师范大学学报, 2007, 23(1): 105 - 108.
- (37) 曹雁平, 李建宇, 朱桂清, 等. 绿茶茶多酚的双频超声浸取研究 (J). 食品科学, 2004, 25(10): 139.
- (38) 刘渠道, 王建中, 许诺. 响应面法优化超声波辅助提取茶多酚的工艺研究 (J). 中国食物与营养, 2008, 13(9): 40 - 44.
- (39) TAO Xia, SHI Siqian, WAN Xiaochun. Impact of ultrasonic - assisted extraction on the chemical and sensory quality of tea infusion (J). Journal of Food Engineering, 2006, 74(4): 557 - 560.
- (40) PAN Xuejun, NIU Guoguang, LIU Huizhou. Microwave - assisted extraction of tea poly - phenols and tea caffeine from green tea leaves (J). Chemical Engineering and Processing, 2003, 42(2): 129 - 133.
- (41) 王洋. 机械化学法在植物有效成分提取中的应用 (D). 沈阳: 辽宁师范大学, 2008.
- (42) 李奇峰, 欧阳竞峰. 一种利用机械化学原理同时从茶叶中提取咖啡因、茶多酚和茶多糖的新方法: 中国, CN102040610A (P). 2011 - 05 - 04.
- (43) 魏振枢, 齐兵建, 蒋元力. 超滤膜法提取茶叶中的茶多酚的研究 (J). 郑州粮食学院学报, 1998, 19(4): 76 - 79.
- (44) 夏涛. 膜技术在茶叶深加工中的应用 (J). 茶叶科学技术, 1996, 36(2): 10 - 13.
- (45) NWUHA V. Novel studies on membrane extraction of bioactive components of green tea in organic solvents (J). Journal of Food Engineering, 2000, 44(4): 233 - 238.

(责任编辑 柯爱茹)

(上接第 43 页) of ordered Nb₄ clusters on the Cu(111) surface (J). Physical Review B, 2006, 73(24): 245404 - 245410.

(3) 王晓春, 林秋宝, 李仁全, 等. 二维非同 Nb₄ 在 Cu(100) 表面的结构稳定性和电子性质 (J). 物理学报, 2007, 56(05): 2813 - 2820.

(4) WANG Xiaochun, ZHU Zizhong. Structure stabilities and electronic properties of ordered Nb₄ on the Cu(111) and Cu(100) surface (J). Chinese Physics Letters, 2007, 24(1): 172 - 175.

(5) MEJIAS J A. Theoretical study of adsorption of Cu, Ag, and Au on the NaCl(100) surface (J). Physical Review B, 1995, 53(15): 10281 - 10288.

(6) HÄKKINEN H, MANNINEN M. How "Magic" is a Magic Metal Cluste? (J). Physical Review Letters, 1995, 76(10): 1599 - 1602.

(7) WANG Xiaochun, ZHANG Jianhua, WEN Yuhua, et al. Structural stabilities of ordered arrays of Nb₄ clusters on NaCl(100) surface (J). Chinese Physics Letters, 2009, 26(1): 016802.

(8) GAI Zheng, WU Biao, PIERCE J P, et al. Self - assembly of nanometer - scale magnetic dots with narrow size distributions on an insulating substrate (J). Physical Review Letters, 2002, 89(23): 235502 - 1 - 235502 - 4.

(9) KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab - initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane -

wave basis set (J). Computer Material Science, 1996, 6: 15 - 50.

(10) KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab - initio total - energy calculations using a plane - wave basis set (J). Physical Review B, 1996, 54(16): 11169 - 11186.

(11) KRESSE G, JOUBERT J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented - wave method (J). Physical Review B, 1999, 59(3): 1758 - 1775.

(12) PERDEW J P, WANG Yue. Accurate and simple analytic representation of the electron - gas correlation energy (J). Physical Review B, 1992, 45(23): 13244 - 13249.

(13) BLÖCHL P E, JEPSEN O, ANDERSEN O K. Improved tetrahedron method for Brillouin - zone integrations (J). Physical Review B, 1994, 49(23): 16223 - 16233.

(14) YANG Yong and WANG E G. Adsorption and vibrational properties of H₂O monomer on NaCl(100) surface (J). Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2004, 1(1): 88 - 92.

(15) LI Bo, MICHAELIDES A, SCHEFFLER M. Density functional theory study of flat and stepped NaCl(001) (J). Physical Review B, 2007, 76(7): 075401 - 075411.

(16) 庄琼云, 张建华, 文玉华, 等. 简单金属小团簇 Al_n (n = 2 - 7) 的磁性 (J). 厦门大学学报, 2008, 47(6): 0801 - 0805.

(责任编辑 柯爱茹)