

# 行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

過渡金屬表面物理與表面化學之第一原理電子結構  
及平行化的平面波廣勢之密度泛函計算及其最佳化研究

計劃編號：NSC 87-2112-M-032 -005

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：李明憲 淡江大學物理系

## 一. 中文摘要

本研究群在 97 年度提出兩個計劃案，雖獲通過但遭並案處理，於是我們仍進行兩個研究項目。

在本年度的計畫中，我們依計畫內容之規劃，進行了過渡金屬表面之計算，以及針對第一原理平面波廣勢計算作方法上的改良及分析工具增進。

我們有一位研究生邢正蓉的人力進行鍵結分析在學理上的探討及應用，主要的成果是建立一套滿足轉動及混成不變性的廣義鍵級定義，並應用於分子計算以顯示此一定義確實可行。將來對於分子吸附在過渡金屬表面的應用上，我們所提出的“不變性廣義鍵級”將可以提供有利的分析觀點。此一部份已有完整的成果，正在撰寫期刊論文準備投稿。在應用計算方面，我們依原計劃中之規劃而與劍橋大學化學系表面化學組之 Prof. David. A. King 合作，進行鉑金屬表面有氧原子吸附時的電子結構研究，已有論文發表。[Ref. (1)Q. Ge, P. Hu, D.A. King, M-H. Lee, J.A. White, M.C. Payne Site Symmetry Dependence of Repulsive Interactions Between Chemisorbed Oxygen Atoms on Pt-(1x1)

Journal of Chemical Physics, Vol.106, No.3,  
pp.1210-1215 (1997)

(2)Hu P, King DA, Crampin S, Lee MH, Payne MC Ab initio diffusional potential energy surface for CO chemisorption on Pd{110} at high coverage: Coupled translation and rotation J. Chem. Phys. 107 No.19, 8103-8109 (1997)

本年度計畫的另一大部分，第一原理計算方法的改進方面，我們有兩大主要的項目，一為 f-電子元素最佳化廣勢之產生，其次為在平面波廣勢方法下，孤立電子對之分析方法的建立。在 f-電子廣勢方面，我們有研究生張正良先進行廣勢產生程式的新增，以便能使用該程式產生並測試原子本身的散射性質，此部分之工作順利完成。緊接著一連串的固體塊材測試便開始進行，完成了基本結構測試，使用不同型式交換相干位勢的比較，以及其他常見化合物的測試。只於平面波廣勢計算較少有應用於稀土元素者，我們正在將此部分的成果寫成報告準備投稿。

研究生朱公勅及時地完成了將能帶波函數對 f-電子軌域作投影的副程式，使本研究群中不但具有進行稀土元素計算的能

最佳化膺勢的方法 (optimised pseudopotential method) 已經成功的被我們應用在 f-價電子上；我們成功的產生稀土元素中，Ce, Yb, U 等元素的最佳化膺勢，以供第一原理計算使用；由這些成功的例子，建立一套產生所有稀土族元素膺勢的模式，讓所有含稀土元素的系統，都能進行膺勢總能計算。現今使用膺勢總能計算的實驗室，能夠產 f-價電子虛位勢的仍屬少數，所以我們的研究對膺勢方法或最佳化膺勢而言，算是一個突破。藉由一系列的真實固態環境的測試，我們已知道這個產生模式是正確的。我們不但建立起整個週期表的最佳化膺勢，且成功的將此經驗應用到計算代價更低的超軟膺勢 (Ultra-Soft Pseudopotential)，待稀土部分的超軟膺勢完成，整個週期的超軟膺勢亦就完成；換言之，藉由這一年對 f-電子膺勢的深入研究，我們的研究小組已完成對稀土課題研究之準備。

為什麼我們要研究孤立電子對 (lone pair) 呢？因為它不僅僅是化學教本內極其基本的課題，它更決定了分子的構形，影響固體的結構，也對一般的表面吸附、擴散機制有所影響。探討孤立電子對這一議題雖小，但極具重要性。知道一系統中，到底是哪(數)對電子被“孤立”了，且能觀測到它們，才能真正瞭解 lone pair；但要藉由傳統的實驗去研究這些微小電荷的分佈及轉移，是十分困難的；但應用現在熱門的理論計算方法，是很容易去研究此一問題的。

運用 LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 的基本想法，並使用膺波函數做基底，來展開 CASTEP 總能計算所

得的電子波函數，並投影成部份態密度 (Partial Density of State, PDOS)，儼然成為一個極有力的分析工具，在量子態上的解析十分有效；我們應用此一自己發展的分析工具，去數量化孤立電子對，系統化的建立起對於孤立電子對的分析；藉由這種量化的觀測方式，我們能更明確有效地瞭解孤立電子對來自何處，以及其行為特徵，藉以預測分子及化合物的形狀。由 H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, XeF<sub>2</sub>, XeF<sub>4</sub> 這幾個有孤立電子對的典型例子，我們數量化孤立電子對，知道孤立電子對來自那一原子，那一電子軌道，真的很容易判斷分子構形。我們亦嘗試討論 XeF<sub>6</sub> 分子形狀這一爭議話題，跟其他用量子化學計算的科學家一樣，用能量觀點探討此一精密平衡的結構，但鑑別性並不夠，所以沒有多大定論，但同時我們亦用 PDOS 方法，以另一觀點去看此一問題。而我們亦補足了部份學者對 CsGeCl<sub>3</sub> 分子性固體研究的不詳盡處，真實的看到 CsGeCl<sub>3</sub> 化合物中孤立電子對在壓力下的變化，這也是 CsGeCl<sub>3</sub> 結構在壓力下會改變的原因。我們的分析方法，將實驗上難以觀測的孤立電子對及幾乎無法進行的研究，應用簡單的理論計算，建立一套方便度量及觀測孤立電子對的技術。

力，同時也針對新架構的需要而增加了分析工具的功能。本著完成稀土元素分析工具之方便，朱同學與另一研究生陳冠華現正進行有關稀土元素金屬（表面及塊材）的計算。

在孤立電子對分析方面，本研究群採用博士班研究生武宜品所開發的 LCAO 工具模組，利用部分電子態歸屬之論點，將之應用以建立一個孤立電子對的定量定義。此一定量定義，對任何分子皆可得出一個定量的數值，沒有系統大小或種類的限制。

研究生張正良除了將此一分析工具應用在典型的分子系統，得到與傳統敘述式無機化學完全一致的結論，確定了此一定量理論工具在觀念上的通用性。我們因此利用此工具針對無機化學領域爭議已久的  $XeF_6$  之結構對稱性與孤立電子對的問題，進行了定量的比對分析，而得有別於精密量子化學計算之能量比較上的，新的觀點。

我們更進一步利用孤立電子對分析工具來探討高壓導致  $CsGeCl_3$  結構對稱性改變之機制，以定量的方式，明確地顯示了孤立電子對在此一結構相變中所扮演的角色。此一部分正在撰寫論文準備投稿。（在不使用態密度分析的部分，我們與德國的地球科學家 Winkler 合作，純粹從電荷密度分析，已經發表）

## 二、結果與討論

依據任兩個原子對於某一分子內的所有軌域貢獻，我們可定義出 Bond Order。

Coulson 以 HMO 理論為基礎給出 Bond Order 在量子力學觀念下的定義，但只適用於系統在一固定的參考座標系中，對於以電

腦模擬得出的分子或固態結構，因為系統是對稱的，並沒有預設的分子軸，可能會與原子所在的參考座標系不同，且 Coulson 的定義並不適用於混成軌域的加入，基於這兩個原因，我們以一向量的長度為守恆量的觀念及引入方向餘弦以類似於 LCAO 係數在座標軸旋轉下的做法將 Coulson 的定義做修正來得到一守恆的 Bond Order 值。由於異核分子的不對稱性，會使得投影量與真實情況不同，因此我們以空間分割的方式來劃分出各原子在一晶體中的真正範圍，我們採用 Bader 找密度的一次微分為 0 的做法，來找出 2 個原子間的臨界點。我們所需的本徵函數是由密度泛函理論出發的第一原理計算得到的，此平面波虛位勢方法的好處為可以減少大系統的計算時間；原子的軌域波函數是由 pseudo-wavefunction 及球諧函數相乘得到的。

我們的工作一直遵循著傳統上對鍵級的定義，以很直接的方式來看旋轉及混成的問題，再經由結果討論 overlap 的影響，因此可以先得到鍵結態與反鍵結態後再算出 Bond Order 值。對於日後我們要分析金屬或表面結構的 Bond Order 值相當有用，因為如此便能以較簡單的方式來看複雜結構的鍵結情形。

過去科學界對於稀土元素的了解及應用並不如週期表上半部那樣深入，隨著這些元素被廣泛應用，如作為超導材料、表面鍍膜等等，稀土元素真的日愈重要；實驗物理學家早已廣泛研究這些相關課題，但對於新興的計算學門，少有人討論稀土族元素，對於使用膺勢的研究小組，更少有人研究此方面的問題；我們的 CASTEP 是平面波膺勢總能計算，必須有稀土族元素的膺勢，才能進行含稀土元素的總能計算，也才能開拓我們的研究領域。