

Nb(100) 表面吸附和解离氮气的密度泛函理论计算 * Density Functional Theory Study of N₂ Adsorption on Nb(100) Surface

宁 华^{1,2}, 李柳杰^{1,2}, 王旭坡^{1,2}, 郭 进^{1,2**}

NING Hua^{1,2}, LI Liu-jie^{1,2}, WANG Xu-po^{1,2}, GUO Jin^{1,2}

(1. 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004; 2. 广西大学广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西南宁 530004)

(1. College of Physics Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Guangxi Key Laboratory for Non-ferrous Metal and Featured Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】研究多个氮气分子吸附于 Nb(100) 表面的问题。【方法】采用基于密度泛函理论的总能计算方法研究 Nb(100) 表面吸附多个氮气分子。【结果】得到 0.25, 0.50, 0.75 覆盖度 (ML) 下氮气分子吸附 Nb(100) 表面的结构, 能量, 振动频率以及表面功函数等性质, 并进一步讨论了氮气分子在 Nb(100) 表面吸附与分解的物理机制。【结论】吸附在 Nb(100) 表面的氮气分子容易发生解离, 部分氮气分子以分子态的形式吸附, 而部分氮气分子则分解成原子吸附于铌表面。

关键词: 密度泛函理论 吸附 解离 反应路径

中图分类号: O485 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2014)03-0236-05

Abstract:【Objective】The adsorption of several N₂ on the Nb(100) surface has been studied.【Methods】We have performed total-energy calculations, which are based on density functional theory (DFT), for the adsorption of nitrogen on Nb(100) surface.【Results】The atomic geometries, structural, vibrational and surface work -function properties for this system have been investigated at 0.25, 0.50 and 0.75 coverage. Furthermore, the detailed pictures of dissociation pathways for N₂ dissociation on Nb(100) surface have been presented.【Conclusion】N₂ is easy to dissociate on Nb(100) surface. N₂ is adsorbed in part dissociatively and in part molecularly on the surfaces.

Key words: density functional theory, adsorption, dissociation, reaction pathway

【研究意义】 催化剂广泛渗透到石油炼制工业、化学、高分子材料、生物化学、食品、医药以及环境保护产业的绝大部分工艺过程中, 大大促进了石油、化工、农业、能源、环境、生物、材料、医药、食品等行业的发展,

在国民经济中起举足轻重的作用。近年来, 由于过渡金属在催化氧化等应用领域的应用, 使得许多过渡金属表面催化氧化、吸附小分子和原子的研究取得了令人瞩目的进展。【前人研究进展】目前为止, 作为 4d 过渡金属元素——铌(Nb), 其相关催化氧化特性的研究较少。早期, Morse 等^[1,2] 在实验上研究了氘气(D₂)和氮气(N₂)分别与 Nb_n (n < 16) 小团簇之间的相互作用。对于铌金属表面, 虽然实验中制备清洁的铌表面非常困难, 但是人们采用俄歇电子的原子分辨率谱(AES)、低能电子衍射(LEED)和扫描隧道显微镜(STM)研究了 Nb 表面与氮气之间反应问题^[3~10], 得到以下结论: 在室温下, 低于 1.3 × 10⁻³ mbar 大气压下, 清洁的 Nb 表面暴露在氮气环境下

收稿日期: 2014-04-10

作者简介: 宁 华(1982-), 女, 副教授, 主要从事金属表面催化氧化和储氢材料理论研究。

* 国家自然科学基金(51271061, 51071054), 广西有色金属及特色材料加工重点实验室开放基金(GXKJF12-012), 广西大学科研基金项目(XBZ130016)资助。

** 通讯作者: 郭 进(1958-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事新能源材料、高能化学电源及第一性原理计算研究。E-mail: guojin@gxu.edu.cn.

可引起氮气的化学吸附至饱和^[2~4]。在 673~873K, 氮气吸附覆盖度出现陡降, 当温度在高于 334K 的时候, 氮气吸附覆盖度会随着氮气压强增加而增加^[5]。同时在 Nb 表面会形成 Nb 元素的氮化物, 例如 Nb₂N, Nb₄N_{3±x}, NbN_{1-x}^[3,7~9]。随后, An 等^[11]在 300K 和 620K 下, 研究了 Nb(100) 表面暴露在氮气条件下的表面构型变化, 对清洁的 Nb(100) 表面的氮化过程进行了讨论。研究结果表明, 在 300K, 清洁的 Nb-p(1×1) 表面结构在氮气条件下会转换为局部 Nb-c(2×2)-N 无序结构以及氮-铌团簇结构。在 620K, 清洁 p(1×1) 结构转换成 Nb-c(2×2)-N 和 p(5×5)-N 结构。尽管人们在实验上获得了部分研究结果, 但是在理论上相关研究甚少。【本研究切入点】近期, 我们课题组研究了单个氮气吸附 Nb(100) 表面的相关课题^[12]。从微观角度分析讨论了 Nb(100) 表面吸附氮气的物理过程以及氮原子和氮气吸附于 Nb(100) 表面的几何结构、吸附能、电子结构和振动频率等性质。计算结果表明, 氮分子覆盖度为 1.0ML 时, 氮气稳定占据 Nb 表面的顶位; 覆盖度为 0.5ML 时, 氮气倾斜吸附在 Nb(100) 表面的桥位, N-N 键长伸长至 1.17~1.21Å。覆盖度为 0.25ML 时, 氮气则偏向垂直吸附在 Nb(100) 表面的顶位。在振动频率计算方面, 倾斜吸附的氮分子的振动频率比垂直吸附的氮气分子的振动频率要弱, 频率受吸附结构的影响较大。通过分析电子结构图可知, Nb(100) 表面与氮气的相互作用主要是 N₂ 分子的 p 轨道与 Nb 原子 d 轨道杂化。【拟解决的关键问题】基于前期工作, 本文深入研究了多个氮气分子吸附并解离于 Nb(100) 表面的物理机制以及多个氮气分子的吸附问题, 以期探究 Nb 元素表面的催化氧化性特性并为实验研究提供理论指导。

1 计算方法

计算采用基于密度泛函理论的维也纳从头计算程序包^[13] (Vienna ab initio simulation package, 简称 VASP)。使用投影缀加波^[14] (projector-augmented wave, PAW) 并以平面波为基函数进行总能和过渡态计算。计算中交换关联能部分包含了由 Perdew、Burke 和 Ernzerhof 提出的广义梯度近似^[15]。对于初始 Nb(100) 表面, 选用了七层铌原子构成层晶 (slab) 结构来模拟表面。最底 4 层作为衬底固定, 而其余的 3 层铌原子与外层吸附的氮分子、原子在结构优化弛豫。本工作没有考虑自旋极化的影响, 但是考虑了偶极修正的作用, 并在 Z 方向周期性排列的相邻 slab 之间留有厚度 10Å 的真空区域, 以避免层晶

之间的干扰。

采用了 p(2×2) 周期晶胞结构作为初始铌表面来讨论氮分子吸附以及解离的情况。采用 Monkhorst-Pack 方案^[16] 自动产生的不可约 k 点作自洽计算, 其相应的表面 k 点网络尺寸采用了 6×6×1。平面波展开的截止能量 E_{cut} 取为 400.0eV, 通过改变 k 空间取样点密度和截止能量进行收敛性的检验, 发现这些设定足以保证计算的精确度。结构优化平衡位置搜索采用了 Hellmann-Feynman 力的共轭梯度 (CG) 算法^[17], Hellman-Feynman 原子力的收敛判据为 10⁻² eV/Å, 总能收敛性判据为 10⁻⁵ eV/atom。

计算多个氮分子吸附能时我们采用了如下公式:

$$E_{\text{ads}} = \frac{1}{N} (E_{\text{Nb(100)/N}_2} - N \times E_{\text{N}_2} - E_{\text{Nb(100)}}),$$

其中 N 为氮气分子个数, E_{Nb(100)/N₂}, E_{N₂} 和 E_{Nb(100)} 分别为氮气吸附 Nb(100) 表面结构, 氮气及 Nb(100) 表面结构的总能。

2 结果与分析

2.1 氮气吸附 Nb(100) 表面

采用 p(2×2) 周期超胞作为初始表面原胞, 在不同分子覆盖度下讨论多个氮气分子在 Nb(100) 表面的吸附情况。稳定的吸附结构示如图 1 所示。

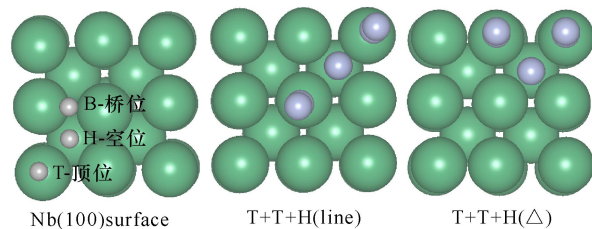


图 1 Nb(100)-p(2×2) 表面吸附分子、原子的俯视图
Fig. 1 Top views of Nb(100)-p(2×2) super cells
B 为桥位, T 为顶位, H 为空位

The three adsorption structures are namely bridge B, top T, and hollow H

一个氮气分子吸附于 Nb(100)-p(2×2) 表面情况我们在前期工作已做相关研究^[12]。计算结果表明, 当分子覆盖度为 0.25ML 时, 氮气易于占据顶位 (垂直), 吸附能为 -0.59eV。其它吸附结构的稳定性依次递减, 对应顺序为桥位 (垂直) 和顶位 (平行)。对于空位的吸附结构, 平行和垂直的氮气均不能稳定吸附。吸附后 N₂ 中的 N-N 键长 (d_{N-N}) 均比自由 N₂ 分子的 N-N 键长有所拉伸, d_{N-N} 从气相的 1.12Å 分别伸长至 1.14Å (顶位), 1.12Å (空位), 和 1.17Å (桥位)。

表 1 不同覆盖度下氮气吸附 Nb(100) - p(2×2) 表面的吸附能等参数。

Table 1 Adsorption energies and other parameters of N₂ on the Nb(100) - p(2×2) surface at different coverage

覆盖度 (ML) Coverage	吸附位置 Site	吸附能 E _{ads} /eV Adsorption energy	N ₂ 与表面 垂线夹角 α/° Angle	N-N 键长 d _{N-N} /Å Distance between N-N	N-N 振动频率 F _{N-N} /cm ⁻¹ Vibration frequency of N-N	N-Nb 振动频率 F _{N-Nb} /cm ⁻¹ Vibration frequency of N-Nb	功函数 Φ/eV Work- function
0.25	B	-0.52	0.0	1.17	1872	237	4.25
	H	0.00	0.0	1.12	2437	35	3.55
	T	-0.59	0.0	1.14	2144	271	4.18
	T	-0.32	90.0	1.18	358	270	4.23
0.5	H+H(短)	0.03	0.0	1.12/1.12	2459/2443	35/45	3.56
	H+H(长)	0.00	0.0	1.12/1.12	2435/2434	33/32	3.56
	T+T(短)	-0.61	0.0	1.14/1.14	2189/2136	281/269	4.66
	T+T(长)	-0.58	0.0	1.14/1.14	2176/2135	295/262	4.57
	H+B	-0.27	0.0	1.12/1.17	2436/1863	236/206	4.29
	H+T	-0.32	12.0/2.8	1.12/1.14	2437/2137	294/291	4.20
	T+B	-0.98	4.6/61.7	1.13/1.23	2198/876	373/247	4.87
0.75	T+T+T	-0.59	0.0/0.0/0.0	1.14/1.14/1.14	2209/2162/2146	339/338/315	4.99
	H+H+H	0.03	0.0/0.0/0.0	1.12/1.12/1.12	2451/2434/2423	133/132/53	3.44
	H+H+T(line)	-0.21	35.7/35.7/0.0	1.12/1.12/1.14	2380/2377/2090	297/291/256	4.20
	T+T+H(line)	-0.39	9.0/9.0/0.0	1.14/1.14/1.12	2439/2168/2125	300/290/286	4.57
	H+H+T(△)	-0.21	12.4/12.4/6.4	1.12/1.12/1.14	2383/2378/2110	295/295/261	4.24
	T+T+H(△)	-0.43	0.0/0.0/22.7	1.14/1.14/1.12	2435/2183/2130	345/326/315	4.70

当氮气覆盖度增加至 0.5ML 时,两个氮气分子吸附在 Nb(100) - p(2×2) 表面的吸附能达到 -0.98eV。与覆盖度为 0.25ML 的吸附结构相比, N₂ 分子更易于稳定吸附在 Nb(100) 表面, 其相应的吸附能比一个氮气分子的吸附高约 0.39eV。N₂ 分子能分别稳定垂直吸附在顶位(T)和桥位(B)。由表 1 可知, 在 0.5ML 下, 稳定性逐渐递减的吸附结构依次为氮气垂直吸附在顶位+顶位(T+T), 顶位+空位(T+H), 空位+桥位(H+B)。在最稳定吸附结构中(T+B), 吸附在 Nb 表面顶位的氮气分子的 d_{N-N} 键长比低覆盖度下的分子键长要短, 从低覆盖度下的 1.14Å 减少至 1.13Å。但吸附在桥位的氮气分子的 d_{N-N} 从低覆盖度的 1.17Å 增至 1.23Å。而在其它吸附结构中我们发现, 吸附在其它吸附位置的 d_{N-N} 键长变化不大, 基本与低覆盖度下的 d_{N-N} 键长一致。在振动频率方面, 吸附在金属表面的氮气中 N-N 原子间振动频率(F_{N-N}) 均比气相的氮气间原子的振动频率要快, 其中吸附在顶位, 空位和桥位的氮气分子 F_{N-N} 分别为 2136~2197cm⁻¹, 2434~2459cm⁻¹, 876~1863cm⁻¹。而在 0.25ML 覆盖度下, 氮气分子垂直吸附在顶位, 空位, 桥位的 F_{N-N} 分别为 2173~2204cm⁻¹, 2395~2459cm⁻¹, 946~1872cm⁻¹。与单个氮气分子吸附于 Nb(100) 表面相比, 两个氮气分子吸附在不同吸附位所对应的振动频率 F_{N-N} 变化范围变化不大。

较于其它顶位吸附结构, 最稳定吸附结构(T+

B) 中, 吸附在顶位的氮气分子的 F_{N-N} 振动最强。但是, 吸附在桥位的 F_{N-N} 最小以及表面 Nb 原子与氮原子间的振动频率(F_{N-Nb}) 最大, 说明氮原子与表面 Nb 原子作用强烈, 使得 N-N 间键能减弱, 容易导致吸附在 Nb 表面的氮气发生解离。在表面功函数方面, 吸附能最大的结构具有最大的表面功函数。随着吸附能的增加, 相应结构的功函数呈递增的趋势。这个变化趋势与吸附单个氮气分子的不同, 在单个氮气分子吸附体系中, 氮气吸附在桥位的结构的功函数最大, 但是其吸附能低于顶位吸附结构。

当氮气分子覆盖度达到 0.75ML 时, 即 3 个氮气分子吸附在 Nb(100) - p(2×2) 表面, 我们共计算了 6 种吸附结构。计算结果表明, 3 个氮气分别吸附在顶位的吸附结构为最稳吸附结构(T+T+T), 其相应的吸附能为 -0.59eV。与单个氮气分子吸附在 Nb(100) 表面顶位的吸附能一样。说明氮气分子易于吸附在 Nb(100) 表面的顶位。由表 1 我们可观察到, 0.75ML 覆盖度下氮气吸附于表面的吸附能较 0.5ML 下的吸附能要小。表明相对不同覆盖度下, 0.5ML 的覆盖度是氮气吸附于 Nb 表面的最优吸附覆盖度。最稳吸附结构出现在氮气分别吸附在铌表面顶位(T+T+T), 其相应的功函数为 4.99eV。不同吸附结构的表面功函数会随着吸附能的增加而增加, 成线性关系, 这一趋势与 0.5ML 时所计算的结果一致。在最稳定吸附结构中(T+T+T), F_{N-N} 和 F_{N-Nb} 振动频率较低覆盖度下氮气分子吸附顶位的振

动频率较快。当覆盖度增加时,吸附在表面的氮气分子的吸附结构发生了变化。除了(T+T+T)和(H+H+H)吸附位置,在其它吸附结构中垂直吸附在表面的氮气分子均发生了角度倾斜,靠近平行于Nb(100)表面的方向。在(H+H+T line)结构中,吸附在空位的氮气分子呈现了对称吸附结构,两N₂分子与垂直金属表面方向的夹角达到35.7°。而在(H+H+T Δ)结构中,吸附在空位和顶位的氮气分子与垂直金属表面方向夹角分别为12.4°,12.4°,6.4°。在(T+T+H line)结构中,吸附在顶位的分子倾斜9.0°,而在空位上的分子未发生倾斜,仍然垂直吸附金属表面。在(T+T+H Δ)结构中,吸附在表面的氮气分子倾斜情况与(T+T+H line)的结果相反。吸附在空位上的分子倾斜了22.7°,而顶位吸附分子保持垂直吸附状态。

综上所述,讨论多个N₂吸附于Nb(100)-p(2×2)表面可得,在覆盖度为0.5ML时氮气吸附能达到最大,两个氮气分子分别稳定吸附在顶位和桥位。与其它覆盖度的吸附结构相比,0.5ML覆盖度的吸附结构稳定性最强。随着分子覆盖度的增加,氮气吸附于表面的功函数增加。吸附在Nb表面的多个氮气分子中N-N键长基本不随分子覆盖度的改变而改变。除了最稳吸附结构(T+B),其余吸附结构中在不同吸附位置的d_{N-N}基本一致,顶位,空位,桥位的d_{N-N}分别保持在1.14Å,1.12Å,1.17Å。

2.2 氮气解离于Nb(100)表面

为了理解氮气分子在Nb(100)表面的解离过程,我们采用了climbing-image nudged elastic band (NEB)方法计算了氮气分子解离的最小能量路径。在研究最小能量路径之前,我们首先研究氮原子的最稳吸附位置,它在寻找反应路径中起到了重要的作用。本文考虑了6种初始吸附结构位形,分别为T+T, T+H, T+B, H+B, H+H, B+B位置。计算得到近邻的空位(H+H)是两个氮原子的最稳吸附位。我们以一个氮气分子稳定吸附在Nb(100)表面的结构作为初始态,以解离的两个氮原子吸附在最近邻空位的共吸附结构作为终态来讨论氮气分子吸附解离于Nb(100)表面的过程,以期得到可能的最小能量路径图。

图2给出分子吸附的初始态,终态和中间态的俯视图。结果显示,以氮气稳定吸附在桥位的结构能量作为零点能,沿着能量曲线可观察,垂直氮气不需要任何活化能,可直接解离直至N-N键断裂。分解过程不需要跨越任何势垒。其具体过程为:在初态结构中,氮气分子稳定吸附在桥位,随着反应路径的变化,广西科学 2014年6月 第21卷第3期

垂直吸附表面的分子慢慢倾斜,并逐渐向Nb表面空位移动,直至2个氮原子都从桥位移动到了空位,形成共吸附状态,占据在最紧邻空位,即到达终态。

图3给出分子吸附的初始态,终态和中间态的俯视图。结果显示,垂直吸附于顶位的氮气分子需要跨过7.2eV势垒才能分解。曲线中的最高点为分解过程的过渡态。较大反应势垒表明氮气在该分解路径中解离是很困难的。吸附在表面的氮气分子渐渐倾斜,位于高位的氮原子首先向金属表面的空位移动,并吸附于表面。而处于低位的氮原子则保持原吸附高度,在高位原子完成吸附表面的动作之后,在逐渐向桥位靠近,最终与高位原子分别占据在最近邻的空位上成为终态。

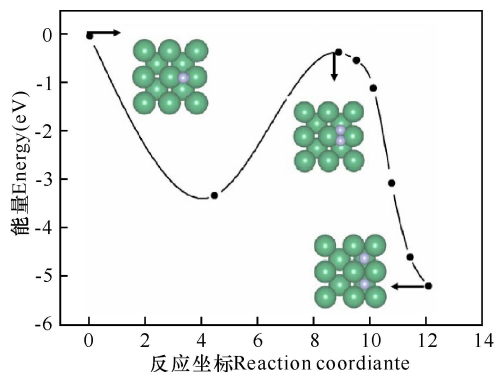


图2 垂直的氮气分子分解吸附Nb(100)表面桥位的最小能量路径

Fig. 2 The most possible minimum energy path for the upright N₂ dissociation on bridge sites of Nb(100) surface

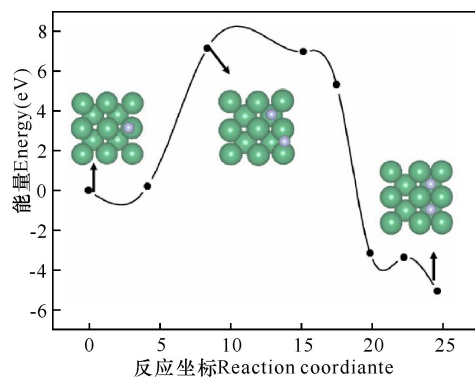


图3 垂直的氮气分子分解吸附Nb(100)表面顶位的最小能量路径

Fig. 3 The most possible minimum energy path for the upright N₂ dissociation on top sites of Nb(100) surface

图4反应路径与图2相似。氮气沿着这条反应路径不需要任何跨越势垒就发生了分解。平行于表面的氮气分子在解离过程两原子分别吸附在次近邻桥位后,再逐渐向空位移动,完成整个分解过程,达到终态。

NEB计算结果表明,在0.25ML下氮气吸附在

铌表面的顶位和桥位都易于发生分解,与实验测量的结论一致,即部分氮气可吸附在表面,部分氮气则分解成原子吸附在 Nb(100)表面。

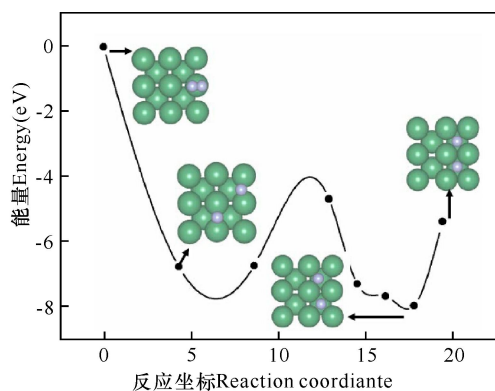


图4 平行的氮气分子分解吸附 Nb(100)表面顶位的最小能量路径

Fig. 4 The most possible minimum energy path for the parallel N_2 dissociation on top sites of Nb(100) surface

3 结论

本文采用密度泛函理论研究了多个氮气分子吸附并分解于 Nb(100)-p(2×2)表面的问题。计算结果表明,当氮气覆盖度为 0.25ML,顶位(T)是氮气吸附于 Nb 表面的最稳吸附位,吸附能为-0.59eV。当氮气分子覆盖度为 0.5ML 时, T+B 结构最稳定吸附结构,其吸附能为-0.98eV。与 0.25ML 最稳吸附结构相比, T+B 结构的吸附能低约 0.39eV,说明 0.5ML 覆盖度是氮气吸附于 Nb(100)-p(2×2)表面的最佳吸附覆盖度。吸附于表面的两个 N_2 分子能稳定吸附在 Nb(100)表面的顶位和桥位。随着覆盖度的增加,氮气吸附在 Nb(100)表面的吸附能随之降低。0.75ML 覆盖度下, T+T+T 最稳吸附结构吸附能为-0.59eV,与 0.25ML 的情况一致。采用过渡态搜索,我们探究并讨论了 3 种氮气分子吸附解离于 Nb(100)表面的最小能量路径图。结果显示,垂直吸附于表面桥位以及平行吸附于表面顶位的氮气分子容易发生分解。而垂直吸附于顶位的氮气分子能稳定的吸附在 Nb(100)表面,不能发生解离。因此,氮气分子与 Nb(100)表面反应可发生氮气部分吸附,部分解离的过程,这一结果与实验符合的很好。

参考文献:

[1] Morse M D, Geusic M E, Heath J R, et al. Surface reactions of metal clusters II. Reactivity surveys with D_2 , N_2 and CO[J]. Journal of Chemical Physics, 1985, 83: 2293.
[2] Zakin M R, Brickman R O, Cox D M, et al. Dependence of metal cluster reaction kinetics on charge state I. Reac-

tion of neutral (Nb_x) and ionic (Nb_x^+ , Nb_x^-) niobium clusters with D_2 [J]. Journal of Chemical Physics, 1988, 88: 3555.

[3] Fabricatore P, Fernandes P, Gualco G C. Study of niobium nitrides for superconducting cavities[J]. Journal of Applied Physics, 1989, 66: 5944.
[4] Farrell H H, Isaacs H S, Strongin M. The interaction of oxygen and nitrogen with the niobium (100) surface: II. Reaction kinetics[J]. Surface Science, 1973, 38: 31-52.
[5] Dickey J M. The interaction of nitrogen with niobium [J]. Surface Science, 1975, 50: 515-526.
[6] Usami S, Tominaga N, Nakajima T. AES-LEED study of adsorption of common gases on the (100) planes of W and Nb[J]. Vacuum, 1977, 27: 11-16.
[7] Tu M P, Mbaye K, Wartski L, et al. Characterization of thermally diffused superconducting niobium nitride [J]. Journal of Applied Physics, 1988, 63: 4586.
[8] Joguet M, Lengauer W, Bohn M, et al. High-temperature reactive phase formation in the Nb-N system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 269: 233-237.
[9] Angelkort C, Lewalter H, Warbichler P, et al. Formation of niobium nitride by rapid thermal processing[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2001, 57: 2077-2089.
[10] Farrell H H, Strongin M. The interaction of oxygen and nitrogen with the niobium (100) surface: I. Morphology[J]. Surface Science, 1973, 38: 18-30.
[11] An B, Xu M, Fukuyama S, et al. Nitrogen-induced structures of a Nb(100) surface investigated by LEED, Auger electron spectroscopy, and STM[J]. Physical Review B, 2006, 73: 205401.
[12] 宁华, 刘松, 邓年进, 等. Nb(100)表面吸附氮气的第一性原理研究 [J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2013, 38 (3): 769-776.
Ning H, Liu S, Deng N J, et al. Nitrogen adsorption on Nb(100) surface by using First-principles investigation [J]. Journal of Guangxi University: Nat Sci Ed, 2013, 38(3): 769-776.
[13] Kresse G, Furthemüller J. Efficient iterative schemes for abinitio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54: 11169-11186.
[14] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1994, 50: 17953-17979.
[15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letter, 1996, 77: 3865-3868.
[16] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Physical Review B, 1976, 13: 5188-5192.
[17] Payne M C, Teter M O, Allan D C, et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients[J]. Review of Modern Physics, 1992, 64: 1045-1097.

(责任编辑:尹 闯)