

# Nb<sub>n</sub> (n=2-15) 小团簇的第一性原理研究\* First Principle Study of Nb<sub>n</sub> (n=2-15) Clusters

宁 华<sup>1,2</sup>, 范 萍<sup>1</sup>, 蔡超群<sup>1</sup>, 郭 进<sup>1,2</sup>

NING Hua<sup>1,2</sup>, FAN Ping<sup>1</sup>, CAI Chao-qun<sup>1</sup>, GUO Jin<sup>1,2</sup>

(1. 广西高校新能源材料及相关技术重点实验室, 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. Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Novel Energy Materials and Related Technology, College of Physical 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】研究纳米尺寸 Nb<sub>n</sub> 小团簇的结构演变过程, 为进一步讨论 Nb<sub>n</sub> 小团簇的催化氧化性质提供参考。

【方法】采用基于密度泛函理论(包括 PW91 和 BLYP 函数)的第一性原理计算方法对 Nb<sub>n</sub> (n=2-15) 小团簇的几何结构进行优化计算。【结果】随着原子数 n 的增加, Nb<sub>n</sub> (n=2-15) 小团簇的结构及其特性具有明显的变化, 平均每原子结合能(Binding Energy)随着原子数的增加呈递减趋势。【结论】Nb<sub>n</sub> (n=2-15) 小团簇随尺寸变化具有明显的奇偶震荡性, n 为偶数时比 n 为奇数时的结构稳定, 其中 Nb<sub>4</sub>、Nb<sub>6</sub>、Nb<sub>8</sub>、Nb<sub>10</sub>、Nb<sub>12</sub> 小团簇结构较为稳定。

**关键词:** 第一性原理 密度泛函理论 团簇 铌 几何结构

**中图分类号:** O485 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2015)04-0395-05

**Abstract:**【Objective】The structural properties of Nb<sub>n</sub> (n=2-15) clusters are analyzed and discussed, which provides a reference for the catalytic oxidation of Nb clusters.【Methods】The first principle method based on density functional theory (including the PW91 and BLYP functions) is used to calculate the optimum structures of Nb<sub>n</sub> (n=2-15) clusters.【Results】With increasing the number n, Nb<sub>n</sub> (n=2-15) clusters obviously change in their structures and properties, and the average binding energy per atom increases as the number of atoms decreases.【Conclusion】An odd-even oscillation of Nb<sub>n</sub> (n=2-15) clusters energy has been observed. Furthermore, the Nb<sub>n</sub> clusters with even numbers are more stable than that with odd number structures. Among them, the Nb<sub>4</sub>, Nb<sub>6</sub>, Nb<sub>8</sub>, Nb<sub>10</sub>, Nb<sub>12</sub> clusters are more stable.

**Key words:** first principle, density functional theory, clusters, Nb, structure

## 0 引言

【研究意义】原子分子团簇(简称团簇)是在一定的物理或化学结合力的作用下,由几个乃至数千个原子或分子(10~10<sup>5</sup>范围内)组成的相对稳定的微观或亚微观聚集体<sup>[1]</sup>。团簇性质既不同于单个原子、分子,又不同于固体或液体,是联接宏观与微观之间物质结构的新层次,具有许多与尺寸相关的奇异性质,其物理化学性质随所含的原子数目而变化。随着各

收稿日期: 2015-05-06

修回日期: 2015-06-18

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

\* 广西大学科研项目(XBZ130016)和广西大学广西有色金属及特色材料加工重点实验室(GXKFJ12-012)资助。

种团簇体系奇异的电、磁、光及化学反应特性相继被发现,团簇研究引起了凝聚态物理、原子分子物理、材料科学、化学、核物理界的共同关注。【前人研究进展】目前为止,作为4d过渡金属元素——铌(Nb)的研究较少。近年来对 $Nb_n$ 小团簇的结构和电子性质的实验研究都聚焦在它们的质量、光电子、红外光谱特性等性能以及其在气相中的化学反应性。在理论研究中,多数研究聚焦在 $Nb_n$  ( $n < 10$ )小尺寸团簇<sup>[2~5]</sup>。早期运用基于密度泛函理论(DFT)的方法,采用LSD和BLYP方法研究了 $Nb_n$  ( $n = 8-10$ )小团簇结构。文献[6]研究结果显示 $Nb_9$ 出现2个结构异构体,而较大尺寸的 $Nb_{10}$ 小团簇只有一个低能量基态。【本研究切入点】对 $Nb_n$  ( $n = 2-15$ )小团簇各种可能的几何结构进行最小能量搜索及结构优化,深入研究 $Nb_n$ 小团簇结构特性随团簇尺寸变化的影响,以期得到不同尺寸的稳态结构以及相关生长模式。【拟解决的关键问题】从微观角度分析讨论 $Nb_n$ 小团簇的几何结构、电子结构和振动频率等性质,以期了解 $Nb_n$  ( $n = 2-15$ )小团簇的键能、能量二阶差分 and 最高占据轨道与最低空轨道之间的能级间隙(HOMO-LUMO Gaps)。

## 1 计算方法

采用基于密度泛函理论的Dmol<sup>3</sup>程序包<sup>[7,8]</sup>,选用广义梯度近似中PW91<sup>[9]</sup>和BLYP<sup>[10]</sup>交换关联函数,选取了自旋极化和双数值基组(DNP)对 $Nb_n$  ( $n = 2-15$ )小团簇进行结构计算。几何优化采用如下收敛标准:能量变化小于 $1 \times 10^{-5}$  Hartree,原子位移小于 $5 \times 10^{-3}$  Å,受力小于 $5 \times 10^{-3}$  Hartree/Å,电荷密度收敛到 $1 \times 10^{-6}$  e/Å<sup>3</sup>,相应的总能收敛到 $1 \times 10^{-6}$  Hartree。另外,对所有基态的同分异构体都进行频率分析,通过查看有无虚频率获得不同尺寸团簇的稳定结构。

## 2 结果与分析

### 2.1 几何结构

选取各种可能的位形作为 $Nb_n$ 小团簇的初始结构,其中包括平面结构、链状结构、环状结构、中空笼状结构以及密积结构等。首选采用GGA-PW91计算 $Nb_n$ 小团簇的结构演变过程。图1给出了 $Nb_n$  ( $n = 2-15$ )小团簇最稳定、次稳定和第三稳定结构的几何图形、结合能(Binding Energy)和结构对称性等信息。其中设置最稳定结构的结合能(E)为0 eV,次稳定与第三稳定的结合能则以最稳定结构能量值为参考零点,从而获得次稳定和第三稳定结构与最稳定

结构的能量差( $\Delta E$ )。

如图1所示,铌原子数小于4时, $Nb_n$ 小团簇的稳定结构为二维结构,其中 $Nb_3$ 小团簇的最稳定结构为环状的三角形结构,次稳定结构为链状结构。当原子数大于并等于4时, $Nb_n$ 小团簇的稳定结构转变成三维结构。 $Nb_4$ 小团簇结构最稳定的结构为正四面体结构,对称性为 $T_d$ ,次稳定结构和第三稳定结构均为平面结构,其中次稳定结构与最稳定结构的结合能差为0.93 eV,而第三稳定结构相对于最稳定结构,其结合能高出4.76 eV,表明链状结构的稳定性不高。当 $n = 5$ 时, $Nb_5$ 最稳定结构与 $Nb_4$ 的基态结构相似,相应的次稳定和第三稳定结构仍为二维平面结构,其结合能与最稳定的 $Nb_5$ 小团簇结构相比分别高出1.84 eV和2.03 eV。当 $n = 6$ 时, $Nb_6$ 最稳定结构与 $Nb_5$ 最稳定结构相似,次稳定结构是对称性为 $D_{4h}$ 的中空笼状结构,第三稳定结构仍为环状结构, $Nb_6$ 的次稳定结构与最稳定结构的结合能相比仅高出0.08 eV,说明 $Nb_6$ 笼状结构是稳定的团簇结构。当 $n = 7$ 时, $Nb_7$ 最稳定结构也为中空笼状结构,其次稳定结构与第三稳定结构分别为中空的笼状结构和平面结构。

当铌原子数继续增长, $Nb_n$  ( $n = 9-15$ )小团簇的最稳定、次稳定、第三稳定结构都为三维立体结构。 $Nb_8$ 的3种稳定结构都为中空笼状结构,其中最稳定结构遵循前面的规律,与 $Nb_7$ 小团簇的最稳定结构相似,其对称性为 $C_{2v}$ 。在 $Nb_n$  ( $n = 8-10$ )团簇结构中,其稳定结构都为中空的笼状结构。

当 $n = 11$ 时, $Nb_{11}$ 基态结构与 $Nb_{10}$ 稳态结构位形有明显不同,其最稳定结构仍然为中空笼状,次稳定结构与 $Nb_{10}$ 最稳定结构相似,与 $Nb_{11}$ 最稳定结构的结合能之差只有0.13 eV,说明 $Nb_{11}$ 的次稳定结构稳定性较强。 $Nb_{12}$ 小团簇的最稳定结构与 $Nb_{11}$ 的次稳定结构相似,其对称性为 $I_h$ 。当 $n = 13$ 时, $Nb_{13}$ 小团簇的稳定结构均为中空结构,次稳定结构,第三稳定结构与最稳定结构的结合能差分别为0.62 eV和0.78 eV,表明次稳定结构和第三稳定结构位形稳定性较好。 $Nb_{14}$ 小团簇的最稳定结构为对称性是 $C_{2v}$ 的密积结构,而次稳定与第三稳定结构则为中空笼状结构,其中次稳定结构与最稳定结构的结合能差约为0.85 eV。当 $n = 15$ 时, $Nb_{15}$ 小团簇的最稳定结构与其它结构能量差较大,其最稳定结构与 $Nb_{14}$ 的次稳态结构相似,形成对称性为 $C_2$ 的密积结构。

综上所述,当团簇尺寸大于4个原子时, $Nb_n$ 最稳定的结构为三维立体结构,说明 $Nb_n$ 小团簇的稳定结构趋向于表面积更大的结构。例如, $n = 5$ 时, $Nb_5$

小团簇的次稳定与第三稳定结构都是二维平面结构,但是次稳定结构的表面积大于第三稳定结构的表面积。在小尺寸范围内,  $Nb_n$  ( $n=4-13$ ) 小团簇的最稳

定结构都是中空的笼状结构,而  $n=14,15$  时,团簇的最稳定结构转变为密积结构。

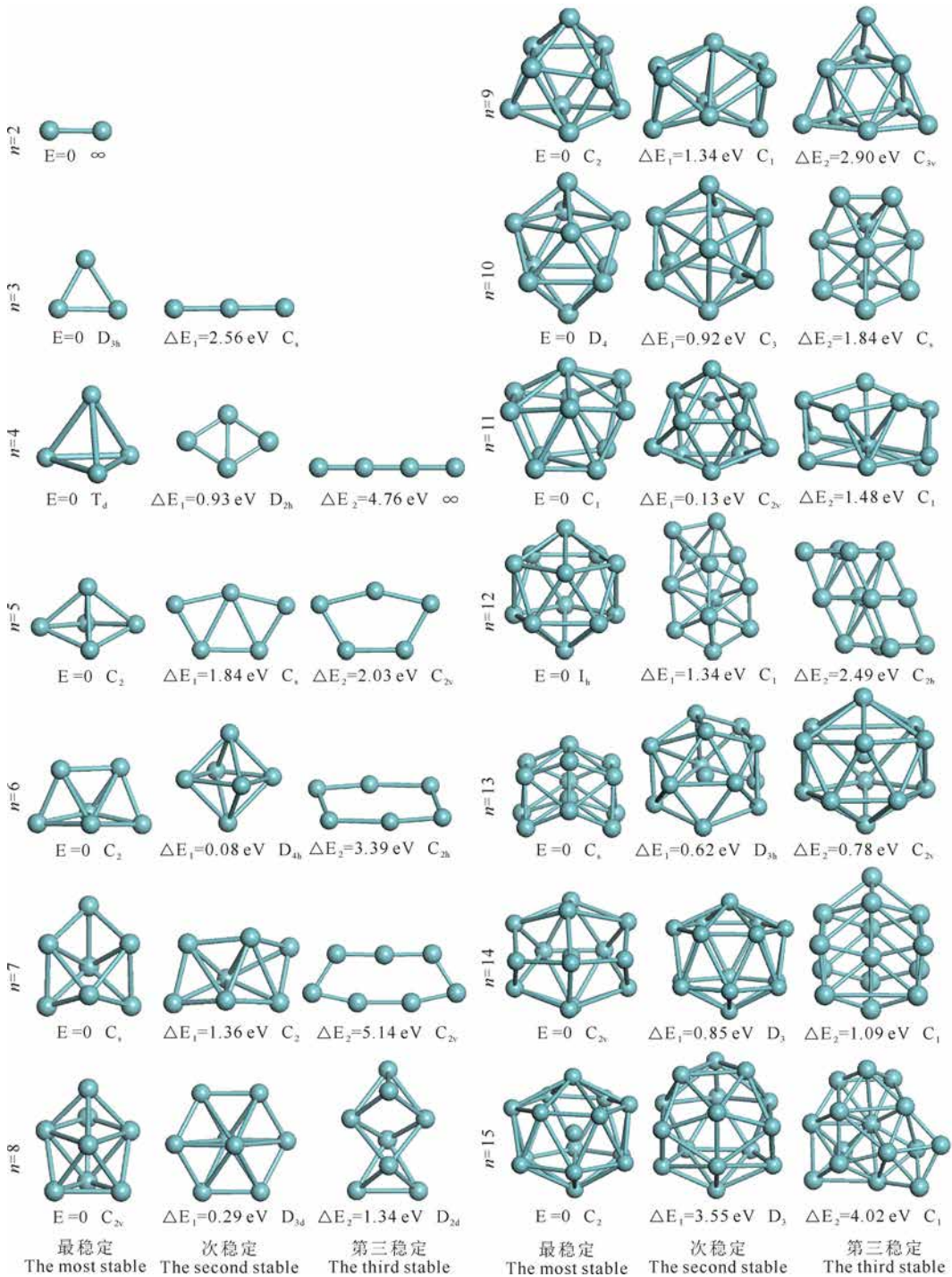


图 1 采用 GGA-PW91 计算  $Nb_n$  ( $n=2-15$ ) 小团簇的稳定结构

Fig. 1 Stable structures of  $Nb_n$  ( $n=2-15$ ) clusters by using GGA-PW91 calculations

此外我们采用 GGA-BLYP 计算了  $Nb_n$  ( $n=2-15$ ) 小团簇的结构特性,具体结果:从  $Nb_1$  开始,  $Nb_n$  小团簇最稳定的结构都为三维立体结构。在  $n=4-12$  时,  $Nb_n$  最稳定的结构均为中空的笼状结构,当  $n=13$  时,密积结构为稳定结构。 $n=14$  时  $Nb_{14}$  最稳定结构为笼状结构,然而  $Nb_{15}$  基态又为密积结构。 $n$  为

偶数时,中空的笼状结构为  $Nb_n$  ( $n=4-15$ ) 小团簇的最稳定结构。通过比较分析发现,采用两种不同势函数计算  $Nb_n$  ( $n=2-10$ ) 的最稳定结构是一样的。但是对于  $Nb_{11}$  和  $Nb_{14}$  小团簇, BLYP 与 PW91 计算的最稳态结果不同(图 2)。

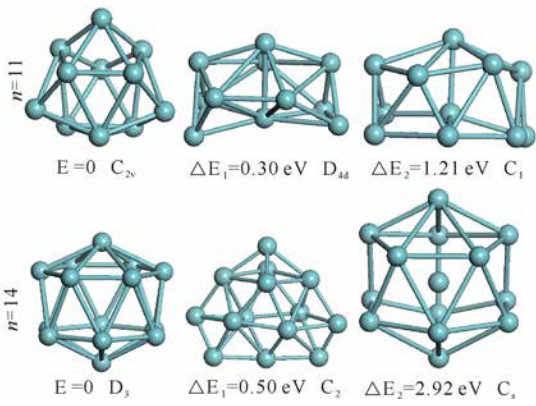


图2 采用GGA-BLYP势计算 $Nb_n$  ( $n=11, 14$ )小团簇的稳定结构

Fig. 2 Stable structures of  $Nb_n$  ( $n=11, 14$ ) clusters by using GGA-BLYP calculations

## 2.2 稳定性

为了分析 $Nb_n$ 小团簇的结构稳定性,我们计算了不同尺寸团簇的平均每原子结合能、平均每原子键能、能量二阶差分 and 最高占据态与最低未占据态能隙值(HOMO-LUMO gap)。其中能量二阶差分 $\Delta_2 E$ 由下面的方程式给出:

$$\Delta_2 E(Nb_n) = E(Nb_{n+1}) + E(Nb_{n-1}) - 2E(Nb_n).$$

其中 $E(Nb_{n+1})$ 、 $E(Nb_{n-1})$ 和 $E(Nb_n)$ 分别为 $Nb_{n+1}$ 、 $Nb_{n-1}$ 和 $Nb_n$ 小团簇最稳定结构的总能量。

从图3a可知,采用两种交换关联函数计算的平均每原子结合能随着原子数的增加呈递减趋势,两条函数曲线的趋势基本一致,在原子数 $n=2-4$ 时,PW91计算得出能量值比BLYP得出的能量值略大;曲线在 $Nb_4$ 时均出现拐点,采用PW91和BLYP函数算得的平均值分别为 $-3.55$  eV和 $-3.57$  eV,能量差较小;此后两种函数计算出的平均每原子结合能差值越来越大,PW91曲线能量始终比BLYP曲线能量小,其中在 $Nb_8$ 处,两者的差值为 $0.27$  eV,而到了 $Nb_{15}$ ,两者的差值为 $0.43$  eV。由图3b可知,采用PW91计算 $Nb_n$  ( $n=2-7$ )平均每原子键能具有明显的奇偶振荡性, $n$ 为偶数时的平均每原子键能较 $n$ 为奇数时的高;采用BLYP函数进行计算时发现从 $Nb_2$ 到 $Nb_6$ 其平均每原子键能单调递减;从 $Nb_8$ 到 $Nb_{14}$ ,两种函数计算所得的平均每原子键能波动较小。

能量二阶差分是判断团簇结构稳定性的一个重要指标。能量二阶差分为正值表明 $Nb_n$ 比与其相邻的 $Nb_{n-1}$ 和 $Nb_{n+1}$ 小团簇更稳定。从图4a可看出,采用PW91函数计算 $Nb_n$ 小团簇的能量二阶差分变化趋势具有明显的奇偶振荡性, $n$ 为奇数时能量二阶差分为负, $n$ 为偶数时则为正,表明 $n$ 为偶数时的 $Nb_n$

小团簇比 $n$ 为奇数时更稳定,即 $Nb_4$ 、 $Nb_6$ 、 $Nb_8$ 、 $Nb_{10}$ 、 $Nb_{12}$ 是稳定的结构,它们的能量二阶差分分别为 $0.98$  eV、 $0.16$  eV、 $2.04$  eV、 $2.01$  eV、 $0.60$  eV。采用BLYP函数计算发现, $n=3-5$ 和 $n=8-13$ 出现奇偶波动性,同样 $n$ 为偶数时的能量二阶差分比奇数时要高,表明 $Nb_4$ 、 $Nb_6$ 、 $Nb_{10}$ 、 $Nb_{12}$ 的结构具有较高的结构稳定性,其能量二阶差分分别为 $0.98$  eV、 $1.20$  eV、 $1.96$  eV、 $0.52$  eV。而在 $Nb_6$ 和 $Nb_{14}$ 处,PW91和BLYP的计算结果相反,在PW91计算中 $Nb_6$ 和 $Nb_{14}$ 小团簇的能量二阶差分位于峰顶高点,分别为 $0.163$  eV和 $-0.08$  eV,而用BLYP函数计算所得结果中, $Nb_6$ 和 $Nb_{14}$ 位于峰谷低点,能量二阶差分分别为 $-1.28$  eV和 $-1.42$  eV。

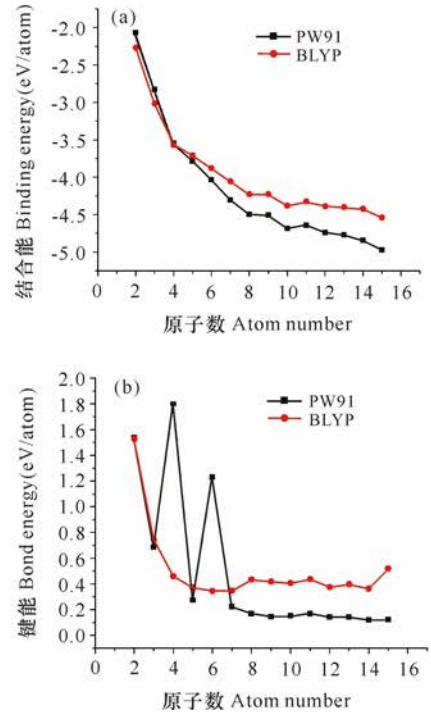


图3  $Nb_n$  ( $n=2-15$ )小团簇平均每原子结合能(a)和键能(b)变化趋势

Fig. 3 The average binding energy(a) and bond energy per atom (b) of  $Nb_n$  ( $n=2-15$ ) clusters

此外,判断团簇稳定性的另一个重要指标是最高占据轨道与最低空轨道之间的能级间隙(HOMO-LUMO gaps),HOMO-LUMO gaps值越高表明团簇的稳定性越高。由图4b可知,除去由BLYP函数计算的 $Nb_{15}$ , $Nb_n$  ( $n=2-14$ )小团簇的HOMO-LUMO Gaps的值都具有明显的奇偶波动性, $n$ 为偶数时比 $n$ 为奇数时的HOMO-LUMO Gaps值大,表明 $n$ 为偶数时, $Nb_n$ 更稳定,即 $Nb_4$ 、 $Nb_6$ 、 $Nb_8$ 、 $Nb_{10}$ 、 $Nb_{12}$ 为较稳定的结构。这与能量二价差分计算结果基本一致。

通过运用两种不同的函数PW91和BLYP计算

得到 Nb<sub>4</sub> 小团簇具有较高的对称性(T<sub>d</sub>)和结构稳定性,因此我们选取 Nb<sub>4</sub>(T<sub>d</sub>) 结构计算其相应轨道图(图 5)。在 Nb<sub>4</sub> 小团簇中共有 20 个价电子,计算 Nb<sub>4</sub> 态密度图可知 Nb<sub>4</sub> 的价电子能带大部分由 4d 和 5s 原子轨道的重叠部分形成,由于 Nb<sub>4</sub> 拥有 20 个电子的紧密电子壳层结构,因此 Nb<sub>4</sub> 称为幻数团簇。而拥有偶数原子数的 Nb<sub>n</sub> 小团簇的壳层均有 5n 个电子,因此 n 为偶数时, Nb<sub>n</sub> 更稳定,即 Nb<sub>4</sub>、Nb<sub>6</sub>、Nb<sub>8</sub>、Nb<sub>10</sub>、Nb<sub>12</sub> 为较稳定的结构,与能量二阶差分 and HOMO-LUMO Gaps 讨论结果一致,表明 Nb<sub>n</sub> (n=2-15) 小团簇中偶数团簇结构较为稳定。

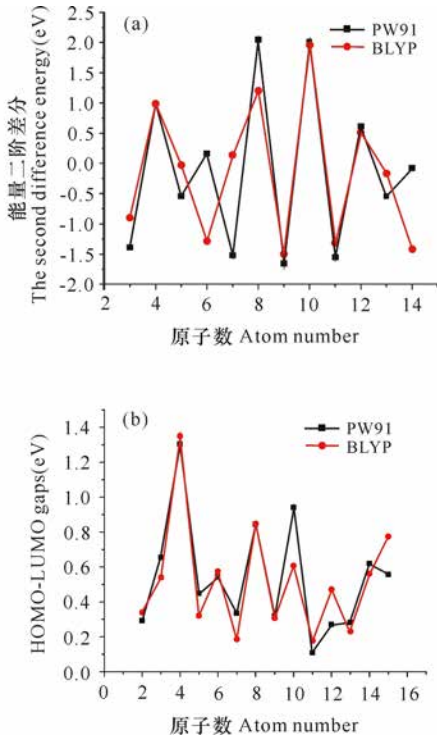


图 4 Nb<sub>n</sub> (n=2-15) 小团簇能量二阶差分(a)和 HOMO-LUMO gaps(b)变化趋势

Fig. 4 The second difference energy(a) and HOMO-LUMO gaps (b) of Nb<sub>n</sub> (n=2-15) clusters

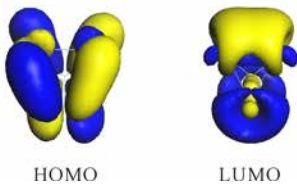


图 5 Nb<sub>4</sub> 小团簇 HOMO 和 LUMO 图

Fig. 5 The HOMO and LUMO of Nb<sub>4</sub> clusters

### 3 结论

本文基于密度泛函理论,采用广泛梯度近似的 PW91 和 BLYP 势对 Nb<sub>n</sub> (n=2-15) 小团簇各种可能的几何结构进行结构优化,并计算团簇平均每原子结

合能、平均每原子键能、能量二阶差分 and HOMO-LUMO gap 等结构能量特性,获得 Nb<sub>n</sub> (n=2-15) 小团簇的稳态结构以及相关生长模式。结果显示,采用两种交换关联计算得到的结果基本一致:当原子数小于 4 个原子时, Nb<sub>n</sub> 最稳定的结构为二维结构,原子数大于 4 的团簇结构转变为三维结构; Nb<sub>n</sub> 小团簇的稳定结构趋向于表面积更大的结构;在 n=4-13 时, Nb<sub>n</sub> 小团簇的最稳定结构均为中空的笼状结构或密积结构。计算发现平均每原子结合能随着团簇尺寸的增加而减小,能量二阶差分 and HOMO-LUMO gap 结果显示,随着团簇原子数的增加,能量变化趋势具有明显的奇偶振荡性。在 Nb<sub>n</sub> (n=3-15) 小团簇中, n 为偶数时 Nb<sub>n</sub> 结构较为稳定。本文的计算结果为进一步讨论 Nb<sub>n</sub> 小团簇的催化氧化性质提供了可能。

### 参考文献:

- [1] 王广厚. 团簇物理学[M]. 上海:上海科学技术出版社, 2003:11.  
Wang G H. Cluster Physics [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2003:11.
- [2] Fowler J E, Garcia A, Ugalde J M. Many low-lying isomers of the cationic and neutral niobium trimer and tetramer[J]. Phys Rev A, 1999, 60: 3058.
- [3] Majumdar D, Balasubramanian K J. Theoretical study of the electronic states of small cationic niobium clusters, Nb<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=3-5)[J]. J Chem Phys, 2001, 115: 885.
- [4] Majumdar D, Balasubramanian K J. Theoretical study of the electronic states of niobium trimer (Nb<sub>3</sub>) and its anion (Nb<sub>3</sub><sup>-</sup>)[J]. J Chem Phys, 2003, 119: 12866.
- [5] Majumdar D, Balasubramanian K J. Theoretical study of the electronic states of Nb<sub>4</sub>, Nb<sub>5</sub> clusters and their anions (Nb<sub>4</sub><sup>-</sup>, Nb<sub>5</sub><sup>-</sup>)[J]. J Chem Phys, 2004, 121: 4014.
- [6] Gronbeck H, Rosen A, Andreoni W. Structural, electronic, and vibrational properties of neutral and charged Nb<sub>n</sub> (n=8, 9, 10) clusters[J]. Phys Rev A, 1998, 58: 4630.
- [7] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. J Chem Phys, 1990, 92: 508-517.
- [8] Delley B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach [J]. J Chem Phys, 1991, 94: 7245-7250.
- [9] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865-3868.
- [10] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. Phys Rev B, 1988, 37: 785-789.

(责任编辑:陆 雁)