

密度泛函理论对铝铌团簇结构和性质的研究

陈丽梅, 王怀谦, 郑力新

(华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 结合 Saunders 全局优化踢球模型与密度泛函理论(DFT)B3PW91 方法,在混合基组水平上系统地研究 Al 掺杂 Nb_n 团簇体系 $Nb_nAl(1 \leq n \leq 10)$ 团簇的几何结构、电子性质和磁性,并利用自然布局分析(NPA)计算了铝铌团簇中铌原子的局域磁矩. 研究表明: $Nb_nAl(1 \leq n \leq 10)$ 团簇中掺杂的铝原子通常位于团簇的表面,铝原子由“戴帽”式结构向内嵌结构转变发生在 $n=10$, 铌团簇中掺入铝原子后,结合能变小,应该归因于 Nb-Nb 与 Nb-Al 键的各自键能差别.

关键词: 铝铌团簇; 密度泛函理论; 基态结构; 磁性质; 踢球模型

中图分类号:

文献标志码: A

近年来,随着团簇研究的逐渐深入,铌团簇引起了越来越多研究者的广泛关注^[1-13]. 与 Ti_n , Y_n 和 Sc_n 团簇相比,铌团簇的对称性较低,除 Nb_2 之外,其他铌团簇的基态通常都具有最低的自旋态. 掺杂的团簇具有与纯团簇异常新奇的物理化学性质. Xiang 等^[14]采用密度泛函理论(DFT),研究了 $Ti_nAl(n=1 \sim 13)$ 团簇的几何结构、稳定性及其电子性质,得出结构转变发生在 $n=9$. Zhao 等^[15], Tian 等^[16] 及 Chen 等^[17] 的理论研究也表明: 杂质铝原子在 $YnAl$, Sc_nAl 和 Pb_nAl 团簇中的位置变化发生在 $n=9$. Majumder 等^[18] 的研究表明: 用铝原子代替 Si_{n+1} 团簇中的一个硅原子可以得到 $Si_nAl(n=1 \sim 11)$ 团簇. 但是, B_nAl 的最低能量结构可以在稳定的 B_n 团簇上增加一个 Al 得到^[19]. 目前,对铝原子作为杂质原子与金属团簇的相互作用的研究较多,但是有关其与铌掺杂的二元团簇的研究至今报道很少. 纯的铌团簇和 H_2 , D_2 的吸附作用与其他过渡金属具有不同的结果,而铝铌团簇的性质是否与铝原子掺杂到其他金属团簇有所不同,需要得到进一步确认. 因此,研究各种铝原子掺杂团簇的几何结构、稳定性及其电子性质具有重要的意义和价值. 本文基于密度泛函理论,在 B3PW91 Nb/SDD//Al/b-311G(d)理论下系统研究二元混合合金团簇 $Nb_nAl(1 \leq n \leq 10)$ 的几何结构、电子性质和磁性.

1 计算方法

在基于密度泛函理论下的广义梯度近似(GGA)及在 GAUSSIAN09 程序下,采用 B3PW91 泛函计算了 $Nb_nAl(1 \leq n \leq 10)$ 团簇的基态结构和电子性质. 计算步骤如下:

1) 利用 Saunders 的“踢球”方法^[20] 搜寻出 $Nb_nAl(1 \leq n \leq 10)$ 团簇的最低能结构,该随机搜寻的方法相比于手工搭建的方法更方便、更合理. “踢球”法的基本思想是把一定尺寸下所有团簇的原子放进一个足够大的球腔里(半径为 R),在 B3PW91/SDD 理论水平下进行不少于 300 次的随机搜寻,直到没有新的最小能量的结构出现为止,并根据它们的总能量对这些异构体进行自动排序.

2) 用更大的基组对能量较低的 10~30 个异构体进一步结构优化,并伴随着频率分析计算. 这里采用 B3PW91 泛函是用 Perdew-Wang91 作为相关函数,用 Becke-3 作为交换函数,对铝原子采用三 ξ

收稿日期: 2012-12-24

通信作者: 王怀谦(1981-),男,讲师,主要从事于纳米金属材料电磁结构和光电子能谱理论的研究. E-mail: hqwang@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11247257); 福建省自然科学基金资助项目(2012J05005); 华侨大学实验教学改革与建设基金资助项目(66661218)

基组 6-311G(d), 铌原子采用 Stuttgart-Dresden 赝势相对论基组(SDD). 为确保所得结构的准确性和可靠性, 对所有优化的构型都做了相应的频率分析, 只有在没有虚频出现时, 才认为得到的结构是极小值或局域最小值.

3) 能量最低的异构体被认为是最优的基态结构, 为了比较掺杂原子对纯铌团簇的结构影响, 对纯的铌团簇也做了相应的计算.

2 结果与讨论

2.1 Nb_nAl(1≤n≤10)的结构

Nb_nAl(1≤n≤10)团簇的基态结构和部分低能态异构体结构, 如图 1 所示. 根据总能量由低到高的顺序排列, 将这些低能态的同分异构体分别用 Na, Nb, Nc 等表示(N 代表铌的原子数). 为了比较纯铌团簇与铝铌团簇结构的不同, 讨论杂质原子对铌团簇的影响, 在图 1 中还给出了 Nb_n(2≤n≤11)团簇的基态结构, 用 Na0 表示纯铌团簇.

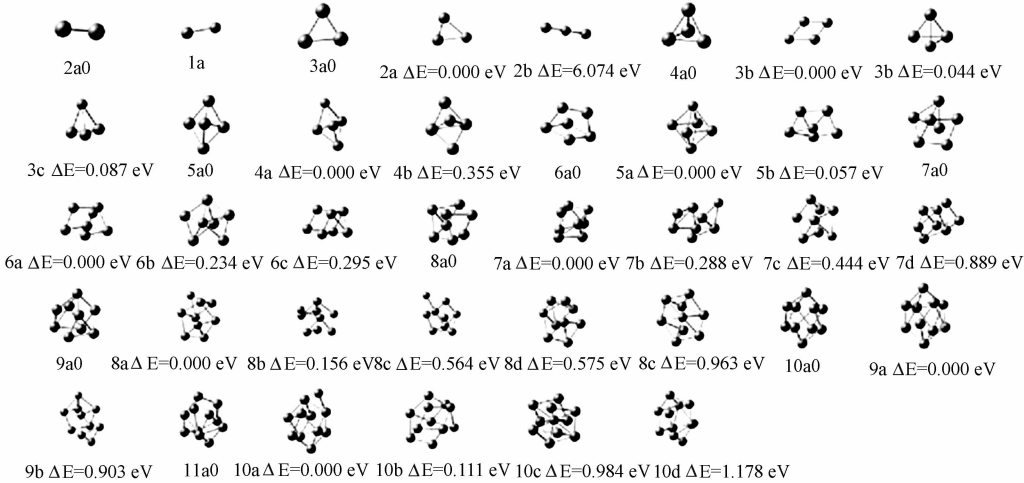


图 1 铝铌团簇的基态和部分低能态结构

Fig. 1 Lowest-energy and low-lying structures of Nb_nAl (1≤n≤10) clusters

NbAl 团簇的最低能异构体具有 C_{∞v} 直线型结构. Nb₂Al 的最低能异构体是图 1 所示的二重态 C_s 的 2a 结构, 用一个铝原子代替 Nb₃ 平面三角形一个顶点的铌原子得到, 直线型 2b 异构体能量比最低能结构高 6.074 eV. Nb₃Al 的基态结构与纯 Nb₄ 团簇结构不同, Nb₃Al 的最低能异构体是一个 C_{2v} 对称的平面菱形结构, 异构体 3b, 3c 是用一个铝原子替代 Nb₄ 锥体结构顶点铌原子所得到的三维立体结构, 只是杂质铝原子的位置不同, 与 Nb₄ 相比结构略微有些畸变, 都是 C₁ 对称结构, 它们的能量比最低能结构 3a 分别高 0.044, 0.087 eV. 与其他铝掺杂团簇如 Ti₃Al(C_{3v})^[14], Y₃Al(C_{3v})^[15], B₃Al(C_{2v})^[19], Sc₃Al(C_{3v})^[16] 相比而言, Nb₃Al 具有较低的对称性.

Nb₄Al 的最低能结构是一个畸变三角双锥体, 可用一个铝原子替代 Nb₅ 双锥体结构顶点铌原子得到, 也可以在稳定的 Nb₃Al 外围加一个铌原子. Nb₄Al 和 Nb₅ 同样具有 C_s 对称, 而其他大部分铝掺杂的混合团簇如 Ti₄Al, Y₄Al, Sc₄Al 的最稳定结构是三角双锥体的 C_{3v} 对称结构, 只有 B₄Al 和 Nb₄Al 具有相同的 C_s 对称结构. 铝原子位于双锥体的三角环结构的 4b 能量比基态结构 4a 高 0.355 eV.

Nb₅Al 的基态结构与纯 Nb₆ 团簇不同, Nb₆ 团簇是“双戴帽菱形”结构, Nb₅Al 是铝原子在顶点的八面体结构, 可在最稳定的 Nb₄Al 结构上掺入一个铌原子得到, 其最低能量结构是自旋单态的 C₁ 对称结构, 双戴帽菱形结构 5b 比 5a 的能量仅高出 0.057 eV.

Nb₆Al 可以看成是在 Nb₆ 顶端加盖一个铝原子, 或用一个铝原子代替 Nb₇ 五角双锥体顶点的铌原子得到, Nb₆Al 的基态结构是 C₁ 对称, 与 Nb₇ 结构相比略微有些畸变. 同样类型的 Ti₆Al(D_{5h})^[14], Y₆Al(C_{2v})^[15], Sc₆Al(C_{2v})^[16] 具有更高的对称性, B₆Al 也是五角双锥体 C₁ 对称结构, 但是 Na₆Al 和 Li₆Al 结构从铝原子戴帽到铝原子被包围结构的过渡, 发生在 n=6 时, 铝原子陷入钠和锂所围成的笼

子内部接近中心的位置. 从图 1 可以明显看到, 给 Nb_6 不同位置戴帽一个铝原子或是铌原子得到不同结构 6b, 6c, 它们分别比最低能结构 6a 高 0.234, 0.295 eV.

Nb_7 是一个畸变的五角双锥体. 对于 Nb_7Al , 尝试了很多结构如戴帽菱柱体和戴帽八面体, 通过用一个铝原子代替最稳定的同分异构体 Nb_8 中的一个铌原子得到的最低能结构 7a, 是一个戴双帽的畸变八面体. 在 Nb_7 畸变五角双锥体结构的不同位置上加盖一个铝原子, 得到低能结构 7b, 7c, 7d, 它们的能量比 7a 结构分别高 0.288, 0.444, 0.889 eV.

用一个铝原子代替最稳定的同分异构体 Nb_9 戴帽菱柱体顶点的一个铌原子, 得到的最低能量结构 8a 也是一个有点局部变形的戴帽菱柱体结构; 8d, 8e 这两个异构体是由铝原子替代 Nb_9 团簇中不同位置的铌原子得到的, 结构大体相似, 只是铝原子所在的位置不同, 但能量比 8a 分别高 0.575, 0.963 eV. 在 Nb_8 最低能结构的不同位置上戴帽一个铝原子得到低能结构 8b, 8c, 它们的能量分别比 8a 高 0.156, 0.564 eV. 由此可知: 与其他铝掺杂团簇相比, 铝铌的对称性相对较低.

许多铝掺杂团簇如 $Ti_nAl^{[14]}$, $Y_nAl^{[15]}$, $Sc_nAl^{[16]}$, $Pb_nAl^{[17]}$, 铝原子由戴帽结构向被包围结构变化出现在 $n=9$, 但是 Na_nAl 和 Li_nAl 的结构变化出现在 $n=6$, 而 B_nAl 和 Si_nAl 分别出现在 $n=12$ 和 $n=10$. Nb_9Al 团簇的最低能量结构被认为它的初始结构包含铝被包围结构. 计算结果表明: 在结构优化后 Nb_{10} 团簇中不能包围铝原子, Nb_9Al 团簇的最低能量结构中铝原子仍然在表面, 在 $n=9$ 时没有出现结构变化. 用铝原子替代 Nb_{10} 团簇中不同位置的铌原子得到 9a, 9b 结构, 9b 的能量比最低能量结构 9a 高 0.903 eV. $Nb_{10}Al$ 团簇的最低能量结构是在 Nb_{10} 上戴帽一个铝原子, 当杂质铝原子替代 Nb_{11} 不同位置的铌原子时, 出现的 10b, 10d 结构的能量比最低能结构 10a 分别高 0.111, 1.178 eV, 这时也出现了如图 1 所示铝原子被包围的 10c 的结构, 它的能量比 10a 高 0.984 eV.

总之, 铝铌团簇的基态结构可以用一个铝原子替代 Nb_n+1 团簇的一个铌原子得到, 或是在带有局部畸变的稳定的 Nb_n 团簇上加一个铝原子得到, 铝原子通常位于团簇的表面, 目前的计算还没有发现结构的转变, 这与 $Nb-Nb$ (2.973 eV) 的键能比 $Nb-Al$ (1.993 eV) 高有关.

2.2 结合能

为了研究铝铌团簇的相对稳定性, 给出 Nb_nAl ($1 \leq n \leq 10$) 团簇的平均结合能随尺寸的变化规律, 如图 2 所示. 团簇平均结合能的计算公式如下:

$$E_b(Nb_nAl) = [nE(Nb) + E(Al) - E(Nb_nAl)] / (n+1),$$

$$E_b(Nb_n) = [nE(Nb) - E(Nb_n)] / n.$$

其中: $E(Nb_n)$, $E(Nb_nAl)$, $E(Al)$, $E(Nb)$ 分别代表最稳定结构下体系的总能量.

从图 2 可知: 随着团簇尺寸的增加, Nb_nAl ($1 \leq n \leq 10$) 团簇稳定结构的平均结合能单调递增, 这与大多数团簇的结合能都是随着团簇变大而增大相同. 从增长趋势看, 铝铌团簇在增长过程中可以继续获得能量. 纯铌团簇与铝铌团簇的结合能曲线的变化趋势是相同的, 但在铌团簇中掺入铝原子后, 结合能变小, 应该是与 $Nb-Nb$ 键能大于 $Nb-Al$ 的键能有关.

2.3 HOMO-LUMO 能隙

最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间的能隙是反映团簇稳定性的重要指标之一, 其大小反映了电子从占据轨道发生跃迁的能力, 在一定程度上代表了分子参与化学反应的能力, 一般说来, 能隙越大该体系的化学活性越弱. 分别计算了 Nb_nAl ($1 \leq n \leq 10$) 团簇的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间的能隙, 随着原子数目的不同各种电荷态下基态团簇的 HOMO-LUMO 能隙的变化规律, 如图 3 所示.

从图 3 可知: 当 $n \leq 5$ 时, 能隙表现出明显的奇偶性变化, 铌原子个数为偶数团簇的能隙要比相邻的奇数团簇的能隙大, 说明偶数团簇的化学活性要低于与之相邻的奇数团簇; 而当 $n \geq 7$ 时, 随着尺寸的增大能隙逐渐降低.

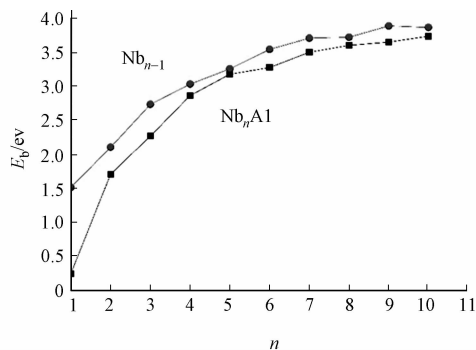


图 2 铝铌团簇最低能量结构的平均结合能

Fig. 2 Average binding energy for the lowest-energy structure of Nb_nAl clusters

2.4 磁性

$Nb_nAl(1 \leq n \leq 10)$ 团簇的总磁矩与铝原子和铌原子在铝铌团簇中的局域磁矩,如图 4 所示.从图 4 可知:铝铌团簇的总磁矩随着团簇的尺寸增加,呈现明显的奇偶交替现象,总磁矩的贡献主要来自铌原子,而铝原子对总磁矩的贡献很小,基本可以忽略.当 n 为偶数时,总磁矩为 $1 \mu_B$,其磁矩的主要源于外部价电子的贡献;当 n 为奇数时, Nb_3Al, Nb_5Al, Nb_7Al 和 Nb_9Al 的总磁矩为 0.

为了进一步理解 $Nb_nAl(1 \leq n \leq 10)$ 团簇的磁性,采用自然布局分析(NPA)计算铝铌团簇中铌原子的局域磁矩,铌原子的 4d,5s 和 5p 轨道对铌原子总磁矩的贡献,如图 5 所示.从图 5 可知:铌原子的局域磁矩呈现出明显的奇偶交替现象,而且磁矩主要集中在 4d 轨道,然后是 5s 和 5p 轨道.

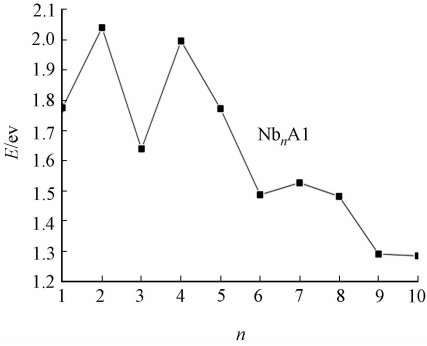


图 3 铝铌团簇最低能量结构的能隙
Fig. 3 HOMO-LUMO energy gap of the lowest-energy structure of Nb_nAl clusters

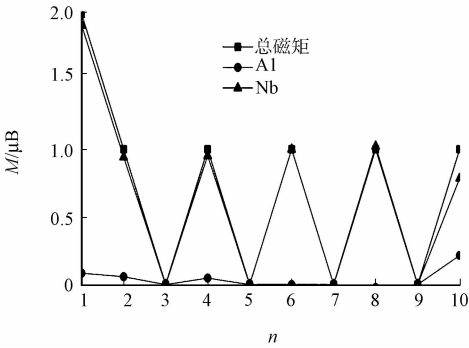


图 4 铝铌团簇的总磁矩及铌和铝原子的局域磁矩
Fig. 4 Total magnetic moments of Nb_nAl clusters and local magnetic moments of the Al and Nb atoms

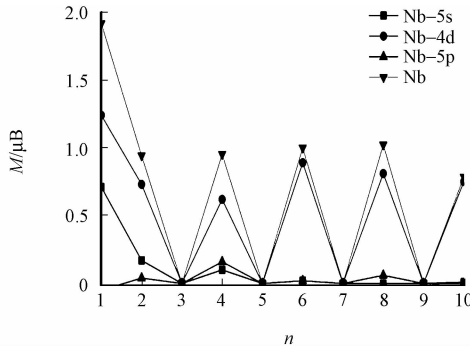


图 5 铝铌团簇中铌原子 4d, 5s 和 5p 轨道的磁矩
Fig. 5 Magnetic moments of 4d, 5s, and 5p states for Nb atom in Nb_nAl clusters

3 结论

结合踢球模型与密度泛函理论,系统研究了铝铌团簇的基态几何结构、增长方式、结合能、能隙和磁性.与之前报道过的 $MnAl$ 团簇由铝原子戴帽结构到铝原子内嵌结构转变的基态结构对比,在铝铌团簇中铝原子通常位于团簇的表面,根据目前的计算结构变化发生在 $n=10$.

通过对纯铌团簇和铝铌团簇结合能的分析,在铌团簇中掺入铝原子,结合能变小了,这应该与 $Nb-Nb$ 键能大于 $Nb-Al$ 的键能有关.当 $n \leq 5$ 时,铝铌团簇能隙表现出明显的奇偶性变化,铌原子个数为偶数的团簇其化学活性要低于与之相邻的奇数团簇;而当 $n \geq 7$ 时,随着尺寸的增大能隙逐渐降低.铝铌团簇的磁性主要来自铌原子的 4d 轨道,铝原子对总磁矩的贡献基本可以忽略.

参考文献:

[1] KNICKELBEIN M B, MENEZES W J C. Optical response of small niobium clusters[J]. Phys Rev Lett, 1992, 69 (7): 1046-1049.

[2] KNICKELBEIN M B, YANG S. Photoionization studies of niobium clusters: Ionization potentials for Nb_2-Nb_{76} [J]. J Chem Phys, 1990, 93(8): 5760-5767.

[3] LOH S K, LIAN L, ARMENTROUT P B. Collision-induced dissociation of niobium cluster ions: transition-metal-cluster binding energies[J]. Am Chem Soc, 1989, 111(9): 3167-3176.

[4] BONDYBEY V E, ENGLISH J H. Laser induced fluorescence of metal clusters produced by laser vaporization: Gas phase spectrum of Pb_2 [J]. J Chem Phys, 1981, 74(12): 6978-6979.

[5] HAMRICK Y M, MORSE M D. Comparative cluster reaction studies of the V, Nb, and Ta series[J]. J Phys Chem, 1989, 93(17): 6494-6501.

- [6] RADI P P, von HELDEN G, HSU M T, et al. Thermal bimolecular reactions of size selected transition metal cluster ions: $\text{Nb}_n^+ + \text{O}_2$, $n=1\sim 6$ [J]. Int J Mass Spectrom Ion Process, 1991, 109: 49-73.
- [7] LOH S K, LIAN L, ARMENTROUT P B. Oxidation reactions at variably sized transition metal centers: $\text{Fe}^+ n$ and $\text{Nb}_n^+ + \text{O}_2$ ($n=1\sim 3$)[J]. J Chem Phys, 1989, 91(10): 6148-6163.
- [8] KUMAR V, KAWAZOE Y. Atomic and electronic structures of niobium clusters[J]. Phys Rev B, 2002, 65(12): 125403-125413.
- [9] GOODWIN L, SALAHUB D R. Density-functional study of niobium clusters[J]. Phys Rev A, 1993, 47(2): R774-R777.
- [10] MAJUMDAR D, BALASUBRAMANIAN K. Theoretical study of the electronic states of niobium trimer (Nb_3) and its anion (Nb_3^-)[J]. J Chem Phys, 2003, 119(24): 12866-12877.
- [11] XIE Y, HE S G, DONG F, et al. Reaction of carbon monoxide and hydrogen on neutral Nb_8 clusters in the gas phase [J]. J Chem Phys, 2008, 128(4): 044306-044314.
- [12] 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(4): 3058-3070.
- [13] NHAT P V, NGAN V T, NGUYEN M T. A new look at the structure and vibrational spectra of small niobium clusters and their ions[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(31): 13210-13218.
- [14] XIANG J, WEI S H, YAN X H, et al. A density-functional study of Al-doped Ti clusters: Ti_nAl ($n=1\sim 13$)[J]. J Chem Phys, 2004, 120(9): 4251-4257.
- [15] ZHAO G F, ZHANG J, JING Q, et al. A density functional study of Y_nAl ($n=1\sim 14$) clusters[J]. J Chem Phys, 2007, 127(23): 234312-234318.
- [16] TIAN F Y, JING Q, WANG Y X. Structure, stability, and magnetism of Sc_nAl ($n=1\sim 8, 12$) clusters: Density-functional theory investigations[J]. Phys Rev A, 2008, 77(1): 013202-013209.
- [17] CHEN D L, TIAN W Q, SUN C C. First-principles studies of AlPb_n and $\text{AlPb}_n +$ clusters ($n=1\sim 12$): Search for Al-doped clusters with large stabilities[J]. Phys Rev A, 2007, 75(1): 013201-013208.
- [18] MAJUMDER C, KULSHRESHTHA S K. Influence of Al substitution on the atomic and electronic structure of Si clusters by density functional theory and molecular dynamics simulations[J]. Phys Rev B, 2004, 69(11): 115432-115439.
- [19] FENG X J, LUO Y H. Structure and stability of al-doped boron clusters by the density-functional theory[J]. J Phys Chem A, 2007, 111(12): 2420-2425.
- [20] BERA P P, SATTELMAYER K W, SAUNDERS M, et al. Mindless chemistry[J]. J Phys Chem A, 2006, 110(13): 4287-4290.

DFT Study of the Structures and Properties of Nb_nAl Clusters

CHEN Li-mei, WANG Huai-qian, ZHENG Li-xin

(College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The geometrical structures, relative stabilities, electronic, and magnetic properties of Al-doped niobium cluster Nb_nAl ($1\leq n\leq 10$) have been systematically investigated by the combination of Saunders “Kick” global minimum stochastic search and density functional theory (DFT) B3PW91 method at the mixed basis set level. Based on the natural population analysis (NPA) results, the total magnetic moment of Nb_nAl clusters and the local magnetic moment of Nb atom in Nb_nAl clusters are also investigated in this study. The results demonstrate that the Al atom always occupies the surface of the Nb_nAl clusters and structural transition does not take place until $n=10$. It is found that the binding energy becomes smaller after doping the Al atom into Nb cluster. This maybe due to the much larger bond strength of Nb—Nb bond than that of Nb—Al bond.

Keywords: Nb_nAl cluster; density functional theory; geometrical structures; magnetic properties; kick model