

• 研究论文 •

计算机模拟铌原子簇的稳定构型和能量性质

谭 凯 林梦海* 王南钦 张乾二

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 采用密度泛函(DFT)方法结合全局优化“Basin-Hopping”算法研究了铌原子簇: 对于 Nb 小簇 $n=2\sim 6$ 我们用密度泛函方法计算了它们的稳定几何构型和电子结构, 通过拟合计算结果构造铌原子簇势能函数, 并利用该函数和全局优化“Basin-Hopping”算法得到较大铌原子簇($n=7\sim 20$)能量极小的结构. 计算结果表明与实验及其它计算结果相一致.

关键词 铌原子簇; 密度泛函方法; 势能函数; 全局优化

Niobium Cluster Structural Stability and Energetic: Calculations and Simulations

TAN, Kai LIN, Meng-Hai* WANG, Nan-Qing ZHANG, Qian-Er

(Chemistry Department, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Density functional method (DFT) has been combined with global minimum techniques into hybrid schemes: The equilibrium geometries and electronic properties of little cluster Nb_n ($n=2\sim 6$) clusters were determined via DFT computations. The potential function was constructed with parameters fitted to calculated results, and a global minimum “basin-hopping” algorithm was used to obtain minimum-energy structures of Nb clusters for $n=7\sim 20$. The results are in good agreement with experiments and other calculations.

Keywords Nb cluster; DFT; potential energy function; global optimization

随着团簇科学的深入发展, 新的现象和规律的不断揭示, 金属团簇有着许多奇特性质而在催化、电磁、生物学等领域倍受青睐. 寻找金属团簇结构的基态和确定团簇的结构一直是团簇科学界关注的重要问题. 目前研究中将量子力学方法(QM)与分子力学方法(MM)结合研究大、中型尺寸团簇已有报道^[1-4]. 为了有效地描述中等尺寸以上的团簇, 常常引进各种有效势模型, 在此基础上发展起来了蒙特卡罗和分子动力学力学模拟, 已广泛用来研究团簇的热力学性质和基态性质. 在应用有效势模型计算团簇的基态构型时有一个难以克服的问题, 即团簇在相空间中的全局优化问题. 从亚稳态到基态的优化过程中, 团簇往往会陷入一些能量较低的局域极小(亚稳态), 而使团簇跳出局域极小的几率变得非常小,

于是团簇的全局极小很难达到. 为了避免在搜索全局最小过程中陷入局域极小, 通常可采用模拟退火(即在相空间中冷却时间足够慢且行走的时间足够长, 能够获得系统可靠的全局最小)和遗传算法等方法. Wales 等^[5]提出“Basin-Hopping”算法, 提供了一种全局优化的方案, 可得到势能面上的能量极小点, 为团簇科学、生物及材料研究广泛采用, 取得了极大的进展.

我们选择金属铌簇为研究对象是因为它的结合能在同周期的过渡金属中最大, d 电子决定着团簇的性质, 同时关于铌簇的实验和理论计算有非常多的报道, 主要讨论了铌簇的异构体, 随尺寸变化的反应性以及光电子谱. Sakurai^[6]用时间飞行质谱得到 Nb 的团簇, 见图 1, 发现当 $n=7, 13, 15, 22$ 时存在幻数现象. Fournier^[7]报道

* E-mail: limh@xmu.edu.cn

Received June 14, 2004; revised July 26, 2004; accepted September 14, 2004.

国家自然科学基金(Nos. 90206038, 20373053)资助项目.

了3~8个铌簇的LSDA方法研究结果, Gronbeck^[8]也用密度函数方法和分子动力学结合的Car-Parrinello方法分析了从2个到10个铌原子簇的结构与电子性质. 受到计算量的限制, 更大尺寸的铌簇计算未见报道. 本文主要报道应用DFT方法获得的Nb簇的计算结果, 拟合构造其势能函数, 经过全局优化计算模拟得到铌团簇 Nb_n ($n=13\sim 20$)的基态能量和稳定构型.

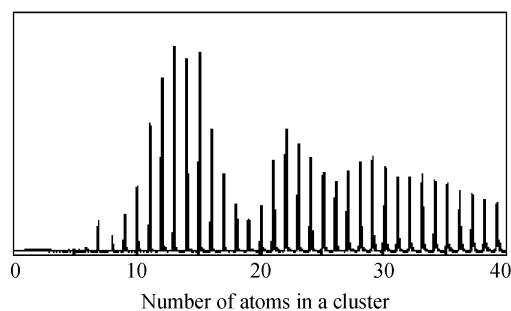


图1 铌原子簇飞行时间质谱图
Figure 1 TOF-MS spectra of Nb cluster

1 计算方法

利用基于密度泛函理论的DMOL软件包^[9]计算Nb簇, 内壳层电子作全电子处理并考虑了相对论效应, 而价电子波函数用双数值基加极化函数展开. 交换关联势采用广义梯度近似(GGA)下的B88交换泛函和LYP相关泛函, 电子结构计算以体系能量收敛为判据, 精度优于 10^{-6} a.u., 而对结构优化是以前其梯度、位移和能量是否收敛为判据, 精度分别优于 4×10^{-3} Ry/a.u., 5×10^{-3} Å和 2×10^{-5} a.u. “Basin-Hopping”算法是英国Wales教授在超曲面形变基础上发展而来. 基本思想是应用Monte Carlo方法(MC)结合能量极小化, 通过变换势能面有效跳跃出过渡态的区域搜寻相空间的全局极小. 其变换能量 \tilde{E} 定义为:

$$\tilde{E}(X) = \min\{E(X)\}$$

这里的 X 表示核坐标的三维矢量, \min 表示从 X 出发进行的能量极小化过程(本文用的是Polak-Ribiere共轭梯度算法^[10]). 本文应用多体势做全局优化计算时, 每“Basin-Hopping”步进行100 000次MC步, 坐标最大改变允许值和角度参数分别为0.36和0.4, 收敛标准和RMS分别为0.1和0.01.

2 计算结果与讨论

2.1 DFT计算结果

我们列出了 $n=2\sim 6$ 的铌簇计算结果, 并与其它结果与实验进行了比较. 计算得到的 Nb_2 基态的键长为

2.14 Å, 相对于实验测得的键长2.08 Å偏长, 结合能为2.72 eV, 也略高于2.60 eV的实验值, 同Gronbeck的LSDA结果(2.84 eV)相比更为接近实验值, 这也是我们选择广义梯度近似方法的原因. Nb_3 簇的计算得到线形和正三角形结构, 基态正三角形的平均结合能要高出线形0.96 eV. Gronbeck认为 Nb_3 簇的基态为一锐角的三角形, Wang等人对 Nb_3 簇的零动能光谱证实其具有正三角形结构, 振动频率分别为227和 335cm^{-1} . 我们计算的振动频率分别为185和 355cm^{-1} . 优化 Nb_4 簇可得到四面体、线形、菱形、正方形等结构, 其中四面体结构为基态. Nb_5 簇可得到梯形、三角双锥、带心长方形、四角锥等构型, 以三角双锥能量最低. Nb_6 簇可得到畸变八面体、平面三角网、六边形、三棱柱等构型, 畸变八面体能量最低. 结合以上分析及表1, 我们发现小的铌簇的稳定构型为密堆结构. 将计算 $n=2\sim 6$ 簇的基态结合能对 $N^{-1/3}$ 作图2, 和实验结果相一致.

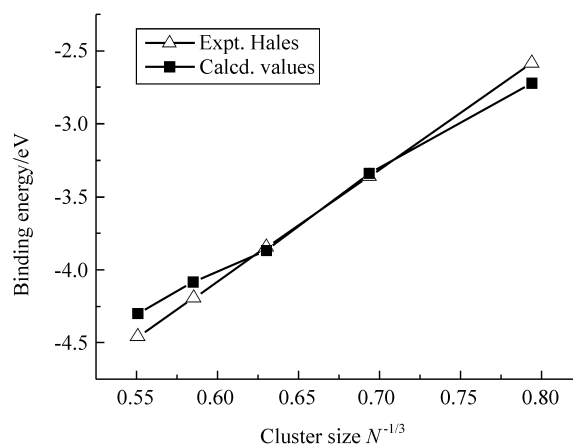


图2 结合能与簇尺寸大小的关系示意图
Figure 2 Relations between binding energies and cluster size

2.2 拟合势能函数

采用萨顿-陈(Sutton-Chen)势^[13]将金属原子的结合能写成下式:

$$E_{coh} = \sum_{ij} U(r_{ij}) - \sum_i c\sqrt{\rho_i} \quad (1)$$

其中 $\rho_i = \sum_j \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^m$, $U(r_{ij}) = \sum_j \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^n$. 参数 σ , c , m , n 由

拟合DFT计算结果得到, 分别为2.608, 2.87, 10, 8.

2.3 全局优化

2.3.1 Nb_{7-20} 团簇能量最低的稳定构型

随机选取初始构型, 计算获得 Nb_7 , Nb_8 , Nb_9 , Nb_{10} 的几何构型如图3所示. Nb_7 的能量最低的稳定构型为五角双锥; Nb_8 的能量最低的稳定构型为一加帽五角双

表 1 中性铌原子簇 Nb_n 的结构、振动频率与能量 ($n=2\sim 6$, 键长为 R , 每原子结合能为 $E_b n^{-1}$)
Table 1 The energy for neutral isomers Nb_n ($n=2\sim 6$, bond length R , binding energies per atom $E_b n^{-1}$)

N	Geometry	$R/\text{\AA}$	Frequency/ cm^{-1}	$E_b n^{-1}/\text{eV}$
2	线形 linear, $D_{\infty h}$	2.14 (2.08) ^a	409 (425) ^a	2.72 (2.60) ^a (2.84 ^b)
3	正三角形 triangle, D_{3h}	2.43 (2.42) ^c	185 (227) ^d , 355 (335) ^d	3.34 (3.32)
	线形 linear, $D_{\infty h}$	2.32	72i, 193, 215	2.48
4	四面体形 tetrahedron, T_d	2.58	132(2), 214(3), 343	3.87 (3.90)
	菱形 rhombus, D_{2h}	2.43	82, 119, 194, 226, 270, 290	13.67
	正方形 square, D_{4h}	2.48	220i, 146i, 102, 207(2), 266	3.29
	长方形 rectangle, D_{2h}	2.38, 2.58	240i, 148i, 79, 170, 278, 292	3.08
	线形 linear, $D_{\infty h}$	2.13, 3.13	26.7(4), 374, 384	2.92
5	三角双锥 tri-bipyramid, D_{3h}	2.56, 2.80	20i(2), 138(2), 172, 202(2)	4.09 (4.20)
	四方锥 quadrapyramid, C_{4v}	2.61, 2.64	164i, 38, 79, 96, 179, 225	3.89
	梯形 trapezium, C_{2v}	2.33, 2.5, 2.8	40, 52, 125, 128, 160, 169, 204	3.73
	带心长方形 planar, C_{2v}	2.29, 2.63	50i, 18, 52, 89, 98, 106, 243	3.43
6	畸变八面体 distort Oct, C_{2v}	2.60, 2.93	51i, 69.4(2), 111.8, 157, 165	4.25 (4.46)
	三棱柱 tripyism, C_{2v}	2.54, 2.79	157i(2), 123i, 146(2), 166(3), 194	3.94
	平行四边形 parallelogram, C_{2h}	2.31, 2.71	13i, 44, 100(2), 128(3), 207, 225	3.86
	平面三角网格 trigon, D_{3h}	2.44, 2.89	29i, 17(2), 58, 94(2), 123(2), 209	3.60
	六元环 ring, D_{2h}	2.33, 2.47	181i(3), 93, 119(2), 153, 177(2)	3.51

^a Experimental values, reference [11]; ^b Gronbeck, reference [8]; ^c Fournier, reference [7]; ^d Wang, reference [12].

锥构型, 其它亚稳态有嵌套四面体结; Nb_9 依然以五角双锥的双加帽结构为其最稳定的构型; Nb_{10} 的能量最低的稳定构型为 Nb_9 的结构上加了个帽, 构成了五角锥加四边形的结构. 它们显示出共同的趋势: 尽可能高的配位数, 符合密堆积要求; 出现典型的五次轴结构, 并可以看出 $n=7$ 到 10 的生长形式. 与 Fournier 和 Gronbeck 的密度函数计算结果相比, 全局优化的模拟结果与 Fournier 是基本一致的, 除了 Fournier 认为 Nb_8 的能量稳定构型为类似六角双锥结构而我们得到了一加帽五角双锥构型. Nb 原子簇个数增加至 13, 19, 20, 对于第一层结构铌 13 个原子簇的计算表明最稳定构型是完美的二十面体结构, 多六个原子的铌 19 的簇, 可发现它也具有同样的生长途径, 在 13 簇的基础上演化, 依然具有五次对称轴, 由双二十面体套接而成. 铌 20 的簇还是具有五次轴的类似情况, 由铌 19 的簇加帽而成.

2.3.2 Nb_7, Nb_{13}, Nb_{20} 团簇的其它亚稳构型

全局优化算法不仅得到基态稳定构型, 还可以得到处于亚稳态的结构. 团簇的这种亚稳态可以给我们关于金属团簇扩散、熔化方面的信息. 图 4, 5 分别是 Nb_7, Nb_{13} 簇的构型能量上相对稳定的比较示意图, 对于 Nb_7 能量最低的五角双锥结构而言, 次稳定的结构是五角双锥的一个顶点跳跃到五边形的另一面, 更不稳定的结构则是五边形结构的破坏. 铌 13 的簇、铌 20 的簇都有相同的性质, 都很容易形成加帽的凸多面体, 从配位数上

看, 团簇的平均配位数并无明显的减少, 但个体原子的配位出现涨落, 很容易失去高对称性的结构. 出现这种团簇结构的异构化, 我们虽然从能量的角度模拟了原子排列的方式, 提供了有用的信息, 但不能完全解释团簇熔化等的热力学和动力学过程.

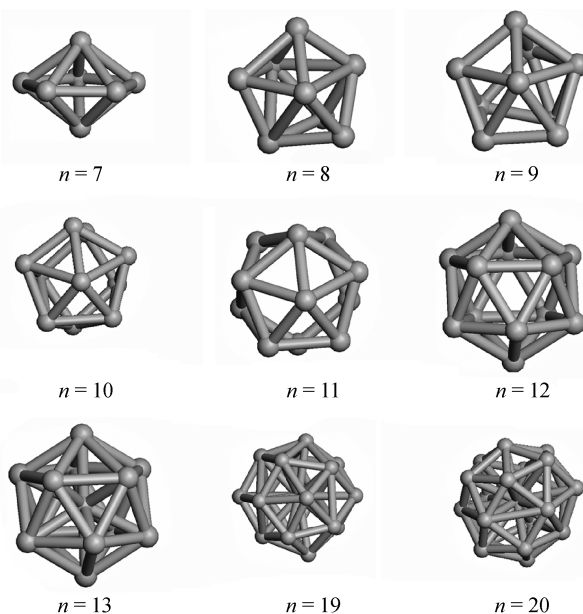


图 3 中性铌原子簇 Nb_n ($n=7, 8, 9, 10, 13, 19, 20$) 的稳定平衡构型

Figure 3 Equilibrium geometry for neutral isomers Nb_n ($n=7, 8, 9, 10, 13, 19, 20$)

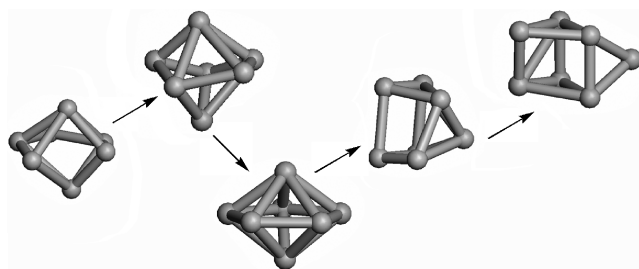


图4 Nb₇簇不同构型能量相对稳定的示意图
Figure 4 The relative stable structure for Nb₇

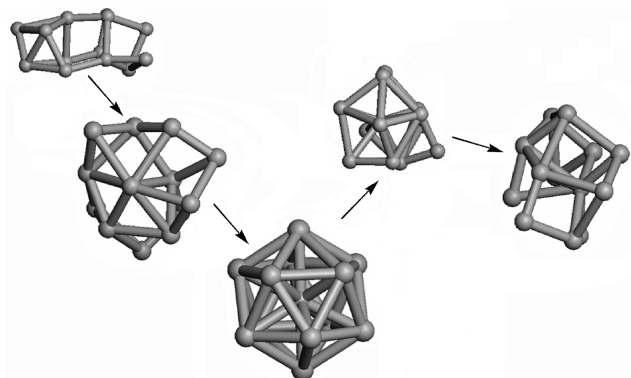


图5 Nb₁₃簇不同构型能量相对稳定的示意图
Figure 5 The relative stable structure for Nb₁₃

3 结论

利用密度泛函计算得到 Nb 的势能函数, 结合全局优化的计算模拟方法, 能够较好地得到铌较大团簇的稳定构型. 模拟结果表明含有五次对称轴的二十

面体以及类似结构是稳定结构, 能够较好描述实验中出现的“幻数”现象. 由于采用了密度泛函计算得到势能函数, 所以可以推广到更大的团簇结构模拟中, 还可以应用到纳米体系的模拟.

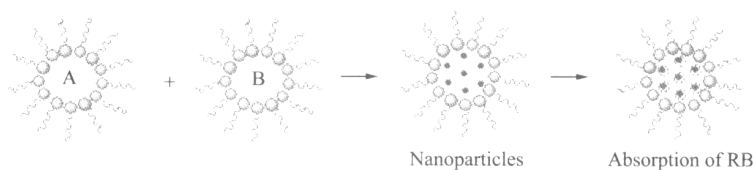
References

- 1 Sauer, J.; Sierka, M. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 1470.
- 2 Nayak, S. K.; Reddy, B.; Jena, P. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 390.
- 3 Kaplan, I. G.; Garzon, I. L.; Novaro, O. *J. Mol. Sci. (Theochem)* **1997**, *398*, 333.
- 4 Lamas, E. J.; Balbuena, P. B. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11682.
- 5 Wales, D. J.; Miller, M. A.; Walsh, T. R. *Nature* **1998**, *394*, 758.
- 6 Sakurai, M.; Watanabe, K.; Suzuki, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 235.
- 7 Fournier, R.; Pang, T.; Chen, C. *Phys. Rev. A* **1998**, *57*, 3683.
- 8 Gronbeck, H.; Rosen, A. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 1549.
- 9 Dmol is a registered software product of Molecular Simulations Inc.
- 10 Warme, P. K.; Momany, F. A.; Tuttle, R. W. *Biochemistry* **1974**, *13*, 768.
- 11 Hales, D. A.; Lian, L.; Armentrout, P. B. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1990**, *102*, 269.
- 12 Wang, H. M.; Craig, R.; Lindsay, D. M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 5355.
- 13 Sutton, A. P.; Chen, J. *Philos. Mag. Lett.* **1990**, *61*, 119.

(A0406148 PAN, B. F.)

Interaction of Rhodamine B with BaMoO₄ Nanoparticles in Different Reverse Micelles

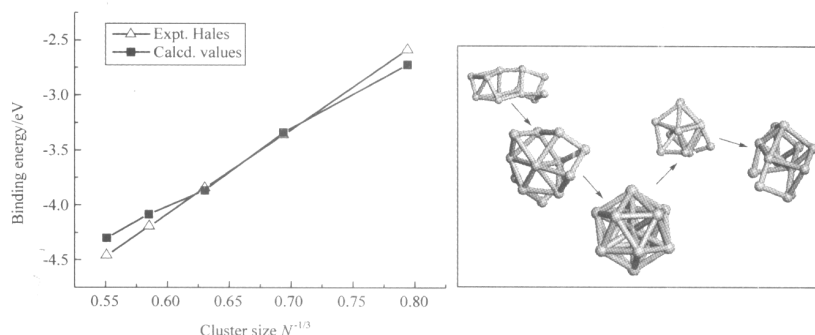
YANG, Li-Kun; CHU, Ying*; LIU, Yang; HAN, Dong-Xue
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(1), 18



The absorption of Rhodamine B on the surface of nanoparticles in reverse micelles will lead to the changes in the characteristic spectra of Rhodamine B.

Niobium Cluster Structural Stability and Energetic: Calculations and Simulations

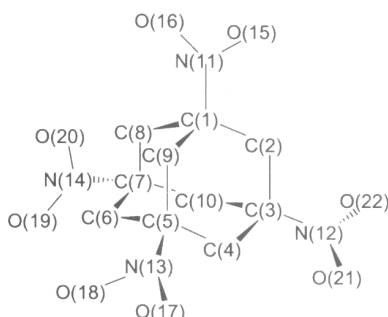
TAN, Kai; LIN, Meng-Hai*; WANG, Nan-Qing; ZHANG, Qian-Er
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(1), 23



The equilibrium geometries and electronic properties of little cluster Nb_n (n=2~6) clusters were studied by DFT method, and a global minimum “basin-hopping” algorithm was used to obtain minimum-energy structures of Nb clusters for n=7~20. The relative stable structures were discussed.

Theoretical Study on the Structure and Properties of 1,3,5,7-Tetranitroadamantane

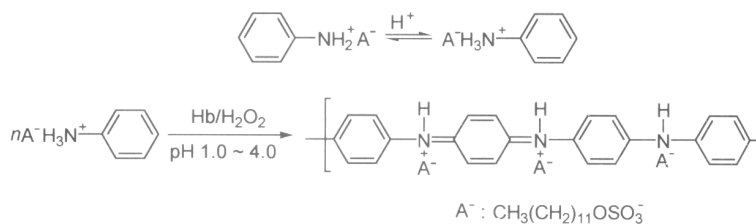
XU, Xiao-Juan; XIAO, He-Ming*; JU, Xue-Hai; GONG, Xue-Dong
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(1), 27



DFT-B3LYP/6-31G* method was used to obtain fully optimized molecular geometry, electronic structure, IR spectra and thermodynamic properties of 1,3,5,7-tetranitroadamantane. Pyrolysis mechanism was investigated using unrestricted Hartree-Fock model of semi-empirical MO method, finding that the rupture of C—NO₂ bond is preferential. Also, detonation velocity and pressure were evaluated by means of Kamlet-Jacobs equation.

Synthesis of a Conducting Polyaniline by Hemoglobin as Biocatalyst

HU, Xing; ZHANG, Yu-Ying; LI, Cheng-Hai; LIU, Hui-Hong; ZOU, Guo-Lin*
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(1), 33



Firstly, a micellar solution was prepared by dissolving SDS in buffer with the concentration over its CMC. These micelles might serve as templates to orient and organize the aniline molecules when a certain amount of aniline was added into the solution. The loading of aniline onto the micelles is a process that is driven by both the hydrophobic and electrostatic forces, then to form the positively charged aniline salt with SDS at low pH (1.0~4.0). Secondly, Hb catalyzed the positively charged aniline salt to form the positively charged radical in the presence of H₂O₂. Finally, the positively charged free radicals then underwent coupling to produce the dimer, and successive oxidation and coupling reactions eventually resulted in the formation of conducting polyaniline.