

X 掺杂团簇 B_{n+1} ($n=1\sim 11$; $X=\text{Be}, \text{Mn}$) 的 密度泛函理论研究

王必利¹, 陈 宣², 宋 蕊¹, 秦 猛¹

(1. 陆军工程大学基础部, 南京 211101; 2 南京信息工程大学, 南京 211101)

摘 要: 本文利用密度泛函理论对 B_nX ($n=1\sim 11$; $X=\text{B}, \text{Be}, \text{Mn}$) 基态结构、稳定性、电子构型与磁性开展了系统研究. 结果表明: 团簇 B_nX ($n=5\sim 11$; $X=\text{Be}, \text{Mn}$) 中的 X 原子均位于高配位, $B_n\text{Be}$ 的基态构型为多重度为 1 或 2 的低重态; 团簇 B_nX 的平均结合能均随尺寸的增大而逐渐增大, n 取值相同时, B_{n+1} 团簇的平均结合能最高. HOMO-LOMO 能隙结果表明, 掺杂铍原子、锰原子有利于提高纯硼团簇的化学活性; 团簇 $B_n\text{Be}$ 中的 Be 原子是电荷的受体, 团簇 $B_n\text{Mn}$ 中 Mn 原子轨道电子表现出显著的 spd 杂化; 团簇 B_nX ($X=\text{B}, \text{Be}$) 中的开壳层结构磁矩主要由 2p 轨道贡献. 团簇 $B_n\text{Mn}$ 均为开壳层结构, 总磁矩主要由 Mn3d 轨道贡献. 随着团簇 $B_n\text{Mn}$ 尺寸的增大, Mn 原子的配位数增大, B-Mn 平均键长增大, Mn3d 轨道磁矩减小而导致团簇的总磁矩减小.

关键词: 密度泛函理论; 硼团簇; 稳定性; 磁矩

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2022.044004

Density functional theory study on X-doped B_{n+1} clusters ($n=1\sim 11$; $X=\text{Be}, \text{Mn}$)

WANG Bi-Li¹, CHEN Xuan², SONG Rui¹, QIN Meng¹

(1. Department of Basic, Institute of PLA Army Engineering University, Nanjing 211101, China;
(2. Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 211101, China)

Abstract: The ground state structures, stabilities, electronic configurations and magnetic properties of B_nX clusters ($n=1\sim 11$; $X=\text{B}, \text{Be}, \text{Mn}$) have been systematically investigated by density functional theory. The results show that the X atoms are all located with high coordination number in B_nX clusters ($n=5\sim 11$; $X=\text{Be}, \text{Mn}$). The lowest energy structures of $B_n\text{Be}$ are low spin multiplicity states with multiplicities of 1 or 2. The average binding energies of B_nX clusters are increasing with increased size. When n is the same, the cluster B_{n+1} has the highest average binding energy. The energy gaps of B_nX clusters indicate that the stability of B_{n+1} is increased by X-doping ($X=\text{Be}, \text{Mn}$). The Be atom is the acceptor of charges in $B_n\text{Be}$ clusters. The orbital electrons of Mn atoms in $B_n\text{Mn}$ clusters exhibit significant spd hybridization. The magnetic moments of B_nX clusters ($X=\text{B}, \text{Be}$) with open-shell structures are mainly contributed by 2p orbitals. The electronic structures of $B_n\text{Mn}$ clusters are all Open shell, and the magnetic moment are mainly contributed by Mn3d orbitals. The coordination number of Mn atoms

收稿日期: 2022-02-19
基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20171397); 陆军工程大学基础学科科研基金重点项目(KYJBQZL2201)
作者简介: 王必利(1980—), 讲师, 硕士, 主要研究方向为团簇理论. E-mail: wbl1980@qq.com
通讯作者: 陈宣. E-mail: siyuchenfly@163.com

and the average bond lengths of B-Mn increased with size increasing. Accordingly the magnetic moment of B_n Mn clusters decreased by the reduction of Mn3d orbital magnetic moment.

Keywords: Density functional theory; Boron cluster; Stability; Magnetic moment

1 引言

硼团簇因其独特的物理特性、良好的化学稳定性而受到广泛的关注,研究表明不同大小的硼团簇具有平面、准平面、管状、笼型或其它三维结构^[1-5]. 硼团簇中掺入杂质原子将显著改变团簇的物理、化学性质^[6-15]. 因而,掺杂硼团簇的研究成为现代团簇科学的前沿热点. 刘火雁等^[6]研究了 CoB_n ($n \leq 19$) 的团簇结构、电子性质和磁性. 结果表明,Co 的掺杂增强了硼团簇的化学活性,团簇最低能量结构的总磁矩主要来自 Co 的 3d 轨道贡献. 李世雄等人^[10]研究了掺 Be 硼团簇 $BeB^{0/-1}_n$ ($n = 10 \sim 15$) 的基态结构和性质. 结果表明,阴离子比相应中性团簇的稳定性强. 阮文等人^[11]研究了 B_nY ($n = 1 \sim 11$) 团簇的结构和电子性质. 结果表明,随着尺寸的增大,团簇的最低能量结构从平面逐步演变为立体结构,基态 B_3Y , B_5Y , B_7Y 具有较好的稳定性. 雷雪玲等人^[12]研究了 B_nNi ($n \leq 5$) 小团簇的结构和磁性. 结果表明,Ni 掺入 B 团簇后增大了其结合能,Ni 原子磁矩和团簇总磁矩随团簇尺寸增大而呈现振荡趋势. Saha 等^[14]研究了金属 M 掺杂团簇 MB_{12}^{-1} ($M = Co, Rh$). 结果表明,团簇 MB_{12}^{-1} 掺杂后其化学活性得到了增强.

当前,掺杂硼团簇的研究多为单一掺杂,或多种元素原子掺杂同尺寸硼团簇. 而不同原子掺杂不同尺寸的硼团簇研究少有报道. 为了研究金属原子 Be 与过渡金属原子 Mn 替代掺杂硼团簇后,团簇性质随尺寸的生长变化,课题组对 $B_{n+1}X$ ($n = 1 \sim 11$; $X = B, Be, Mn$) 的基态结构、稳定性、电子构型与磁性开展了系统研究,希望能为新型材料的设计提供理论上的参考.

2 计算方法

本文全部计算工作使用 Dmol3^[17,18] 程序包进行,所有计算均设定为自旋非限制,并且没有设置任何对称性限制;在广义梯度近似(GGA)中,交换关联势采用 PerdewWang(1991)NLDA function (PW91)方法,价电荷设定为 0;采用了精度较高的双数值轨道基组+轨道极化函数(DNP)进行了结构优化,结构优化的收敛标准为:能量阈值

2×10^{-5} Hartree ($1 \text{ Hartree} = 27.21 \text{ eV}$), 力场 $0.004 \text{ Hartree}/\text{\AA}$, 最大位移 $0.005 \text{ \AA}$. 结构优化过程中,我们对自旋和对称性均不作限制. 为了得到纯硼团簇的最低能量结构,对不同尺寸的团簇,我们考虑了若干的可能初始结构. 对于电子数为奇数的体系,每一种可能结构都进行了自旋多重态为 2、4、6、8 情况下的优化;对于电子数为偶数的体系,每一种可能结构都进行了自旋多重态为 1、3、5、7 情况下的优化. 为了得到掺杂硼团簇的最低能量结构,考虑了 X ($X = Be, Mn$) 替代团簇 B_n ($n = 2 \sim 12$) 基态和亚稳定构型中不同位置的单个硼原子. 所有基态构型均为能量最低且无虚频.

为比较 GGA 近似与 LDA 近似对团簇的实用性,我们分别采用这两种泛函计算了 B_2 的键长、振动频率和结合能并与实验结果相比较. 结果表明,GGA 的 PW91 泛函计算得到的键长为 $1.590 \text{ \AA}$ 、振动频率为 1065 cm^{-1} 、结合能为 1.659 eV ,与实验值 $1.59 \text{ \AA}$ 、 1051.3 cm^{-1} 、 1.54 eV ^[19] 最为接近;LDA 的 PWC 泛函计算的键长为 $1.624 \text{ \AA}$ 、振动频率为 1031.5 cm^{-1} 、结合能为 1.74 eV 与实验值最为接近. 比较发现 GGA-PW91 方法与实验值符合最好,说明本文所选用的计算方法是较合适的.

3 结果与分析

3.1 基态结构

表 1 给出了团簇 B_nX ($n = 1 \sim 11$; $X = B, Be, Mn$) 的基态结构,表中方括号内的第 1 项为对应团簇基态构型的自旋多重度,第 2 项为对称性结果. 表 2 给出了 B-X 键的平均键长与 B-X 模式的最高振动频率.

B_2 、BBe、BMn 的键长分别为 1.564 、 1.747 和 $1.767 \text{ \AA}$, 掺杂 Be、Mn 原子后团簇键长均变长,键长变长相互作用减小,这与 B_2 结合能最大为 1.660 eV 以及 BBe 结合能最小为 0.663 eV 相一致.

B_2X ($X = B, Be, Mn$) 的基态结构均为三角形结构, B_3 键长为 $1.604 \text{ \AA}$. B_2Be 中 B-Be 平均键长为 $1.821 \text{ \AA}$, B-B 键长 $1.587 \text{ \AA}$, 小于 B_3 中 B-B 平均键长. 这表明 Be 替代掺杂 B_3 团簇后, B-B 之间相互作用加强了,与表 2 中的 B-B 模式振动频率相吻合. B_2Mn 中 B-B 键长 $1.609 \text{ \AA}$, B-Mn 平均键长为

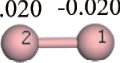
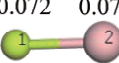
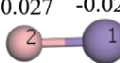
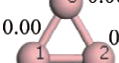
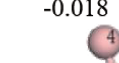
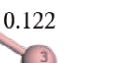
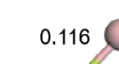
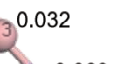
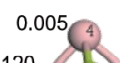
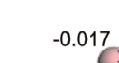
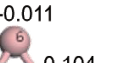
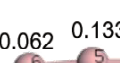
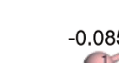
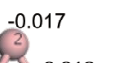
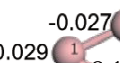
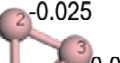
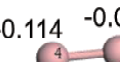
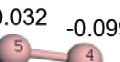
1.902 Å, 大于 $B_2\text{Be}$ 中 B-Be 平均键长. 这表明 B-Mn 相互作用弱于 B-Be 相互作用, 与频率分析相符.

B_4 为菱形结构, B-B 平均键长为 1.644 Å. 团簇 B_3X ($X=\text{Be}, \text{Mn}$) 都是 X 替代 B_4 中配位数为 2

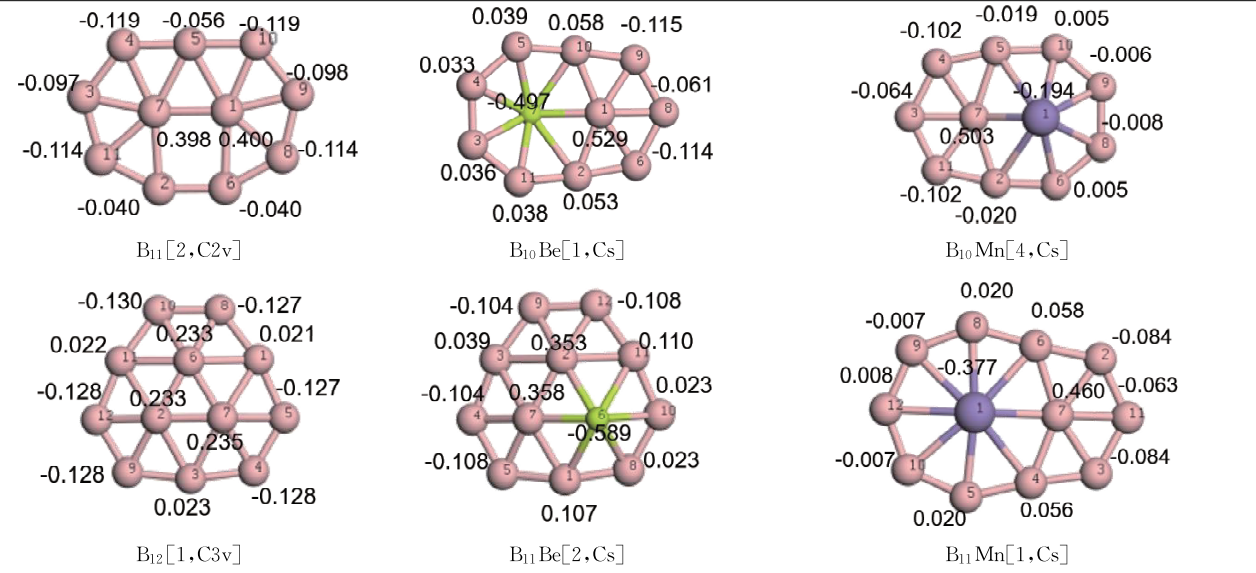
的硼原子而生成的四边形结构. $B_3\text{Be}$ 中 B-B 平均键长与 B-Be 平均键长分别为 1.588 和 1.774 Å. $B_3\text{Mn}$ 中 B-B 平均键长与 B-Mn 平均键长分别为 1.606 和 1.938 Å.

表 1 团簇 B_nX ($n=1\sim 11$; $X=\text{B}, \text{Be}, \text{Mn}$) 的最低能量结构(大球表示 Mn, 小球表示 Be, 其余表示 B), 球附近的数值为原子的密立根电荷, 方括号中的第 1 项为自旋多重度, 第 2 项为团簇对称性

Tab. 1 The lowest energy structures for clusters B_nX ($n=1\sim 11$; $X=\text{B}, \text{Be}, \text{Mn}$) (big balls represent Mn, small balls represent Be, the others represent B), the value near the ball is the Mulliken charge carried by the atom, the spin multiplicities (the first entry) and the spatial symmetries (the second entry) of clusters are given in square brackets

 $B_2[1, \text{Dinfh}]$	 $B\text{Be}[4, \text{Cinfv}]$	 $B\text{Mn}[5, \text{Cinfv}]$	 $B_3[2, \text{D3h}]$	 $B_2\text{Be}[1, \text{C2v}]$
 $B_2\text{Mn}[4, \text{C2v}]$	 $B_4[1, \text{D2h}]$	 $B_3\text{Be}[2, \text{C2v}]$	 $B_3\text{Mn}[1, \text{C2v}]$	
 $B_5[2, \text{C2v}]$	 $B_4\text{Be}[1, \text{Cs}]$	 $B_4\text{Mn}[4, \text{Cs}]$	 $B_5[1, \text{C5v}]$	
 $B_5\text{Be}[2, \text{Cs}]$	 $B_5\text{Mn}[1, \text{Cs}]$	 $B_7[2, \text{C2v}]$	 $B_5\text{Be}[1, \text{C6v}]$	
 $B_6\text{Mn}[4, \text{Cs}]$	 $B_8[1, \text{D7h}]$	 $B_7\text{Be}[2, \text{C6v}]$	 $B_7\text{Mn}[1, \text{C2v}]$	
 $B_9[2, \text{D7h}]$	 $B_8\text{Be}[1, \text{C7v}]$	 $B_9\text{Mn}[6, \text{C7v}]$		
 $B_{10}[1, \text{C2h}]$	 $B_9\text{Be}[2, \text{Cs}]$	 $B_9\text{Mn}[1, \text{D9h}]$		

(续表 1)



B_5 为蝶型结构,可看作在团簇 B_4 的桥位接单个硼原子生成, $B-B$ 平均键长为 $1.649\text{ \AA}$. 团簇 $B_4X(X=Be, Mn)$ 都是 X 替代 B_5 中配位数为 2 的硼原子生成的五边形结构. B_4Be 中 $B-B$ 平均键长与 $B-Be$ 平均键长分别为 1.728 和 $1.758\text{ \AA}$. B_4Mn 中 $B-B$ 平均键长与 $B-Mn$ 平均键长分别为 1.644 和 $1.846\text{ \AA}$.

B_6 为五角带帽结构. B_5Be 是 Be 替代 B_6 中配位数为 5 的帽位硼原子生成的畸变五角带帽结构. B_5Mn 的基态结构是在 B_5 的桥位接 Mn 原子生成. 团簇 B_5Be 中的 $B-B$ 平均键长最短为 $1.601\text{ \AA}$, B_5Mn 中的 $B-B$ 平均键长最长为 $1.667\text{ \AA}$. 这说明 Be 替代掺杂 B_6 后 $B-B$ 相互作用加强, Mn 替代掺杂 B_6 后 $B-B$ 相互作用减弱. $B-Be$ 平均键长为 $1.939\text{ \AA}$, 大于 $B-Mn$ 的平均键长 $1.925\text{ \AA}$. 这说明 B_5Be 中 $B-Be$ 相互作用弱于 B_5Mn 中 $B-Mn$ 相互作用.

B_7 与 B_6Be 都是六角带帽结构,对称点群分别为 C_{2v} 和 C_{6v} . B_6Be 由 Be 替代 B_7 帽位原子生成. B_6Mn 是在 B_5Mn 的 B_3 与 B_4 桥位接一个 B 原子生成. B_6Be 中的 $B-B$ 平均键长最短为 $1.577\text{ \AA}$, B_7 中的 $B-B$ 平均键长最长为 $1.685\text{ \AA}$. $B-Be$ 平均键长为 $1.925\text{ \AA}$, 小于 $B-Mn$ 的平均键长 $2.081\text{ \AA}$.

B_8 为对称为 D_{7h} 的正七边行结构. $B_7X(X=Be, Mn)$ 均为六角双帽结构. X 位于配位数为 6 的帽位. 键长结构表明 X 替代掺杂 B_8 后,团簇中 $B-B$ 相互作用加强了. $B-Be$ 平均键长为 $1.974\text{ \AA}$, 小于 $B-Mn$ 的平均键长 $2.133\text{ \AA}$. 这与 B_6X 的结果一致.

B_9 为对称为 D_{7h} 的七角双锥结构. B_8X 均为对称群为 C_{7v} 的七角双帽结构结构. X 位于配位数为 7 的帽位. B_9 中的 $B-B$ 平均键长最短为 $1.664\text{ \AA}$. 这说明 X 掺杂 B_9 后 $B-B$ 相互作用减弱.

B_{10} 为准面状结构. 团簇平均键长为 $1.681\text{ \AA}$. B_9Be 为 Be 替代 B_{10} 中 B_6 生成对称群为 C_s 的准面状结构. $B-B$ 平均键长为 $1.641\text{ \AA}$. B_9Mn 为对称群为 D_{9h} 的九边形结构. Mn 原子处于配位数为 9 的团簇中心位置. $B-B$ 平均键长为 $1.542\text{ \AA}$. $B-B$ 键长结果说明, Mn 原子相较于 Be 原子掺杂 B_{10} , 更能提高 $B-B$ 相互作用.

B_{11} 为对称群是 C_{2v} 的面状结构. $B_{10}X$ 均为对称群为 C_s 的准面状结构. X 均位于配位数为 7 的高配位. $B_{10}Be$ 中 $B-B$ 平均键长最短, 为 $1.651\text{ \AA}$; $B_{10}Mn$ 中 $B-B$ 平均键长最长, 为 $1.684\text{ \AA}$. 这说明 Be 掺杂 B_{11} 增强了 $B-B$ 相互作用, Mn 原子掺杂则减弱了 $B-B$ 相互作用.

B_{12} 为对称群是 C_{3v} 的准面状结构. $B-B$ 平均键长为 $1.564\text{ \AA}$. $B_{11}Be$ 为 Be 替代 B_{12} 中 B_7 生成, 对称群为 C_s 的准面状结构. Be 原子配位数为 6. $B-B$ 平均键长为 $1.676\text{ \AA}$. $B_{11}Mn$ 为对称群是 C_s 的准面状结构, 可以看成由 $B_{10}Mn$ 中 B_9 与 B_{10} 断键与 B_{12} 成键生成. Mn 位于原子配位数为 8 的高配位.

上述计算结果表明:除 B_6 和 B_9 为体结构外,纯硼团簇 $B_{n+1}(n=1\sim11)$ 均为面状或准面状结构. $B_nBe(n=1\sim11)$ 的稳定结构均由 Be 原子掺杂团簇 B_{n+1} 得到. 而 $B_nMn(n=1\sim6, 10, 11)$ 的稳定结构则可看成是由 $B_{n-1}Mn(n=1\sim6, 10)$ 生成. 团簇 B_n

X ($n=5\sim 11$; $X=\text{Be}, \text{Mn}$) 中的 X 原子均位于高配位. B_{n+1} 与 $B_n\text{Be}$ 的基态构型为多重度为 1 或 2 的自旋低重态. n 取奇数时, 团簇 $B_n\text{Mn}$ ($n=2\sim 11$) 基态的多重度为 1. 这表明团簇 $B_n\text{Mn}$ ($n=2\sim 11$) 基态构型的自旋多重度随团簇尺寸的变化而具有奇偶震荡性.

3.2 稳定性分析

为了研究硼团簇替代单掺杂铍原子或锰原子对团簇相对稳定性的影响, 课题组计算了 B_nX ($n=$

$1\sim 11$; $X=\text{B}, \text{Be}, \text{Mn}$) 基态结构的 B-X ($X=\text{B}, \text{Be}, \text{Mn}$) 平均键长、 B-X 模式的最高振动频率、平均结合能 E_b 、HOMO-LUMO 能隙 E_{gap} 、离解能 E_d 和二阶差分能 E_{D2} , 具体计算结果见表 2 和表 3. E_b 、 E_d 、 E_{D2} 定义式为:

$$E_b[B_nX]=[nE(\text{B})+E(X)]/(n+1) \tag{1}$$

$$E_{\text{D2}}[B_nX]=E(\text{B}_{n+1}X)+E(\text{B}_{n-1}X)-2E(\text{B}_nX) \tag{2}$$

$$E_d[B_nX]=E(\text{B}_{n-1}X)+E(\text{B})-E(\text{B}_nX) \tag{3}$$

表 2 B_{n+1} 和 B_nX ($X=\text{Be}, \text{Mn}$) 中 B-B 模式的最高振动频率和 B-B 平均键长, 以及 B_nX ($X=\text{Be}, \text{Mn}$) 中 B-X 模式的最高振动频率和 B-X 平均键长

Tab. 2 Calculated highest vibration frequencies of B-B mode and average bond lengths of $r_{\text{B-B}}$ for B_{n+1} and B_nX ($X=\text{Be}, \text{Mn}$), and highest vibration frequencies of B-X mode and average bond lengths of $r_{\text{B-X}}$ for B_{n+1} and B_nX ($X=\text{Be}, \text{Mn}$)

n	B_{n+1}		$B_n\text{Be}$				$B_n\text{Mn}$			
	$f_{\text{B-B}}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{r}_{\text{B-B}}/\text{\AA}$	$f_{\text{B-B}}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{r}_{\text{B-B}}/\text{\AA}$	$f_{\text{B-Be}}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{r}_{\text{B-Be}}/\text{\AA}$	$f_{\text{B-B}}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{r}_{\text{B-B}}/\text{\AA}$	$f_{\text{B-Mn}}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{r}_{\text{B-BMn}}/\text{\AA}$
1	1080	1.564	—	—	956	1.747	—	—	618	1.767
2	1196	1.604	1021	1.587	792	1.821	1011	1.609	537	1.902
3	1267	1.644	1201	1.588	963	1.774	1113	1.606	489	1.938
4	1296	1.649	1314	1.728	1059	1.758	999	1.644	553	1.846
5	1117	1.658	1188	1.601	942	1.939	1235	1.667	385	1.925
6	1229	1.685	1322	1.577	1003	1.925	1255	1.657	386	2.081
7	1362	1.824	1189	1.664	989	1.974	1176	1.668	375	2.133
8	1507	1.664	1443	1.710	985	2.136	1393	1.699	270	2.461
9	1828	1.681	1380	1.641	828	1.947	1533	1.542	310	2.256
10	1510	1.673	1480	1.651	905	1.945	1379	1.684	432	2.133
11	1322	1.564	1307	1.676	860	1.894	1445	1.636	406	2.137

表 3 团簇 B_nX ($n=1\sim 11$; $X=\text{B}, \text{Be}, \text{Mn}$) 基态结构的结合能 E_b 、能隙 E_{gap} 、离解能 E_d 和二阶差分能 E_{D2}

Tab. 3 Binding energies, energy gap, dissociation energy, and second-order difference of energy of clusters B_nX ($n=1\sim 11$; $X=\text{B}, \text{Be}, \text{Mn}$)

n	B_{n+1}				$B_n\text{Be}$				$B_n\text{Mn}$			
	E_b/eV	E_{gap}/eV	E_d/eV	E_{D2}/eV	E_b/eV	E_{gap}/eV	E_d/eV	E_{D2}/eV	E_b/eV	E_{gap}/eV	E_d/eV	E_{D2}/eV
1	1.660	1.352	3.319	-2.81	0.663	0.299	1.326	-4.05	1.609	1.032	2.539	-2.48
2	3.149	1.325	6.129	0.53	2.234	0.361	5.375	-0.20	1.606	1.288	5.016	-0.68
3	3.762	2.345	5.598	0.22	3.069	0.889	5.574	-0.14	1.644	1.777	5.698	0.88
4	4.084	1.501	5.376	0.40	3.598	1.779	5.717	1.12	1.667	0.519	4.821	-0.62
5	4.234	2.097	4.980	-1.37	3.764	1.095	4.595	-1.57	1.657	0.929	5.444	0.09
6	4.535	0.956	6.346	-0.08	4.108	1.180	6.169	-0.77	1.668	0.255	5.351	-1.56
7	4.772	0.862	6.427	1.44	4.462	0.007	6.943	0.60	1.699	0.476	6.906	1.06
8	4.795	1.925	4.982	-1.49	4.671	2.012	6.345	1.78	1.542	0.978	5.843	0.77
9	4.963	1.713	6.468	0.92	4.661	0.922	4.563	-1.54	1.684	0.998	5.071	-0.59
10	5.016	0.596	5.552	-0.65	4.792	1.448	6.102	0.72	1.636	0.53	5.664	0.01
11	5.115	2.242	6.205	—	4.841	0.493	5.378	—	1.609	0.323	5.654	—

图 1 给出了 $B_nX(n=1\sim11; X=B, Be, Mn)$ 中 B-X 平均键长随尺寸变化的规律. 从图 1 我们可以看出, B-X 平均键长随着团簇尺寸变化规律相同. 这与团簇结构变化规律一致. 键长变化反映出结构变化, 键长变化越大, 结构改变越显著. 这与表 1 给出的结构变化相吻合. $X(X=Be, Mn)$ 原子位于高配位时, B-X 平均键长较大, 体结构团簇的 B-X 平均键长也较大. 例如, 团簇 $B_nX(n=8; X=B, Be)$ 中, B-X 平均键长局域最大. 面结构或准面结构团簇中的 B-X 平均键长较短. 例如, 团簇 B12 的平均键长最短, 表明纯硼团簇中 B12 的 B-B 相互作用最强. 这与刘立仁等^[3]采用 B3LYP 方法得出 B12 为幻数团簇结论吻合. 原子数目相同时, B_{n+1} 中 B-B 平均键长最短, B_nMn 中 B-Mn 平均键长最长. 这表明掺杂原子与 B 原子的相互作用弱于纯硼团簇中 B-B 相互作用. 我们从图 1 中得到的一个有趣结果是: 含有 8 个 B 原子的团簇其 B-X 平均键长最大.

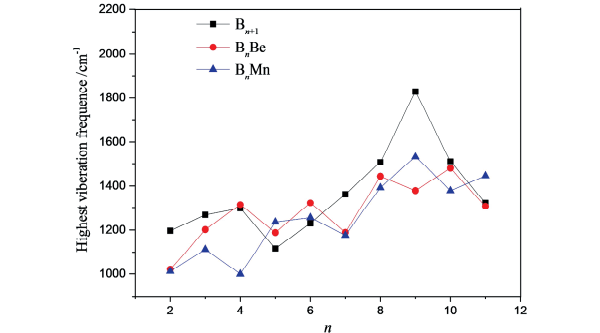


图 1 团簇 $B_nX(n=1\sim11; X=B, Be, Mn)$ 基态结构的最高振动频率
Fig. 1 Highest vibration frequency of clusters $B_nX(n=1\sim11; X=B, Be, Mn)$ with lowest energy structure

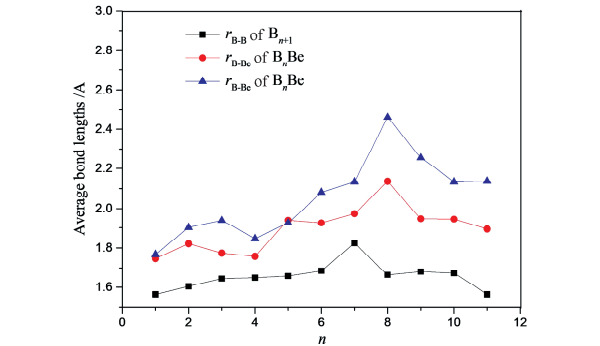


图 2 团簇 $B_nX(n=1\sim11; X=B, Be, Mn)$ 基态结构中 B-X 的平均键长
Fig. 2 Average bond lengths of B-X in clusters $B_nX(n=1\sim11; X=B, Be, Mn)$ with lowest energy structure

团簇研究中, 常常用振动频率来描述成键原

子间的相互作用强弱. 振动频率越高, 相互作用越强^[20]. 图 2 比较发现, 随着尺寸的增大, 团簇 $B_nX(n=1\sim11; X=B, Be, Mn)$ 的最高振动频率增加. 这说明随着团簇的生长其稳定性加强; 原子数目相同时, 团簇 B_{n+1} 最高振动频率总体上较高.

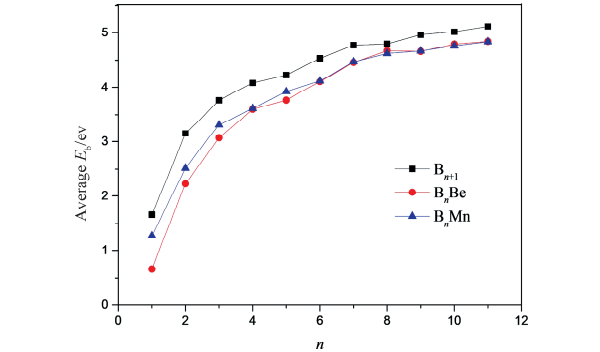


图 3 团簇 $B_nX(X=B, Be, Mn, n=1\sim11)$ 基态构型的平均结合能
Fig. 3 Average binding energies of B_nX clusters ($X=B, Be, Mn, n=1\sim11$) with lowest energy structure

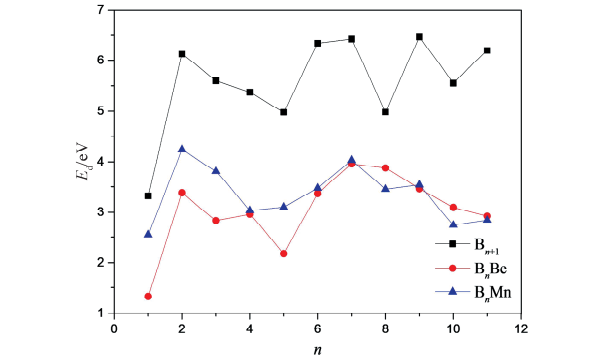


图 4 团簇 $B_nX(n=1\sim11; X=B, Be, Mn)$ 基态构型的离解能
Fig. 4 Dissociation energies of clusters $B_nX(n=1\sim11; X=B, Be, Mn)$ with lowest energy structure

从图 3 我们可以看出, 随着团簇尺寸的增大, $B_nX(n=1\sim11; X=B, Be, Mn)$ 的平均结合能逐渐增大. 这表明其稳定性随尺寸的增大而增大. 这与最高振动频率结果分析一致. 此外, 从图 3 可见, 平均结合能增幅逐步减小. 原因在于, 随着团簇尺寸的增大, 原子的配位数增加, 原子之间的差异逐渐缩小, 从而使得构成团簇的原子间的相互作用趋于稳定. 原子数目相同时, B_{n+1} 团簇的平均结合能最高. 这与键长、频率分析一致, 说明纯硼团簇单掺杂铍原子、锰原子均降低了团簇原子间相互作用, 不利于团簇的稳定. 从图 3 我们还可以看出团簇 $B_nX(n=8; X=B, Be, Mn)$ 的平均结合能相差最小. 这与图 2 最高振动频率结果完全一致.

离解能可以很好地反映团簇的稳定性. 图 4

给出了 B_nX ($n=1\sim 11$; $X=B, Be, Mn$) 的离解能 E_d 随团簇尺寸的演化规律. 由式(3)可知, 若离解能结果大于零, 表明团簇解离出一个硼原子需吸收热量, 反之则放出热量. 从图 4 我们可以看出: B_nX 的离解能均为正, 表明团簇生长过程都是放热反应; 原子数目相同时, 团簇 B_{n+1} 的离解能最大. 这说明纯硼团簇掺杂铍原子或锰原子后易失去 B 原子. 这与平均结合能结果一致.

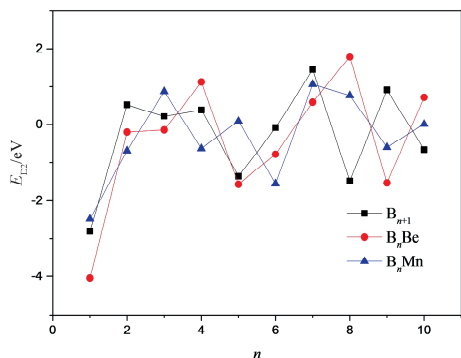


图 5 团簇 B_nX ($n=1\sim 11$; $X=B, Be, Mn$) 基态结构的二阶差分能
Fig. 5 Second-order difference energies of clusters B_nX ($n=1\sim 11$; $X=B, Be, Mn$) with lowest energy structure

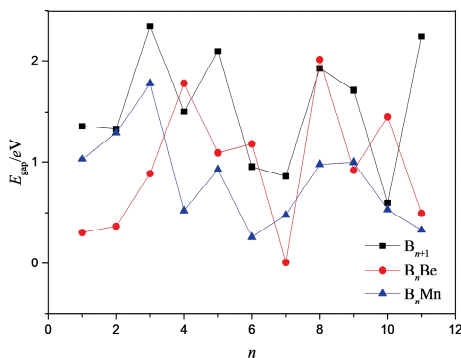


图 6 团簇 B_nX ($n=1\sim 11$; $X=B, Be, Mn$) 基态结构的能隙
Fig. 6 Energy gaps of clusters B_nX ($n=1\sim 11$; $X=B, Be, Mn$) with lowest energy structure

二阶差分能反应了团簇的相对稳定性高低. 从图 5 我们可以看出: 面状构型团簇 B_{n+1} ($n=2, 4, 7, 9$) 较相邻的团簇稳定性高, B_nBe ($n=2, 4, 8, 10$) 的稳定性高于邻近团簇, B_nMn ($n=3, 5, 7, 10$) 较相邻的团簇稳定性高. 结果表明团簇尺寸较小时, B_{n+1} 与 B_nBe 的相对稳定性变化规律一致; 尺寸较大时, B_nBe 与 B_nMn 相对稳定性结果一致, 这可能是随着团簇尺寸的增长, 原子的配位数也在增加, 原子之间的差异逐渐缩小导致. 总体表明纯硼团簇掺杂后的相对稳定性变化与掺杂原子和团簇

尺寸都有关.

能隙反映了团簇的化学活性, 是考察物质导电性的参数. 能隙越大, 团簇化学活性越低; 能隙越小, 团簇化学活性越高. 图 6 给出了 B_nX ($n=1\sim 11$; $X=B, Be, Mn$) 的能隙随团簇尺寸的演化规律, 从图 6 我们可以看出: 总体上, 原子数目相同时 B_{n+1} 的能隙高于掺杂团簇. 这说明掺杂铍原子或锰原子有利于提高纯硼团簇的化学活性. B_{12} 的能隙局域最大, 这与平均结合能结果一致. $n < 10$ 时, B_nX ($X=B, Mn$) 的能隙变化规律一致. 这可能与 B 原子以及 Mn 原子最外层电子为半满排布有关.

HOMO 与 LUMO 轨道是决定一个体系能否发生化学反应的关键. 因此, 我们十分有必要对团簇的前线轨道进行研究. 图 7 给出了部分团簇的 HOMO 与 LUMO 轨道图. 从图 7 我们可以看出, 团簇 B_{10} 的 HOMO 轨道为明显的 π 轨道. 团簇 B_9Be 的 HOMO 轨道阴影面积相较 B_{10} 的 HOMO 轨道阴影面积更大. 这说明掺杂 Be 原子后, HOMO 轨道成键电子的活动区域增大, 即团簇 B_9Be 的 HOMO 轨道给出电子的能力也更强. 团簇 B_9Be 的化学活性较团簇 B_{10} 的化学活性强. 团簇 $B_{10}Be$ 的 HOMO 轨道为明显的 π 轨道. 纯硼团簇 B_{11} 的 HOMO 轨道电子的离域性明显, 表明团簇 B_{11} 掺杂 Be 原子后, HOMO 轨道给出电子的能力减弱, Be 原子掺杂团簇 B_{11} , 有利于提升团簇的化学稳定性. 对于团簇 B_nMn ($n=9\sim 11$) 的 HOMO 与 LUMO 则主要由 Mn 原子的花瓣状的 3d 轨道以及 B 原子的 2s, 2p 组成. 图 6 的能隙结果表明, spd 杂化使得 Mn 原子掺杂团簇 B_{n+1} ($n=9\sim 11$) 得到的体系能隙变小.

3.3 电子性质与磁性分析

表 4 给出了团簇 B_nX ($n=1\sim 11$; $X=B, Be, Mn$) 中 B 2s, 2p、Be 2s, 2p, 3d、Mn 3d, 4s, 4p 轨道的密立根电荷分布, 自由 B 原子的外层电子排布为 $2s^22p^1$, 自由 Be 原子的外层电子排布为 $2s^2$, 自由 Mn 原子的外层电子排布为 $3d^54s^2$. 从表 4 我们可以看出: 纯硼团簇 B_{n+1} 中 B 原子的 2s 轨道失去电荷为 $0.612e\sim 0.821e$, 2p 轨道得到电荷为 $0.619e\sim 0.764e$. 这说明 B 原子的 2s 电子主要转移到 2p 轨道, 少量转移到 3d 轨道, 表现出显著的 2s2p 杂化和微弱的 2s3d 杂化. 团簇 B_2 中 B 原子的 2s 与 2p 轨道之间电荷转移最少, 则原子间 2s2p 杂化最弱, B 原子之间相互作用最弱. 这与纯硼团

簇中 B₂ 的平均结合能、解离能最小相一致。

团簇 B_nBe 中 B 原子的 2s 轨道失去电荷为 0.702e~0.897e, 2p 轨道得到电荷为 0.624e~0.809e, Be 原子的 2s 轨道失去电荷为 0.892e~1.344e, 2p 轨道得到电荷为 0.902e~1.508e, 3d

轨道得到电荷 0.026e~0.186e. 这说明 B 原子的 2s 电子除了主要转移到 2p 轨道, 少部分还转移到 Be 原子的 2p 轨道与 3d 轨道. 这与表 1 的团簇 B_nBe 中 Be 原子均得到电子的情况吻合. 而电荷从 B 转移到 Be, 形成成键轨道有助于团簇的稳定.

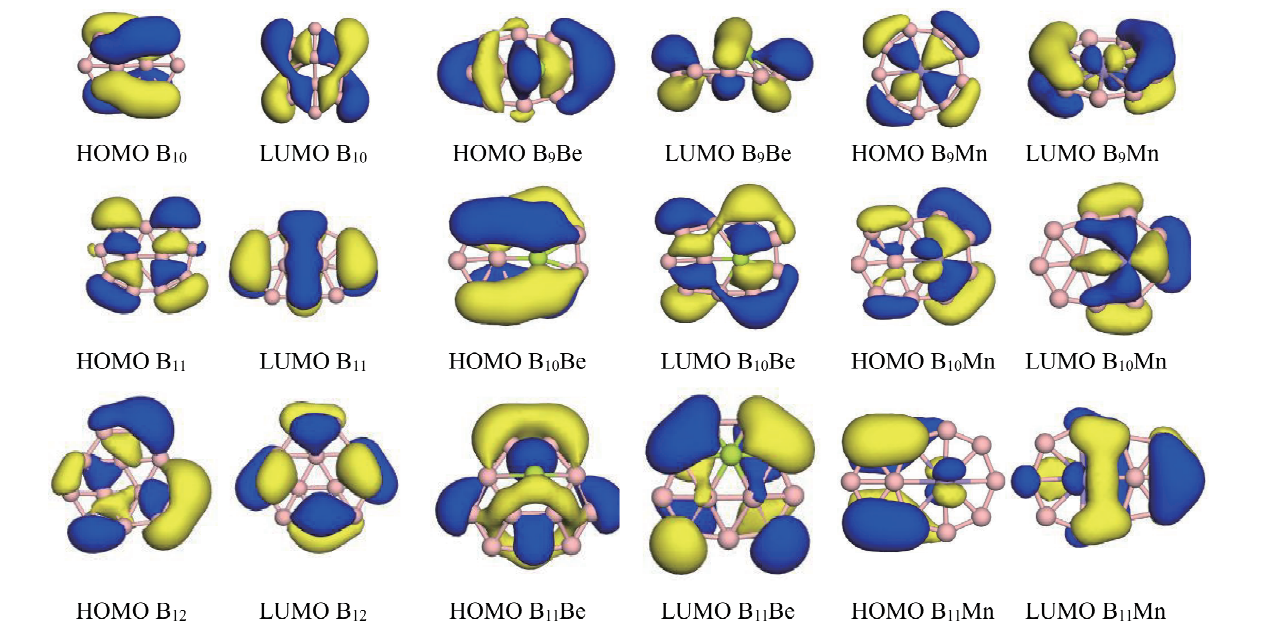


图 7 团簇 B_nX (n=9~11; X=B, Be, Mn) 基态构型的 HOMO 与 LUMO 图
Fig. 7 HOMO and LUMO of clusters B_nX (n=9~11; X=B, Be, Mn) with lowest energy structure

表 4 团簇 B_nX (n=1~11; X=B, Be, Mn) 中的 B 2s, 2p, Be 2s, 2p, 3d 和 Mn 3d, 4s, 4p 轨道的有效电荷(e)分布
Tab. 4 Calculated charges (e) of 2s, 2p of B, and 2s, 2p, 3d orbitals of Be and 3d, 4s, 4p orbitals of Mn in B_nX clusters (n=1~11; X=B, Be, Mn))

n	B _{n+1}				B _n Be			B _n Mn				
	B2s	B2p	B2s	B2p	Be2s	Be2p	Be3d	B2s	B2p	Mn4s	Mn4p	Mn3d
1	1.388	1.619	1.298	1.628	1.108	0.937	0.026	1.421	1.457	1.075	0.2	5.829
2	1.264	1.699	1.282	1.624	1.176	0.902	0.065	1.379	1.566	1.102	0.293	5.645
3	1.197	1.764	1.165	1.731	1.107	1.023	0.069	1.195	1.769	0.993	0.284	5.703
4	1.248	1.711	1.209	1.697	1.029	1.146	0.064	1.182	1.773	1.043	0.232	5.722
5	1.179	1.763	1.149	1.758	0.805	1.313	0.139	1.173	1.772	0.992	0.214	5.835
6	1.191	1.754	1.129	1.772	0.784	1.441	0.155	1.166	1.792	0.945	0.3	5.712
7	1.296	1.695	1.103	1.809	0.656	1.389	0.148	1.119	1.833	0.576	0.437	5.872
8	1.226	1.709	1.184	1.743	0.665	1.319	0.145	1.176	1.805	0.528	0.59	5.567
9	1.221	1.719	1.186	1.724	0.846	1.356	0.176	1.214	1.727	0.796	0.688	5.747
10	1.254	1.692	1.194	1.713	0.827	1.482	0.186	1.18	1.755	0.802	0.602	5.783
11	1.239	1.698	1.174	1.721	0.901	1.508	0.179	1.196	1.726	0.874	0.685	5.814

团簇 B_nBe (n=2~4) 均为平面结构, Be 原子配位数都是 2, B₄Be 中 Be 原子得电荷量最大为 0.234e, B₂Be 中 Be 原子得电荷量最少为 0.141e. 由表 2 振动频率与键长结果可知, B₄Be 中 B-Be 模式振动频率最大, 为 1059 cm⁻¹; B₂Be 中 B-Be

模式振动频率最小, 为 792cm⁻¹. 团簇 B_nBe (n=6, 7) 对称性都是 C_{6v}, Be 原子配位数都是 6. B₆Be 中 Be 原子得电荷量较大, 为 0.379e; B₇Be 中 Be 原子得电荷量相对较少, 为 0.127e. B₆Be 中 B-Be 模式振动频率较大, 为 1033 cm⁻¹; B₇Be 中 B-Be

模式振动频率较小,为 792 cm^{-1} . 团簇 B_nBe ($n=9, 11$) 对称性都是 Cs, Be 原子配位数都是 6. $B_{11}Be$ 中 Be 原子得电荷量较大,为 $0.589e$; B_9Be 中 Be 原子得电荷量相对较少,为 $0.377e$. $B_{11}Be$ 中 B-Be 模式振动频率较大,为 860 cm^{-1} ; B_9Be 中 B-Be 模式振动频率较小,为 828 cm^{-1} . 一般而言,原子间振动频率越高说明相互作用越强. 以上结果表明:团簇构型相同、Be 原子配位数相同时,Be 得到的电荷量越大,B-Be 模式的相互作用就越大.

团簇 B_nMn 中 B 原子的 2s 轨道失去电荷为 $0.579e\sim0.881e$, 2p 轨道得到电荷为 $0.457e\sim0.883e$. 我们通过比较发现,团簇 B_nMn 中 B 原子 2s2p 轨道杂化弱于团簇 B_nBe 中 B 原子 2s2p 轨道杂化. 这表明 B_nMn 中 B-B 相互作用弱于 B_nBe 中 B-B 相互作用,与图 2 团簇 B_nMn 中 B-B 模式最高振动频率总体小于 B_nBe 中 B-B 模式最高振动频率的情况相吻合. Mn 原子的 4s 轨道失去电荷为 $0.898e\sim1.472e$, 4p 轨道得到电荷为 $0.2e\sim$

$0.688e$, 3d 轨道得到电荷 $0.567e\sim0.872e$. 团簇 B_nMn 中 Mn 原子轨道电子表现出显著的 4s4p3d 杂化.

表 5 给出了团簇 B_nX ($n=1\sim11$; $X=B, Be, Mn$) 总磁矩, B 2s, 2p, Be 2s, 2p 和 Mn 3d, 4s, 4p 轨道磁矩. 从表 5 我们可以看出, 开壳层结构团簇 B_nX ($X=B, Be$) 的磁矩主要由 2p 轨道贡献. 纯硼团簇 B_{n+1} ($n=3, 5, 9, 11$) 为闭壳层结构. 这是由于自由 B 原子的外层电子排布为 $2s^22p^1$, n 取奇数时,体系的电子数为偶数,每一个自旋向上 α 电子都有一个自旋向下的 β 电子与之配对,因此空间任意位置处 α 电子与 β 电子密度相同. 对于同为偶数电子体系的团簇 B_{n+1} ($n=1, 7$), 由于自旋极化, α 电子与 β 电子轨道不完全重叠,导致总磁矩不为零. 团簇 B_nBe ($n=4, 6, 8, 10$) 为闭壳层结构. 这是由于自由 Be 原子的外层电子排布为 $2s^2$, n 取偶数时,体系的电子数为偶数. 团簇 B_2Be 总磁矩不为零,也是由电子自旋极化导致的.

表 5 团簇 B_nX ($n=1\sim11$; $X=B, Be, Mn$) 的总磁矩 (μ_B), 以及 B 2s, 2p, Be 2s, 2p 和 Mn 3d, 4s, 4p 的轨道磁矩 (μ_B)
Tab. 5 Calculated orbitals magnetic moment (μ_B) of B 2s, 2p, Be 2s, 2p and Mn 3d, 4s, 4p, and total magnetic moment (μ_B) of B_nX clusters ($n=1\sim11$; $X=B, Be, Mn$)

n	B_{n+1}			B_nBe					B_nMn			
	B2s	B2p	total	B2s	B2p	Be2s	Be2p	total	Mn4s	Mn4p	Mn3d	total
1	0.33	1.371	2	0.291	1.534	0.512	0.656	3	0.693	-0.019	3.486	4
2	0.482	0.53	1	0.306	1.022	0.106	0.133	1.578	0.291	0.037	3.392	2.999
3	0	0	0	0.041	0.681	-0.033	0.294	1	0.292	0.035	3.668	3.995
4	0.389	0.613	1	0	0	0	0	0	0.198	-0.005	3.621	2.998
5	0	0	0	0.183	0.616	0.006	0.182	1	0.202	-0.013	3.237	2.082
6	0.142	0.838	1	0	0	0	0	0	0.283	0.063	3.584	3.002
7	0.116	1.666	1.829	0.237	0.685	0.007	0.060	1	0.035	0.053	2.360	2.06
8	0.393	0.609	1	0	0	0	0	0	0.116	0.217	4.200	4.997
9	0	0	0	0.02	0.703	0.22	0.056	1	-0.132	-0.083	-2.187	-1.548
10	0.182	0.799	1	0	0	0	0	0	0.101	0.109	2.661	3.002
11	0	0	0	0.223	0.668	0.006	0.084	1	0.143	0.109	2.165	2.447

团簇 B_nMn ($n=1\sim11$) 均为开壳层结构. 很明显, 团簇总磁矩主要由 Mn3d 轨道磁矩贡献. 总体上 3d 轨道磁矩越大, 团簇磁矩越大. 团簇 B_nMn ($n=7, 9\sim11$) 的 Mn3d 轨道磁矩相对较小, 这是因为对应团簇中 Mn 原子均处于高配位, 而过渡金属原子配位数越高, 团簇的局域 d 电子态越宽, 越不易发生自旋劈裂, 从而形成较多自旋平行的 d 电子态^[7]. 团簇 B_8Mn 中 Mn 原子虽也处在高配位, 但其 3d 轨道磁矩却最大, 为 $4.20\mu_B$. 这是因为过渡金属元素的磁性除了受原子配位数影响, 还受平均

键长影响. 平均键长越长, 原子间波函数重叠越少, 越能保持自由原子的磁矩. 自由 Mn 原子的 3d 轨道磁矩为 $4.899\mu_B$. 由表 2 可见, 团簇 B_8Mn 中的 B-Mn 平均键长最长, 为 $2.461\text{ \AA}$, 而团簇 $B_{11}Mn$ 中 Mn3d 轨道磁矩最小为 $2.447\mu_B$. 这是由于 $B_{11}Mn$ 中 Mn 原子的配位数最高 (为 8), 且 B-Mn 平均键长局域较短 (为 $2.137\text{ \AA}$). 团簇 B_nMn ($n=2\sim6$) 的 Mn3d 轨道磁矩相对较大且大小接近, 这是由于团簇中 Mn 原子的配位数相同 (均为 2), 且 B-Mn 平均键长接近. 总体上随着团簇 B_nMn 尺寸

的增大, Mn 原子的配位数增大. B-Mn 平均键长增大, Mn3d 轨道磁矩减小而导致团簇的总磁矩减小.

Jahn-Teller 定理表明开壳层结构的团簇为了降低能量、消除简并度, 存在形变和提高稳定性的可能^[21]. 这与之前的能隙结果相吻合. 对比表 5 与图 6, 我们发现原子数目相同时, 电子构型为闭壳层的团簇其能隙相对较大, 且化学活性最低.

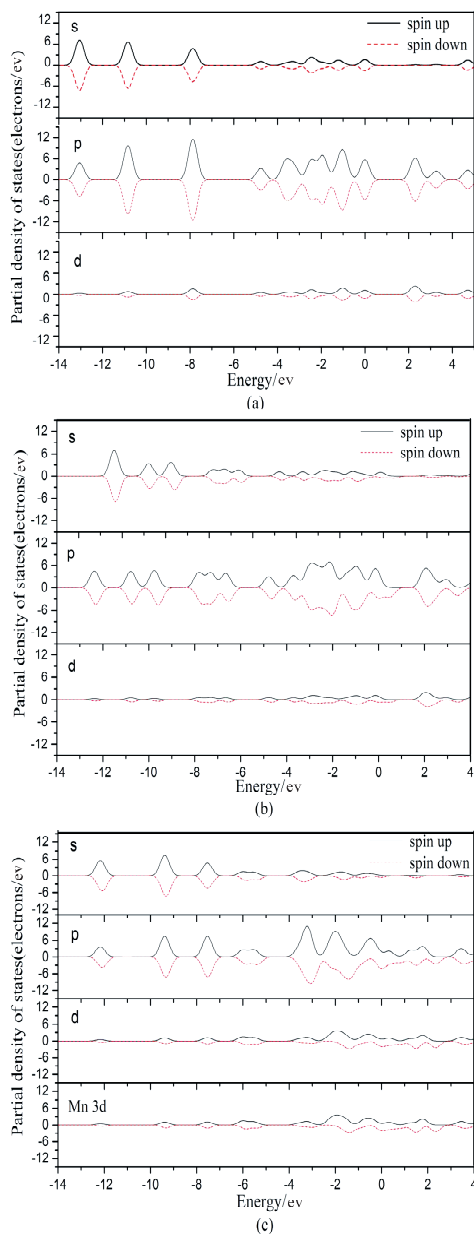


图 8 团簇的电子分波态密度: (a) B_{12} ; (b) $B_{11}Be$; (c) $B_{11}Mn$

Fig. 8 Partial density of states: (a) B_{12} ; (b) $B_{11}Be$; (c) $B_{11}Mn$

为了直观地表明不同掺杂对团簇磁性的影响, 图 8 给出了一些团簇(B_{12} 、 $B_{11}Be$ 、 $B_{11}Mn$)的自旋分

波态密度(Partial density of states, PDOS). 图 8 中的实线与虚线分别代表自旋向上的 α 电子与自旋向下的 β 电子在不同能量范围内的分布. 团簇磁性是由未配对的电子(即净剩的 α 电子或净剩的 β 电子)提供的. 实线、虚线两条态密度曲线对能量的积分之和即是该轨道的成单电子数. 其中自旋向上电子的态密度曲线对能量的积分为正值, 而自旋向下电子的态密度曲线对能量的积分为负值. 态密度曲线的对称性越好, 自旋向上和自旋向下的电子对能量的积分值就越趋向于大小相等、符号相反, 则该轨道上的成单电子数越少. 如图 8a 所示, 团簇 B_{12} 在 s、p、d 轨道的自旋态密度分布关于横轴对称, 表明 s、p、d 轨道的自旋磁矩为零, 因此团簇 B_{12} 的磁矩为零. 如图 8b 所示, 单个 Be 原子替代掺杂团簇 B_{12} 中的 6 配位硼原子后, s、p、d 轨道的自旋态密度分布关于横轴不完全对称, 产生了自旋轨道极化. 很明显 p 轨道的单电子最多, 即 p 轨道磁矩对总磁矩贡献最大. 如图 8c 所示, 团簇 $B_{11}Mn$ 的 d 轨道的电子自旋态密度分布相较于其他 3 个轨道, 其对称性最差. 我们通过比较, 发现团簇的 d 轨道电子由 Mn 原子 3d 轨道贡献, 即团簇 $B_{11}Mn$ 的总磁矩由 Mn 原子 3d 轨道贡献, d 轨道的电子自旋态密度分布没有明显的最高峰, 而是由多个小峰组成. 这表明团簇 $B_{11}Mn$ 中 Mn 原子 3d 轨道的电子退局域化明显, 这也是 $B_{11}Mn$ 的总磁矩相对较小的原因.

4 总 结

为了比较金属原子 Be 与过渡金属原子 Mn 替代掺杂硼团簇后, 团簇的性质随尺寸的生长变化, 本文对 $B_{n+1}X$ ($n=1\sim 11$; $X=B, Be, Mn$) 的基态结构、稳定性、电子构型与磁性开展了系统研究. 结论如下:

(1) B_nBe 的稳定结构均由 Be 原子掺杂团簇 B_{n+1} 得到, 而 B_nMn ($n=1\sim 6, 10, 11$) 则可看成是由 $B_{n-1}Mn$ ($n=1\sim 6, 10$) 生成. 团簇 B_nX ($n=5\sim 11$; $X=Be, Mn$) 中的 X 原子均位于高配位. B_nBe 的基态构型为多重度为 1 或 2 的自旋低重态, 而团簇 B_nMn 基态构型的自旋多重度随团簇尺寸的变化具有奇偶震荡性. 键长分析结果表明, 含有 8 个 B 原子的团簇其 B-X 平均键长最大.

(2) 平均结合能结果表明, 随着团簇尺寸的增大, B_nX ($n=1\sim 11$; $X=B, Be, Mn$) 的平均结合能都逐渐增大, 但增幅逐渐减小. 原子数目相同时,

B_{n+1} 团簇的平均结合能最高. 离解能结果表明, 纯硼团簇掺杂铍原子、锰原子后易失去 B 原子. 二阶差分能结果表明, 纯硼团簇掺杂后的相对稳定性变化与掺杂原子和团簇尺寸都有关. 能隙结果表明, 掺杂铍原子、锰原子有利于提高纯硼团簇的化学活性, B_{12} 为幻数团簇.

(3) Mulliken 电荷分析表明, 团簇 $B_n\text{Be}$ 中的 Be 原子是电荷的受体, 团簇 $B_n\text{Mn}$ 中 Mn 原子轨道电子表现出显著的 $4s4p3d$ 杂化. 磁性分析表明, 开壳层结构团簇 B_nX ($X=\text{B}, \text{Be}$) 的磁矩主要由 $2p$ 轨道贡献. 团簇 $B_n\text{Mn}$ 均为开壳层结构, 总磁矩主要由 $\text{Mn}3d$ 轨道磁矩贡献. 随着团簇 $B_n\text{Mn}$ 尺寸的增大, Mn 原子的配位数增大, B-Mn 平均键长增大, $\text{Mn}3d$ 轨道磁矩减小而导致团簇的总磁矩减小.

参考文献:

[1] 阮文, 谢晶, 余晓光, 等. B_{10} 和 NaB_{10} 团簇的几何结构和电子性质[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2012, 49: 1285.

[2] Atisx M, Özdoan C, Güvenc Z B. Structure and energetic of B_n ($n=2\sim 12$) clusters: electronic structure calculations [J]. Int J Quantum Chem, 2007, 107: 729.

[3] 刘立仁, 雷雪玲, 陈杭, 等. B_n ($n=2\sim 15$) 团簇的几何结构和电子性质[J]. 物理学报, 2009, 58: 5355.

[4] Casillas R, Baruah T, Zope R R. Geometry and electronic structure of neutral and charged B_{21} clusters [J]. Chem Phys Lett, 2013, 557: 15.

[5] Chen Q, Wei G F, Tian W J, et al. Quasi-planar aromatic B_{36} and B_{36}^- clusters: all-boron analogues of corone [J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16: 18282.

[6] 刘火雁, 雷雪玲, 刘志锋, 等. CoB_n ($n\leq 19$) 团簇结构、电子性质和磁性的密度泛函理论研究[J]. 原子与分子物理学报, 2012, 29: 56.

[7] 王清林, 葛桂贤, 赵文杰, 等. 密度泛函理论对 Co-B_n ($n=1\sim 12$) 团簇结构和性质的研究[J]. 物理学报, 2007, 56: 3219.

[8] Kawai R, Weare J H. Instability of the B_{12} icosahed-

dral cluster: rearrangement to a lower energy structure [J]. Chem Phys, 1991, 95: 1151.

[9] 刘立仁, 雷雪玲, 陈杭, 等. $B_{n-1}\text{Li}$ ($n=2\sim 13$) 掺杂团簇的几何结构和电子性质[J]. 原子与分子物理学报, 2009, 26: 474.

[10] Li S X, Chen D L, Zhang Z P, et al. Ground state structures and properties of Be atom doped boron clusters $\text{BeB}^{0/-1}_n$ ($n=10\sim 15$) [J]. Acta Phys Sin, 2020, 69: 193101.

[11] Ruan W, Yu X G, Xie A D, et al. Structural and electronic properties of the B_nY ($n=1\sim 11$) clusters [J]. Acta Phys Sin, 2014, 63: 243101.

[12] Lei X L, Wang Q L, Yan Y L, et al. Structures and magnetism of small $B_n\text{Ni}$ ($n\leq 5$) clusters [J]. Acta Phys Sin, 2007, 56: 4484.

[13] Lei X L, Zhu H J, Wang X M, et al. Study on structures and properties of Zr_nB ($n=1\sim 13$) clusters using DFT [J]. Acta Phys: Chim Sin, 2008, 24: 1655.

[14] Saha R, Kar S, Pan S, et al. A spinning umbrella: carbon monoxide and dinitrogen bound MB_{12}^{-1} clusters ($M=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) [J]. Phys Chem A, 2017, 121: 2971.

[15] 岳瑞英, 杨广丽, 朱小蕾. 平面 $B_n\text{CP}$ ($n=1\sim 6$) 团簇的结构和稳定性的理论研究[J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2016, 39: 126.

[16] 赵严峰, 田凯. MgB_n ($n=1\sim 17$) 团簇的密度泛函理论研究[J]. 原子与分子物理学报, 2009, 26: 461.

[17] Delly B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. J Chem Phys, 1990, 92: 508.

[18] Delly B. From molecules to solids with the DMol³ approach [J]. J Chem Phys, 2000, 113: 7756.

[19] Lide C D R. Handbook of Chemistry and Physics [M]. Boca Raton: CRC Press, 2003.

[20] 王必利, 宋蕊, 全亮. 团簇 Au_{n+1}^{-1} 、 $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$ ($n=1\sim 10$) 吸附 CO 的密度泛函理论研究[J]. 原子与分子物理学报, 2021, 38: 83.

[21] 王必利, 陈宣, 全亮, 等. Au_{n+1}^{-1} 、 $\text{Au}_n\text{Cr}^{-1}$ ($n=1\sim 10$) 团簇结构、稳定性与电子构型研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2021, 58: 014005.

引用本文格式:

中 文: 王必利, 陈宣, 宋蕊, 等. X 掺杂团簇 B_{n+1} ($n=1\sim 11$; $X=\text{Be}, \text{Mn}$) 的密度泛函理论研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2022, 59: 044004.

英 文: Wang B L, Chen X, Song R, et al. Density functional theory study on X -doped B_{n+1} clusters ($n=1\sim 11$; $X=\text{Be}, \text{Mn}$) [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2022, 59: 044004.