

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.05.017

# V 掺杂 ZnSe 团簇稳定性和磁性质

谢建明, 陈红霞, 刘卫卫

(盐城师范学院新能源与电子工程学院, 盐城 224000)

**摘要:** 采用第一性原理方法系统研究了 V 原子掺杂 ZnSe 团簇的稳定性和磁性质. 考虑了替代掺杂, 外掺杂和内掺杂. 研究表明, 不管是单掺杂还是双掺杂, 外掺杂团簇都是最稳定结构. V 原子间的磁性耦合是短程相互作用. 最重要的是, 单掺杂团簇的总磁矩和掺杂位置有关, 在可调磁矩的磁性材料领域有潜在应用价值.

**关键词:** 团簇; 掺杂; 稳定性; 磁性质

**中图分类号:** O469

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0490-6756(2018)05-1013-06

## Stability and magnetic properties of V-doped ZnSe clusters

XIE Jian-Ming, CHEN Hong-Xia, LIU Wei-Wei

(College of New Energy and Electronic Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng 224000, China)

**Abstract:** The stabilities and magnetic properties of ZnSe clusters doped with one and two V atoms have been studied in term of a first-principles method. Substitutional, exohedral, and endohedral doping modes are considered. The exohedral isomers are found to be most favorable for both monodoped and bi-doped clusters. Most importantly, the total magnetic moments of monodoped clusters are related to dopping pisotion, which have potential utility in new material with tunable magnetic properties.

**Keywords:** Cluster; Doping; Stability; Magnetic property

## 1 引言

ZnSe 属于面心立方闪锌矿结构, 室温下直接带隙宽度为 2.67 eV<sup>[1]</sup>. 在发光二极管、光探测器、蓝光发射激光器、生物标记、传感器、太阳能电池、光催化、环保等许多领域有着重要的用途<sup>[2]</sup>. 对 ZnSe 的研究主要集中在体材料方面, 关于团簇的研究工作相对较少. Matxain 等人研究了 (ZnSe)<sub>n</sub> (n=1~9) 团簇的结构和稳定性, 发现当 n<6 时, 二维平面结构相对稳定; 当 n≥6 时, 三维空心笼状结构更稳定<sup>[3]</sup>. 由于掺杂可以使基体材料产生特定的磁、电、光等性能, 因而得到了广泛的应用<sup>[4-10]</sup>. 对其他 II-VI 族团簇的研究表明, 具有 T<sub>h</sub>

对称性的空心笼状团簇是最稳定的幻数团簇, 可以作为基体来研究掺杂对团簇结构和性能的影响<sup>[11-13]</sup>. 课题组前期已经研究了纯 (ZnSe)<sub>12</sub> 团簇的结构和性质. 它的最高占据态(HOMO)-最低未占据态(LUMO)能隙是 3.16 eV, 显示了它的半导体特性; 自旋极化计算表明纯 (ZnSe)<sub>12</sub> 团簇没有磁性<sup>[14]</sup>.

课题组研究了 V 原子掺杂 (ZnS)<sub>12</sub> 和 (ZnO)<sub>12</sub> 结构和磁性质, 发现 V 原子间的磁性耦合是短程相互作用<sup>[15,16]</sup>. 据我们所知, 目前还没有 V 掺杂 ZnSe 团簇磁性质的相关研究工作, 为此, 本文采用第一性原理方法系统的研究了 V 原子单掺杂和双掺杂 (ZnSe)<sub>12</sub> 团簇的稳定性及磁性质, 为 ZnSe

收稿日期: 2017-05-12

基金项目: 国家自然科学基金 (11247235, 11404279, 11547263, 61504118); 江苏省青蓝工程 (QLP)

作者简介: 谢建明, 男, 实验师, 主要从事稀磁半导体材料的研究. E-mail: dtxiejianming@sina.com

掺杂团簇的实际应用提供理论基础.

## 2 计算方法

计算采用了自旋极化的第一性原理密度泛函理论<sup>[17,18]</sup>. 选择了全电子和 DND 基矢. 交换关联势选择了 GGA/PBE<sup>[19]</sup>. Mulliken 布局分析被用来分析原子磁矩<sup>[20]</sup>. 自洽场计算时, 总能量的收敛标准为  $10^{-6}$  Ha, 力的收敛标准  $0.002 \text{ Ha}/\text{\AA}$ , 位置移动收敛标准为  $0.005 \text{ \AA}$ .

交换关联势和电子基矢的准确性在前面关于 ZnS、ZnO 和 ZnTe 团簇及 ZnS 纳米线掺杂磁性质研究工作中已经得到检验<sup>[6,14-16]</sup>. 因此, 相信本文的计算方案对描述 V 原子掺杂 ZnSe 团簇是可信的.

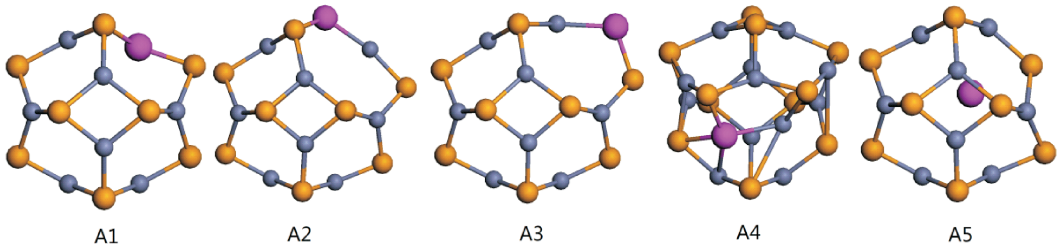


图 1 单掺杂团簇结构图. 大球代表 V 原子, 中等球代表 Se 原子, 小球代表 Zn 原子

Fig. 1 The optimized structures of monodoped  $(\text{ZnSe})_{12}$  clusters. Big ball, V atom; middle ball, Se atom; small ball, Zn atom

3.1.2 能量稳定性 为了比较三种不同种类掺杂团簇的相对稳定性, 引入了形成能的概念. 定义为:  $E_f = E_n/n - E_{\text{Zn}} - E_{\text{Se}}$ , 其中,  $E_n$  是团簇总能量,  $n$  是 Zn、Se 原子数量.  $E_{\text{Zn}}$  和  $E_{\text{Se}}$  是孤立 Zn、Se

共考虑了三种掺杂方式. 首先是替代掺杂, 即用 V 原子替代团簇中的 Zn 原子. 其次是外掺杂, 即在团簇表面掺杂 V 原子. 最后是内掺杂, 即在团簇内部掺杂 V 原子.

## 3 结果和讨论

### 3.1 单掺杂团簇

3.1.1 几何结构 图 1 画出了优化后的结构图. A1 是替代掺杂团簇, A2、A3、A4 是外掺杂团簇. A5 是内掺杂团簇. 由于掺杂进 V 原子, 纯团簇的某些键发生了断裂, 各原子间重新成键. 由于 V 原子和 Zn 原子的半径差异很小, 所以 A1 团簇和纯团簇结构很类似. 这与 V 掺杂  $(\text{ZnO})_{12}$  和  $(\text{ZnS})_{12}$  团簇的研究工作结果类似<sup>[15,16]</sup>.

原子能量. 在结构优化的基础上, 我们计算了掺杂团簇的形成能和 HOMO-LUMO 能隙. 所有结果列在表 1 中.

表 1 单掺杂团簇的形成能  $E_f$  (eV/atom), HOMO-LUMO 能隙 Gap (eV), 分裂能  $\Delta E_1$ 、 $\Delta E_2$  (eV), 团簇的总磁矩  $\mu_{\text{tot}}$  ( $\mu_B$ ), V 原子磁矩  $\mu$  ( $\mu_B$ ) 以及相邻 Zn 原子和 Se 原子的磁矩  $\mu_1$ 、 $\mu_2$  ( $\mu_B$ )

Tab. 1 The formation energies ( $E_f$ , in eV/atom), HOMO-LUMO gaps (Gap, in eV), and fragmentation energies ( $\Delta E_1$  and  $\Delta E_2$ , in eV) of various monodoped  $(\text{ZnSe})_{12}$  clusters. The total magnetic moment ( $\mu_{\text{tot}}$ , in  $\mu_B$ ), magnetic moments ( $\mu$ , in  $\mu_B$ ) of V atom and the bonding Zn, Se atoms ( $\mu_1$  and  $\mu_2$ , in  $\mu_B$ ) in these clusters are also shown

$E_f$	Gap	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$				$\mu_{\text{tot}}$	
						4s	4p	3d	total		
A1	-2.597	0.88	2.79	0.00	/	-0.20	0.182	0.086	2.811	3.08	3
A2	-2.593	1.40	2.68	-0.11	-0.09	-0.12	0.137	0.062	2.982	3.18	3
A3	-2.550	0.61	1.65	-1.15	-0.15	-0.09	0.164	0.031	3.047	3.24	3
A4	-2.605	1.05	2.98	0.19	0.02	-0.02	0.102	0.091	2.814	3.01	3
A5	-2.566	0.68	2.03	-0.76	0.29	0.33	0.524	0.119	3.739	4.38	5

首先研究了团簇的能隙, 由于掺杂进了 V 原子, 团簇的能隙显著减小了. 其中 A3 团簇的能隙最小, 只有  $0.61 \text{ eV}$ . 接着比较了团簇的稳定性. A2 到 A5 团簇具有相同的化学组分, A4 的形成能最低, 表明 A4 最稳定, 即外掺杂比内掺杂团簇

更稳定. 为了比较不同化学组分团簇的稳定性, 引入了分裂能的概念. 对于一个分裂过程  $A \rightarrow B + C$ , 分裂能定义为 B 和 C 的总能量减去 A 的总能量. 我们使用两种不同方法计算了掺杂团簇的分裂能. 一种是“V 掺杂团簇  $\rightarrow$   $(\text{ZnSe})_{12}$  团簇 + 一

个孤立的 V 原子”, 用于比较掺杂对团簇稳定性的影响, 用  $\Delta E_1$  表示. 对于替代掺杂, V 掺杂团簇总能量定义为 A1 和一个 Zn 原子能量之和. 所有的掺杂团簇的  $\Delta E_1$  都为正, 表明 V 掺杂提高了纯团簇的稳定性. 另一种是“V 掺杂团簇  $\rightarrow$  A1+一个孤立的 Zn 原子”, 用于比较不同化学组分团簇的相对稳定性, 用  $\Delta E_2$  表示. 计算结果表明, A2、A3 和 A5 结构的分裂能  $\Delta E_2$  都为负, 表明它们都没有替代掺杂团簇 A1 稳定. 而 A4 的分裂能  $\Delta E_2$  为正, 表明它比替代掺杂团簇结构 A1 稳定. 即当 V 原子掺杂进  $(\text{ZnSe})_{12}$  团簇后, 它更趋向占据团簇表面位置. 而 V 掺杂  $(\text{ZnO})_{12}$  和  $(\text{ZnS})_{12}$  团簇时, 更趋向替代团簇中的 Zn 原子<sup>[15,16]</sup>.

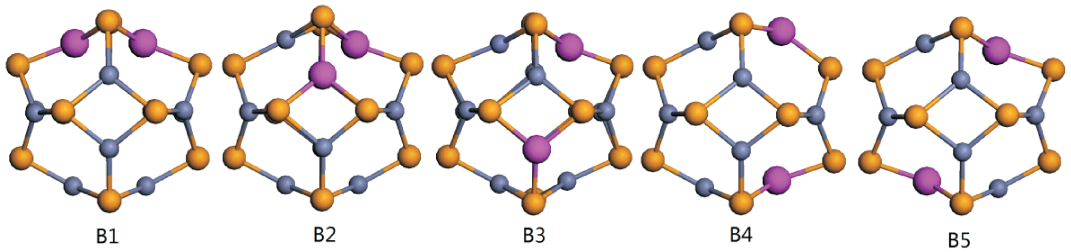


图 2 替代双掺杂团簇结构图

Fig. 2 The optimized structures of substitutional bidoped  $(\text{ZnO})_{12}$  clusters

在结构优化的基础上, 对掺杂团簇的物性进行了研究. 表 2 列出了全部的计算结果. 所有构型铁磁态和反铁磁态具有相同的总磁矩, 分别为  $6 \mu_B$  和 0. 总磁矩主要来源于 V-3d 态的贡献. 当 V 原子间距较大时, 如 B3-B5 团簇, 铁磁态和反铁磁态具有相同的形成能, 表明 V 原子之间的磁性耦合是短程相互作用. 这与 V 掺杂  $(\text{ZnO})_{12}$  和

3.1.3 磁性质 比较稳定性之后, 对单掺杂团簇的磁性也进行了计算, 结果也列在表 1 中. 研究发现, 团簇磁矩主要来自于 V-3d 态的贡献, 4s 和 4p 态也贡献了少量磁矩. 由于轨道杂化, 相邻的 Se 和 Zn 原子也产生少量自旋. 除了 A5 总磁矩是  $5 \mu_B$ , 其它团簇的总磁矩都为  $3 \mu_B$ . V 原子掺杂团簇的总磁矩与掺杂位置有关, 说明 V 掺杂 ZnSe 团簇在可调磁矩的磁性材料领域有潜在应用价值.

### 3.2 双掺杂团簇

3.2.1 替代双掺杂 根据掺杂位置的不同, 我们构造了五种团簇, 记为 B1~B5. 图 2 画出了优化后的结构图. 发现所有替代掺杂团簇结构都与纯  $(\text{ZnSe})_{12}$  团簇结构类似.

$(\text{ZnS})_{12}$  团簇的研究工作结果相同<sup>[15,16]</sup>. 铁磁态和反铁磁态还具有相同的结构和局域磁矩. 唯一的差别是铁磁态的能隙要稍微小一点. 对于 B1 和 B2 团簇, 反铁磁态的形成能分别低 0.005 和 0.006 eV/atom. 这表明直接的 V-V 反铁磁相互作用占主导地位. B2 构型的反铁磁态形成能最低, 说明 B2 是替代双掺杂团簇中最稳定的结构.

表 2 替代双掺杂团簇中, V 原子间距  $d$  (Å), 形成能  $E_f$  (eV/atom), HOMO-LUMO 能隙 Gap (eV), 总磁矩  $\mu_{\text{tot}}$  ( $\mu_B$ ), V 原子及相邻 Se 原子的磁矩  $\mu_1, \mu_2$  ( $\mu_B$ ).

Tab. 2 The distances of two V atoms ( $d$ , in Å), formation energies ( $E_f$ , in eV/atom), HOMO-LUMO gaps (Gap, in eV), and total magnetic moments ( $\mu_{\text{tot}}$ , in  $\mu_B$ ) of substitutional bidoped  $(\text{ZnSe})_{12}$  clusters. The magnetic moments ( $\mu$ , in  $\mu_B$ ) of V atom and the bonding Se atoms ( $\mu_2$ , in  $\mu_B$ ) in these clusters are also shown.

	铁磁态						反铁磁态					
	$d$	$E_f$	Gap	$\mu_2$	$\mu$	$\mu_{\text{tot}}$	$d$	$E_f$	Gap	$\mu_2$	$\mu$	$\mu_{\text{tot}}$
B1	2.80	-2.710	0.80	-0.39	3.12	6	2.67	-2.715	1.04	0	2.58	0
B2	2.99	-2.709	0.50	-0.35	3.08	6	2.72	-2.716	0.65	0	2.16	0
B3	5.35	-2.703	0.70	-0.19	3.08	6	5.66	-2.703	0.86	-0.22	3.08	0
B4	6.08	-2.703	0.83	-0.37	3.08	6	6.08	-2.703	0.88	0.03	3.08	0
B5	6.11	-2.703	0.76	-0.40	3.08	6	6.11	-2.703	0.88	0	3.08	0

3.2.2 外双掺杂 根据掺杂位置的不同, 同样考虑了五种团簇构型, 标记为 C1-C5. 图 3 画出了优化后的结构图. 由于在表面掺杂了 2 个 V 原子,

优化后的团簇结构有较大变形, 原来的六原子环断裂, 出现多个七原子环. 特别是 C2 和 C3 团簇, 空心笼表面出现了坍塌.

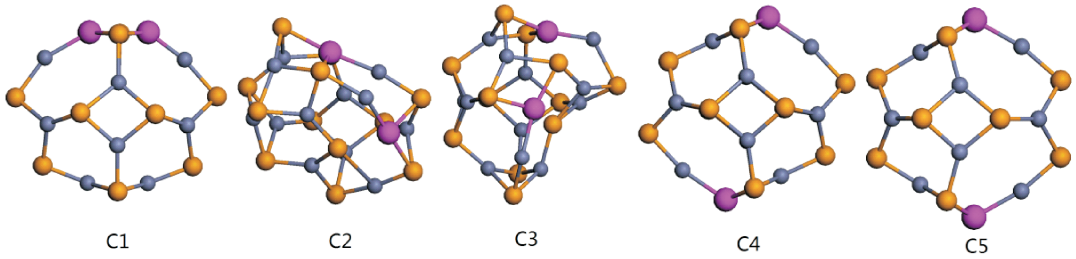


图 3 外双掺杂团簇结构图

Fig. 3 The optimized structures of exohedral bidoped  $(\text{ZnSe})_{12}$  clusters

在结构优化的基础上, 同样对掺杂团簇的物性进行了研究. 表 3 列出了全部计算结果. 所有构型铁磁态和反铁磁态具有相同的总磁矩, 分别为  $6 \mu_{\text{B}}$  和 0. 总磁矩主要来源于 V-3d 态的贡献,

和替代双掺杂的结果相同. 当 V 原子间距较大时, 铁磁态和反铁磁态具有相同的形成能, 表明 V 原子之间的磁性耦合是短程相互作用. 这与 V 掺杂  $(\text{ZnO})_{12}$  和  $(\text{ZnS})_{12}$  团簇的研究工作结果相同<sup>[15,16]</sup>.

表 3 外双掺杂团簇中, V 原子间距  $d$  ( $\text{\AA}$ ), 形成能  $E_f$  (eV/atom), HOMO-LUMO 能隙 Gap (eV), 总磁矩  $\mu_{\text{tot}}$  ( $\mu_{\text{B}}$ ), V 原子磁矩  $\mu$  ( $\mu_{\text{B}}$ ), 相邻 Zn、Se 原子的磁矩  $\mu_1, \mu_2$  ( $\mu_{\text{B}}$ ).

Tab. 3 The distances of two V atoms ( $d$ , in  $\text{\AA}$ ), formation energies ( $E_f$ , in eV/atom), HOMO-LUMO gaps (Gap, in eV), and total magnetic moments ( $\mu_{\text{tot}}$ , in  $\mu_{\text{B}}$ ) of exohedral bidoped  $(\text{ZnSe})_{12}$  clusters. The magnetic moments ( $\mu$ , in  $\mu_{\text{B}}$ ) of V atom and the bonding Zn and Se atoms ( $\mu_1$  and  $\mu_2$ , in  $\mu_{\text{B}}$ ) in these clusters are also shown.

	铁磁态							反铁磁态						
	$d$	$E_f$	Gap	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$	$\mu_{\text{tot}}$	$d$	$E_f$	Gap	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$	$\mu_{\text{tot}}$
C1	2.94	-2.473	0.63	-0.15	-0.26	3.18	6	2.58	-2.560	0.77	-0.05	-0.04	2.25	0
C2	4.41	-2.490	0.83	-0.10	-0.31	3.13	6	4.18	-2.491	0.88	0.01	0.01	3.05	0
C3	4.96	-2.515	0.89	-0.15	-0.21	3.11	6	4.92	-2.515	0.90	0.03	-0.03	3.12	0
C4	9.11	-2.481	1.37	-0.18	-0.23	3.18	6	9.11	-2.481	1.37	0.00	0.00	3.18	0
C5	9.22	-2.474	1.37	-0.19	-0.23	3.18	6	9.22	-2.474	1.40	0.00	0.00	3.18	0

对于 C1 和 C2 结构, 反铁磁态形成能分别低 0.087 和 0.001 eV/atom. 表明直接的 V-V 反铁磁相互作用占主导地位. 团簇稳定性次序为 C1 > C3 > C2 > C4 > C5.

3.2.3 内双掺杂 由于空心笼内部有较大空间,

所以也考虑了内双掺杂. 图 4 画出了优化后结构图. 由于内掺杂了两个 V 原子, 笼状团簇被拉伸了. 表 4 列出了全部的计算结果. 反铁磁态的形成能低了 0.025 eV/atom, 表明直接的 V-V 反铁磁相互作用依然占主导地位.

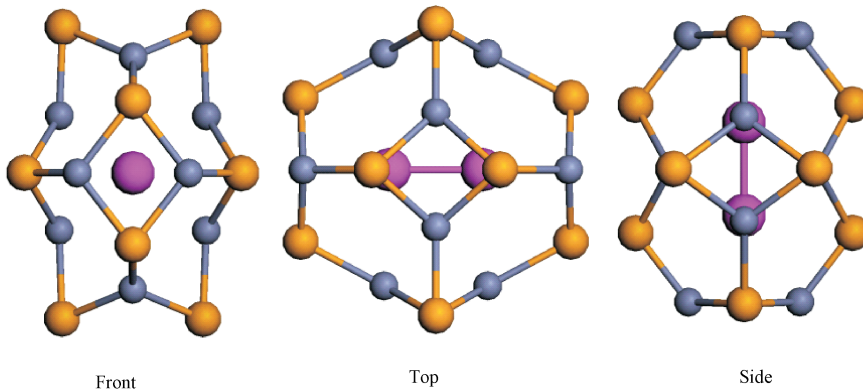


图 4 内双掺杂团簇结构图

Fig. 4 The optimized structure of endohedral bidoped  $(\text{ZnSe})_{12}$  cluster

表 4 内双掺杂团簇中, V 原子间距  $d$  (Å), 形成能  $E_f$  (eV/atom), HOMO-LUMO 能隙  $\text{Gap}$  (eV), 总磁矩  $\mu_{\text{tot}}$  ( $\mu_B$ ), V 原子磁矩  $\mu$  ( $\mu_B$ ), 相邻 Zn、Se 原子的磁矩  $\mu_1, \mu_2$  ( $\mu_B$ )

Tab. 4 The distances of two V atoms ( $d$ , in Å), formation energies ( $E_f$ , in eV/atom), HOMO-LUMO gaps ( $\text{Gap}$ , in eV), and total magnetic moments ( $\mu_{\text{tot}}$ , in  $\mu_B$ ) of endohedral bidoped  $(\text{ZnSe})_{12}$  clusters. The magnetic moments ( $\mu$ , in  $\mu_B$ ) of V atom and the bonding Zn and Se atoms ( $\mu_1$  and  $\mu_2$ , in  $\mu_B$ ) in these clusters are also shown

	$d$	$E_f$	Gap	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_{\text{tot}}$	$\mu$			
							4s	4p	3d	total
铁磁态	2.52	-2.491	0.82	0.06	-0.09	4	0.038	0.058	1.919	2.01
反铁磁态	2.39	-2.516	1.33	0	0	0	0.11	0.096	2.403	2.61

3.2.4 三种双掺杂团簇最稳定结构比较 首先比较了具有相同的化学组分的外双掺杂和内双掺杂团簇, 发现外双掺杂团簇的形成能更低, 表明外掺杂比内掺杂更稳定. 其次, 计算了从最稳定的外双掺杂团簇 C1 到最稳定的替代掺杂团簇 B2 的分裂能,  $\text{C1} \rightarrow \text{B2} + 2\text{Zn}$ . 计算结果为 1.38 eV. 这表明外双掺杂团簇是双掺杂团簇最稳定结构.

## 4 结 论

本文采用第一性原理方法系统的研究了 V 原子掺杂  $(\text{ZnSe})_{12}$  团簇的结构、稳定性以及磁性质. 考虑了三种掺杂方式, 替代掺杂, 外掺杂和内掺杂. 比较了各种掺杂团簇的稳定性. 不管是单掺杂还是双掺杂, 外掺杂团簇都是最稳定结构. 当 V 原子间距较小时, 所有双掺杂团簇的反铁磁态比铁磁态形成能更低, 表明直接的 V-V 反铁磁相互作用占主导地位. 当 V 原子间距较大时, 铁磁态和反铁磁态具有相同的形成能, 表明 V 原子间的磁性耦合是短程相互作用. 所有掺杂团簇的能隙都显著减小了. 单掺杂时, 掺杂团簇的总磁矩和掺杂位置有关, 在可调磁矩的磁性材料领域有潜在应用价值.

## 参考文献:

[1] Prete P, Lovergine A, Petroni S, *et al.* Functional validation of novel Se and S alkyl precursors for the low temperature pyrolytic MOVPE growth of ZnSe, ZnS and ZnSSe [J]. *Mater Chem Phys*, 2000, 66: 253.

[2] Hamdi I, Aouissi M. Pressure dependence of vibrational, thermal, and elastic properties of ZnSe: an ab initio study [J]. *Phys Rev B*, 2006, 73: 174114.

[3] Matxain J M, Mercero J M, Fowler J E, *et al.* Small clusters of group-(II-VI) materials:  $\text{Zn}_i\text{X}_j$ ,  $\text{X}=\text{Se, Te}$ ,  $i=1-9$  [J]. *Phys Rev A*, 2001, 64: 053201.

[4] 王青, 张旭东, 魏智强, 等.  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  纳米颗粒

的制备及发光性质[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2016, 53: 152.

- [5] 谢建明, 陈红霞. 钒掺杂硫化锌团簇称定性和磁性性质研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2016, 33: 627.
- [6] 张春红, 张忠政, 闫万珺, 等. 稀土 (Ce, Cd) 掺杂 CdS 的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2017, 34: 756.
- [7] 陈红霞, 刘成林. Co 掺杂碲化锌团簇结构和磁性性质[J]. *原子与分子物理学报*, 2017, 34: 1075.
- [8] Hou R, Li S T, Niu F, *et al.* Geometries, stabilities and electronic properties of the  $\text{RuSi}_n$  ( $n=1-6$ ) cluster: a density functional investigation [J]. *J At Mol Phys*, 2016, 33: 252.
- [9] Bai X, Lv J, Gao H, *et al.* Electronic structure and magnetic properties of  $\text{Ge}_n\text{Mn}$  ( $n \leq 8$ ) clusters: the density functional calculations [J]. *J At Mol Phys*, 2016, 33: 463.
- [10] Yang Z Q, Bai X H, Zheng W W, *et al.* Electronic properties of bare and doped  $(\text{TiO}_2)_3$  clusters—a density functional theory investigation [J]. *J At Mol Phys*, 2015, 32: 962.
- [11] Yadav M K, Sanyal B, Mookerjee A. Structural, electronic and magnetic properties of Cr-doped  $(\text{ZnTe})_{12}$  clusters [J]. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321: 235.
- [12] Chen H X, Shi D N, Wang B L, *et al.* An unbiased structural optimization of zinc sulfide clusters  $(\text{ZnS})_n$  ( $n = 2-18$ ) [J]. *J Comput Theor Nanosci*, 2011, 8: 2454.
- [13] Matxain J M, Mercero J E, Ugalde J M. Electronic excitation energies of  $\text{Zn}_i\text{O}_i$  clusters [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 9494.
- [14] Xie J M, Chen H X, Liu W W, *et al.* Stability and magnetic properties of II-VI group clusters doped with Ni [J]. *J At Mol Phys* (原子与分子物理学报), 2018, 35: 228.
- [15] Xie J M, Chen H X. Researches on the stability of V-doped ZnS clusters [J]. *J At Mol Phys*, 2016,

- 33: 627.
- [16] Chen H X, Chao L J, Liu C L. Researches on the structural and magnetic properties of V-doped ZnO clusters [J]. *J At Mol Phys*, 2018, 35: 73.
- [17] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. *J Chem Phys*, 1990, 92: 508.
- [18] Delley B. From molecules to solids with the DMol<sup>3</sup> approach [J]. *J Chem Phys*, 2000, 113: 7756.
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [20] Mulliken R S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. overlap populations, bond orders, and covalent bond energies [J]. *J Chem Phys*, 1955, 23: 1841.

引用本文格式:

中文: 谢建明, 陈红霞, 刘卫卫. V 掺杂 ZnSe 团簇稳定性和磁性质[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 1013.

英文: Xie J M, Chen H X, Liu W W. Stability and magnetic properties of V-doped ZnSe clusters [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2018, 55: 1013.