

第一性原理对 XMg_n ($X = B, Al, n = 1-12$) 团簇的 几何结构和电子性质的研究

田付阳¹⁾ 王渊旭^{1)†} 井 群¹⁾ 田 凯¹⁾ 罗有华¹⁾²⁾

1) 河南大学计算材料科学研究所, 河南大学物理与电子学院, 开封 475004)

2) 华东理工大学理学院, 上海 200237)

(2007 年 6 月 20 日收到 2007 年 7 月 30 日收到修改稿)

利用密度泛函理论(DFT)的 B3PW91 方法在 6-311G 水平上对 $BMg_n, AlMg_n$ ($n = 1-12$) 团簇进行了几何结构优化和电子性质分析. 发现随着原子个数的增加, B 原子进入镁团簇的内部, 而 $AlMg_n$ 和镁团簇有相似的生长模式. B, Al 原子的掺杂均能使镁团簇的平均结合能增大, 稳定性增强, $BMg_n, AlMg_n$ ($n = 1-12$) 团簇的稳定性主要由几何结构决定. 由于 B, Al 原子的诱导, 主体镁团簇的 3p 轨道的自然键轨道(NBO)电荷布居有了较大改变. $AlMg_n$ 团簇的 Mg 原子 3p 轨道 NBO 电荷布居的平均值的峰值与 $AlMg_n$ 团簇的稳定性一致.

关键词: 密度泛函理论, 最低能量结构, BMg_n 和 $AlMg_n$ 团簇, NBO 电荷布居

PACC: 3640, 6146, 3520

1. 引 言

近 20 多年来, 团簇以其独特的物理和化学性质及潜在的应用价值而引起了人们的广泛兴趣, 特别是对金属团簇作了大量深入地研究^[1-10]. 理论上提出的凝胶模型(JM)对一些金属团簇和掺杂金属团簇的幻数结构和电子性质都作出了成功地解释^[6-10]. 关于镁团簇, Delaly 等人虽发现镁团簇的凝胶模型的幻数结构^[11, 12], 但理论和实验上也发现了非壳层结构幻数^[13, 14], Diederich 等人认为这主要是由于最高占据分子轨道上电子位的交叉影响^[15]. 对于镁团簇的非金属性到金属性的研究, Gong 等人从最近邻键长、p 轨道价电子特征等不同角度作了报道^[16-20]. Thomas 等人应用 s-p 形成的能隙说明了实验上观察到金属性^[21], 特别是 Acioli 等人通过研究带一个负电的 Mg_n ($n = 2-22$) 团簇及中性团簇的 3p 轨道电荷分布特征, 很好地解释了光电谱实验上发现的镁团簇的金属性^[21]. 因此, 镁团簇 3p 轨道上的电子结构特点, 对理解 Mg 团簇的结构和性质至关重要. 而对 3p 轨道的系统研究相对较少. Kumar 等人发现 p 轨道电荷的分布与平均最近距离

键长、sp 杂化有密切关系^[11], Bauschlicher 等人研究了碱土金属的 ns 到 np 轨道的电荷扩展, 而导致杂化在碱土金属的成键中起了主要作用^[23, 24]. 自然键轨道(NBO)布居分析表明对于碱土金属(Be_3, Mg_3 和 Ca_3)有较大 p 态分布^[25].

随着团簇研究的逐步深入, 团簇的掺杂对主体团簇的结构和电子性质的影响备受人们关注, 但镁团簇的掺杂研究很少, 仅文献[8, 26]中有关于 Al_mMg_n 团簇性质的报道, 另外, 陈等人对 Mg_mB_n ($m = 1, 2, n = 1-4$) 团簇的结构和电子性质作了研究^[27]. 由于 B, Mg 原子的电负性相差较大, 而 Al 原子和 Mg 原子的性质又比较相近, 同时, 这样的掺杂使团簇的电子数为奇数, 因此, B, Al 原子的掺杂将对主体镁团簇几何结构和电子性质, 特别是对镁团簇的电子结构和 p 轨道的电荷分布情况有较大的影响. 本文的研究将有助于理解 $BMg_n, AlMg_n$ 和镁团簇结构变化规律和电子性质, 特别是镁团簇的 p 轨道电荷特征.

2. 理论方法

寻找团簇的几何结构和确定团簇最低能量结构

† E-mail: wangyx@henu.edu.cn

一直是团簇科学界关注的重要问题. 在团簇的几何结构优化中, 初始构型的选取是能否找到势能面上局域或全局最小值的关键. 对 Mg_{n+1} ($n = 2-12$) 团簇, 在前人研究的基础上, 我们充分考虑了不同的几何结构作为初始构型, 对于掺杂团簇, 随着原子个数的增加, 可能的几何构型会快速增多, 这使初始构型的选取更加困难. 本文所采用的方法是在充分考虑镁团簇的结构, 即选取多种不同构型的基础上, 通过对镁团簇适当的位置添加掺杂的原子和 B, Al 原子对镁团簇的替代, 以及独立构建 $BMg_n, AlMg_n$ 团簇的几何构型, 来确定初始结构, 然后应用密度泛函理论(DFT)的 BPW91 方法, 在全电子 6-311G 基组的水平上对纯镁团簇、 BMg_n 和 $AlMg_n$ ($n = 1-12$) 团簇作了几何结构优化和频率分析. 对 Mg_2 二聚体计算的键长为 0.368 nm、平均结合能为 0.030 eV, 这与实验值 0.389 nm, 0.025 eV 符合得较好^[28]. 对于 BMg 的二聚体应用此方法得到了 B—Mg 的键长 0.245 nm 和平均结合能 0.564 eV 与文献[29]中 B—Mg 中的 0.243 nm 和 0.504 eV 基本符合. 二聚体 $AlMg$ 的键长为 0.297 nm、振动频率为 180.3 cm^{-1} 与相应的 0.295 nm, 174.1 cm^{-1} 符合较好^[29]. 所有计算均在 Gaussian 03^[30] 程序上进行. 优化过程的能量收敛标准为 $1.00 \times 10^{-5} \text{ eV}$.

3. 结果与讨论

3.1. 几何结构

图 1 列出了镁团簇的最低能量结构及 $BMg_n, AlMg_n$ 团簇的最低能量结构和亚稳态结构, 其中, 半径较大, 颜色较浅的小球表示镁原子, 半径较小, 颜色较浅的小球表示掺杂的原子, $BMg_n-a, AlMg_n-a$ 分别代表 $BMg_n, AlMg_n$ 团簇的最低能量结构, $n+1-b$ 代表相应的亚稳态结构.

Mg_3 团簇的最低能量结构是键长为 0.338 nm 的等边三角形. BMg_2 团簇是 Mg—B—Mg 为 87.08° 的等腰三角形, B—Mg 键长为 0.231 nm, 与文献[27]报道的 B—Mg 键长 0.217 nm 略长一些. BMg_2 的次能量结构为线型结构, B 原子位于中间, 高出最低能量结构 0.327 eV. $AlMg_2$ 的最低能量结构是键长为 0.282 nm, Mg—Al—Mg 为 69.58° 的等腰三角形. $BMg_2, AlMg_2$ 为等腰三角形, 主要是由于 B, Mg, Al

原子的电负性(分别为 2.04, 1.2, 1.5)不同造成的.

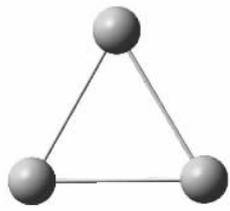
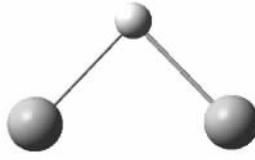
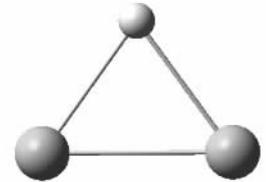
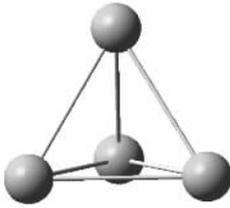
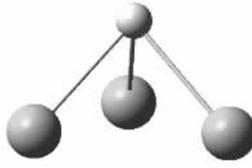
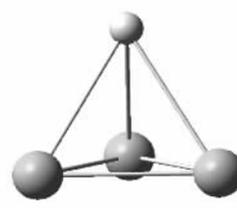
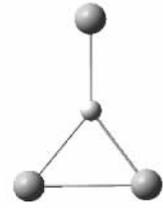
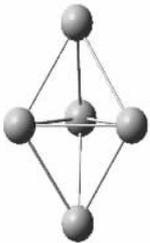
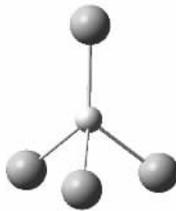
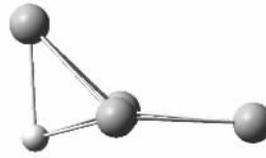
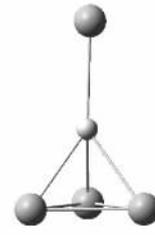
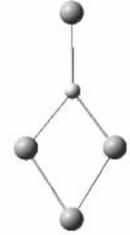
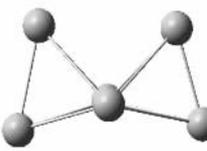
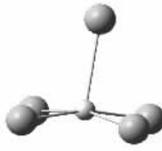
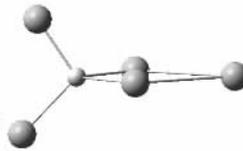
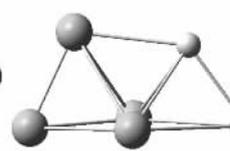
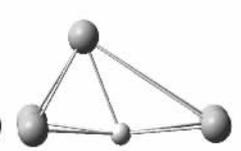
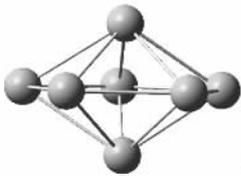
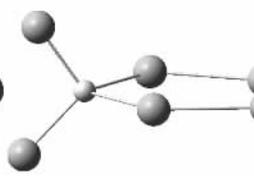
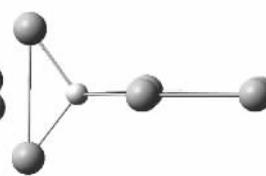
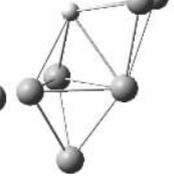
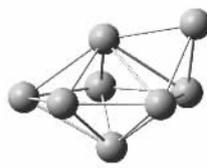
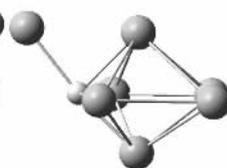
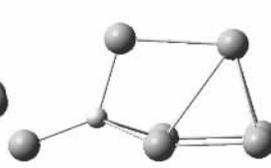
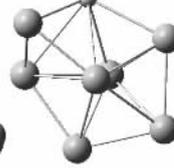
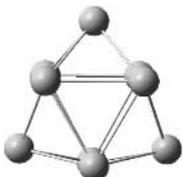
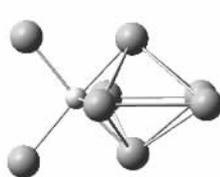
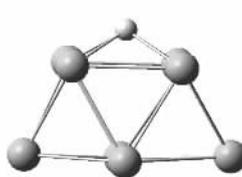
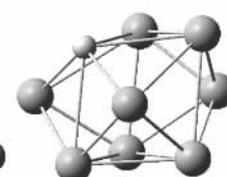
Mg_4 团簇是键长为 0.315 nm 的正四面体结构, BMg_3 的键长为 0.228 nm, Mg—B—Mg 为 86.87° 的三角锥构型, $AlMg_3$ 的键长为 0.289 nm, Mg—Al—Mg 为 64.54° 的接近于正四面体结构. 其亚稳态 4-b 能量高出最低能量结构 0.494 eV, 是 C_{2v} 对称性的平面 Y 型结构.

Mg_5 团簇的最低能量结构为三角双锥. BMg_4 的最低能量结构可视为在 BMg_3 团簇上戴帽一个 Mg 原子而形成的, 此生长方式可应用键价优选方法很好地说明^[31]. $AlMg_4$ 团簇有相似的结构, 具有 C_{3v} 对称性. BMg_4 团簇的亚稳态结构是在 BMg_3 结构上的 Mg—Mg 键上加一个 Mg 原子而构成的, 能量比最低能量结构高出 0.912 eV, $AlMg_4$ 的亚稳态结构是具有 C_{2v} 对称性的平面结构, 能量比 $AlMg_4-a$ 高了 1.26 eV.

由两个共边的三角锥结合而成的 Mg_6 团簇的最低能量结构, 具有 C_{2v} 对称性. $AlMg_5$ 团簇的最低能量结构则是取代 Mg_6 团簇的一个 Mg 原子而构成的. 而 BMg_5 团簇的最低能量结构为类四角锥且 B 原子位于底四边形中心偏上的位置, 具有 C_1 结构对称性. 最近邻 B—Mg 键长为 0.231 nm. BMg_5 和 $AlMg_5$ 团簇的亚稳态结构, 分别是在 5-b 结构的 B 原子上加一个 Mg 原子和 $AlMg_5-a$ 结构的 Al 原子上双戴帽形成的, 能量分别比相应的基态结构高出 0.184 eV 和 0.083 eV.

Mg_7 团簇为五角双锥. 对于 BMg_6 , 我们得到了结构相近两种构型, 能量仅相差 0.03 eV. BMg_6-a , 虽为最低能量结构, 但结构较为松散. 位于 B 原子所在的五边形平面外的二个 Mg 原子(5, 7)与 B 原子的键长分别为 0.225 nm 和 0.218 nm, 具有 C_s 对称性, 而亚稳态结构对称性较高(C_{2v})相应的这二个键长均为 0.223 nm. $AlMg_6-a$ 是替代 Mg_7 结构中的一个 Mg 原子而形成的(非锥顶的二个 Mg 原子). 能量比 $AlMg_6-a$ 高出 0.159 eV 的次能量结构 7-b, 是由双戴帽的三角双锥构成的.

在 Mg_7 团簇上戴帽一个 Mg 原子构成了 Mg_8 的最低能量结构, $AlMg_7$ 团簇的结构与其类似, 即替代 Mg_8 中配位数较多的 Mg 原子构成最低能量结构, 替代其他位置则形成的亚稳态结构. 最低能量结构 $AlMg_7-a$ 比亚稳态低了 0.108 eV, 而 BMg_7 团簇的最

 $Mg_3 D_{3h}$  $BMg_2-a C_{2v}$  $3-b \infty$  $AlMg_2 C_{2v}$  $Mg_4 T_d$  $BMg_3-a C_{3v}$  $AlMg_3-a C_{3v}$  $4-b C_{2v}$  $Mg_6 D_{3h}$  $BMg_4-a C_{3v}$  $5-b C_s$  $AlMg_4-a C_{3v}$  $5-b C_{2v}$  $Mg_6 D_{2v}$  $BMg_5-a C_1$  $6-b C_s$  $AlMg_5-a C_s$  $6-b C_s$  $Mg_7 D_5$  $BMg_6-a C_s$  $7-b C_{2v}$  $AlMg_6-a C_{2v}$  $7-b C_s$  $Mg_8 C_2$  $BMg_7-a C_s$  $8-b C_2$  $AlMg_7-a C_1$  $8-b C_1$  $Mg_9 D_{3h}$  $BMg_8-a C_s$  $9-b C_2$  $AlMg_8-a C_s$  $9-b C_2$

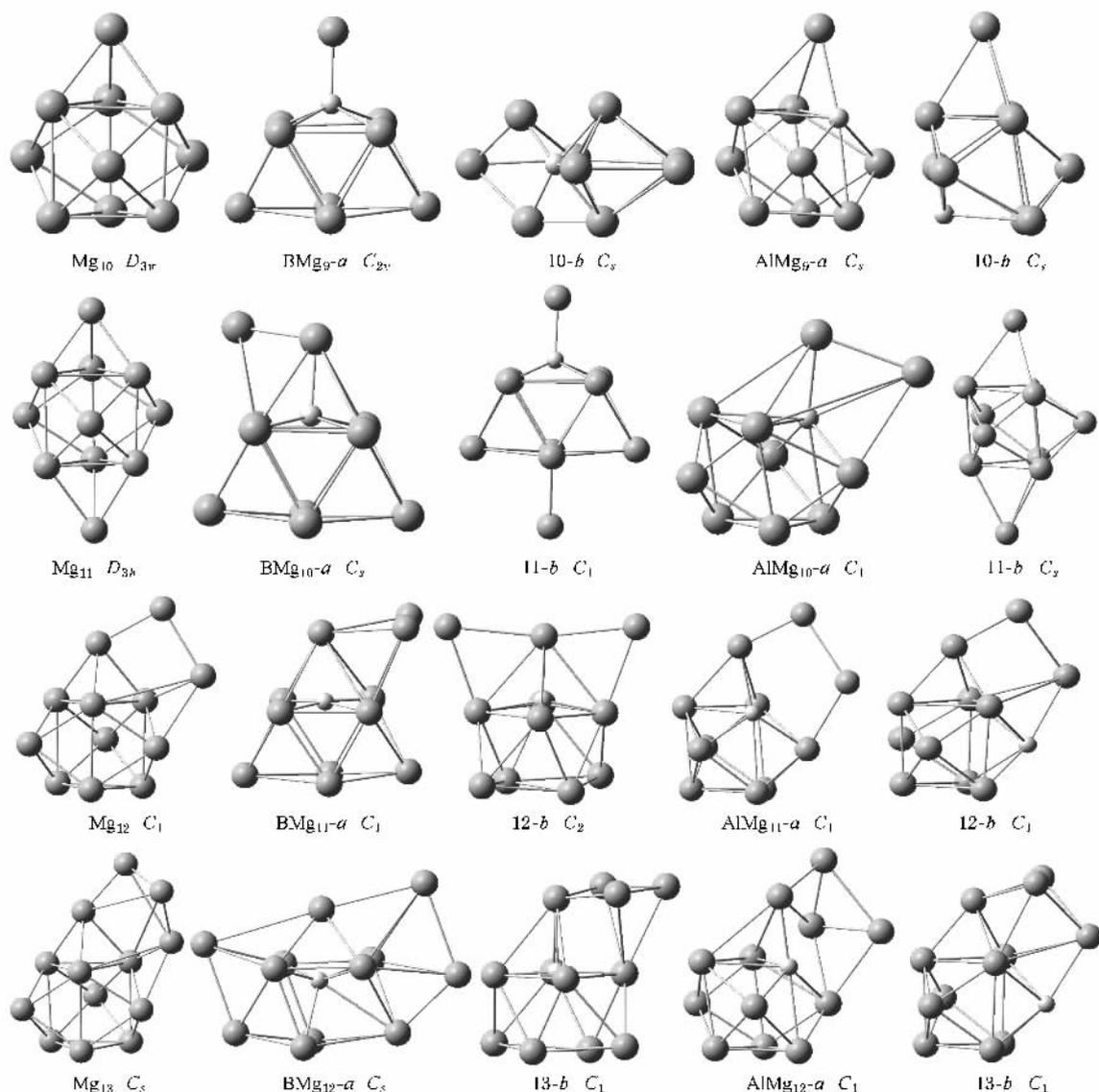


图1 镁团簇 XMg_n 团簇最低能量结构和 XMg_n 团簇的亚稳态结构及其对称性

低能量结构具有 C_s 对称性,即五角双锥外的 Mg 原子位于 B 原子和锥顶、锥底的 Mg 原子所在的平面内.在 BMg_6 结构基础上生成的次能量结构 $7-b$ 比最低能量结构仅高出 0.054 eV.

Mg_9 团簇的最低能量结构为三戴帽的三棱柱,具有 D_{3h} 对称性. BMg_8 团簇是在 BMg_7 的最低能量结构基础上生成的, $AlMg_8$ 团簇可视为替代 Mg_9 团簇中三棱柱上的一个 Mg 原子而构成的,它们的次能量结构均为替代 Mg_9 团簇侧面上的原子而形成的,能量分别高于最低能量结构 0.083 eV, 0.08 eV.

在 $n = 10-12$ 时, Mg_{n+1} 团簇的最低能量结构可视为在 Mg_n 团簇的不同位置增加 Mg 原子而构成

的. BMg_9 团簇的最低能量结构是在 BMg_8 团簇的次能量结构上增加原子形成的,其次能量结构则是在 BMg_8 团簇的最低能量结构基础上生成的,能量高出 0.856 eV. 本中所列 $AlMg_9$ 团簇的几何结构均可视为在 $AlMg_8$ 团簇结构的基础上生成的,最低能量结构是在 Al 原子所在的三棱柱的上底面增加一个 Mg 原子,而次能量结构是在下底面加一个 Mg 原子而构成的,能量相差 0.175 eV. 掺杂团簇 BMg_n ($n = 10-12$) 的几何结构也是在 BMg_9 团簇的基础上生成的.随着原子个数增加, B 原子逐渐陷入三棱柱内,次能量结构 $11-b$, $12-b$, $13-b$ 分别比最低能量高了 0.179 eV, 0.323 eV, 0.449 eV. 在 $AlMg_9$ 团簇上增

加一个 Mg 原子构成 $AlMg_{10}$, 能量高于最低能量结构 0.160 eV. 12-b 比 $AlMg_{11-a}$ 高了 0.049 eV, 可看作是替代 Mg_{12} 团簇的一个 Mg 原子而形成; $AlMg_{12}$ 亚稳态结构主要是替代 Mg_{13} 团簇的一个 Mg 原子而形成的.

总之, B 原子的掺杂对主体团簇 Mg_n 的几何结构影响较大, 这是由于二者的电负性相差较大, 随着原子个数的增加, B 原子被 Mg 团簇包围, 而 Al 原子的掺杂则主要是替代相应的纯镁团簇的不同原子或戴帽而构成的.

3.2. XMg_n 团簇的稳定性

图 2 给出了团簇的平均结合能, 其定义为 $E_b = [E(XMg_n) - nE(Mg) - E(X)]/(n+1)$, 其中, $E(XMg_n)$ 表示 BMg_n 或 $AlMg_n$ 团簇的能量, $E(Mg)$ 指 Mg 原子的能量. 随着原子个数的增加, 镁团簇的平均结合能增大, 其中, 在 $n=4, 10$ 时出现较大值, 满足凝胶模型的壳层结构(8, 20). $AlMg_n$ 团簇的平均结合能在 $n=1-3$ 时快速增大, $AlMg_3$ 时出现峰值, $n=4-12$ 时缓慢增加, 与我们以前报道的带一个负电的镁团簇的平均结合能变化趋势较为相似^[32], 这主要是由于这两类团簇的电子数相等, Al, Mg 原子的性质较为相近. 而 BMg_n 团簇的平均结合能与前二者的平均结合能的变化情况不同, BMg_n 团簇的平均结合能在 $n=3$ 时为最大值, 随着原子个数的增加, 平均结合能减小, 从 BMg_8 开始平均结合能增大, BMg_9 时出现峰值. 与 Al 主体团簇中掺杂一个氮原子的平均结合能变化趋势相似^[33]. 比较发现, B, Al 原子的掺杂均使镁团簇的平均结合能增大, 稳定性增强. 其中, B 原子的掺杂最为明显.

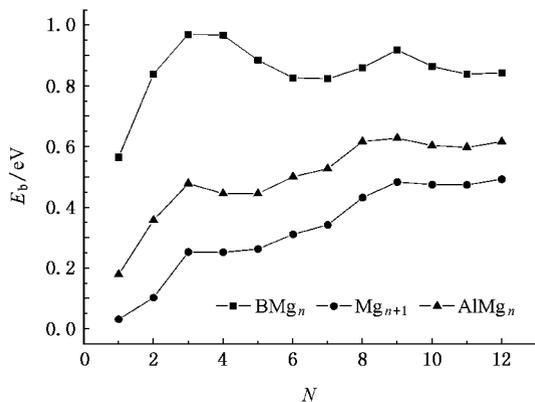


图 2 镁团簇、 BMg_n 和 $AlMg_n$ 团簇的平均结合能

二阶能量差分 and 劈裂能均可用来表征团簇的相对稳定性. 其定义为

$$\Delta_2 E = E(XMg_{n+1}) + E(XMg_{n-1}) - 2E(XMg_n),$$

$$D(n, n-1) = E(XMg_{n-1}) + E(Mg) - E(XMg_n),$$

式中 $E(XMg_n)$ 表示的是 BMg_n 或 $AlMg_n$ 团簇的能量, 而 $E(Mg)$ 代表 Mg 原子的能量.

金属团簇的相对稳定性主要由几何结构和电子壳层结构决定. 由于 B, Al 原子的掺杂, 使镁团簇的电子数为奇数, 并不满足所谓的电子壳层结构. 由图 3, 4 知, BMg_n 团簇的二阶能量差在 $n=4, 9$ 时为峰值, 而劈裂能在 $n=3, 9$ 时为峰值. 由劈裂能的定义知, 劈裂能所表征的稳定性与结构有很大的关系. 例如, BMg_6 团簇的结构比较松散, 相对应的劈裂能也较小. 结合上面结构的讨论, BMg_3 团簇是构成 BMg_4 团簇的基础. 显然, 从 BMg_4 团簇中分解出一个镁原子相对更为容易. BMg_9 团簇几何构型具有较高的对称性, 尽管随着原子个数的增多, B 原子进入主体镁团簇的内部, 但 BMg_9 的最低能量结构仍可视作 BMg_n ($n=10-12$) 团簇的生长基础, 且具有较高的对称性. $AlMg_n$ 团簇的二阶能量差分与劈裂能对应的比较一致, 均在 $n=3, 6, 8$ 时出现了相对峰值. 这主要是由于它们的结构有较高的对称性, 又是 $AlMg_n$ 团簇的几何构型的生长基础. 因此, 几何结构对 BMg_n 和 $AlMg_n$ 团簇的相对稳定性起了重要作用.

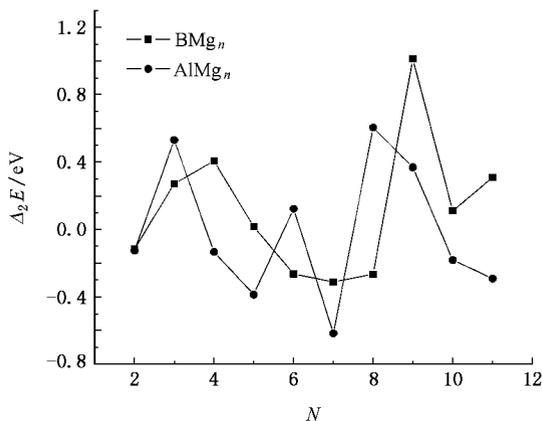
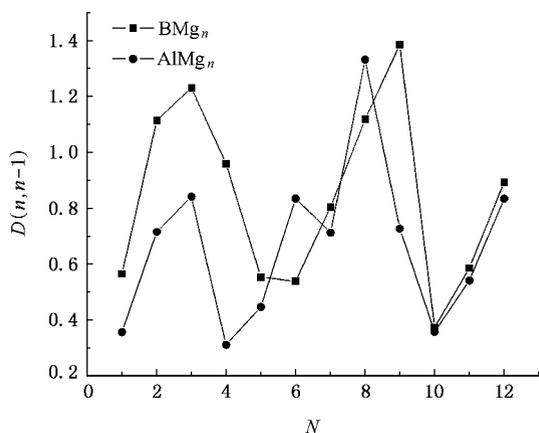


图 3 BMg_n 和 $AlMg_n$ 团簇的二阶能量差分

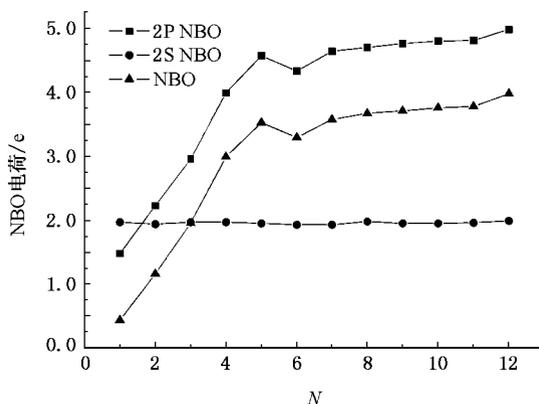
3.3. XMg_n 团簇的自然键轨道(NBO)分析

电荷布居分析是理解成键性质的关键. 我们用自然键轨道(natural bond orbital, NBO)方法分析

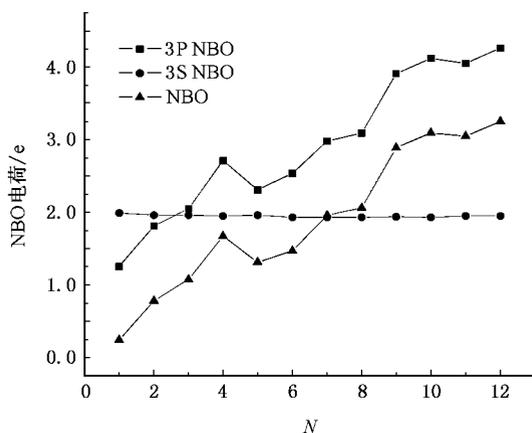
图4 BMg_n 和 $AlMg_n$ 团簇的劈裂能

BPW91/6-311G 优化后 BMg_n 和 $AlMg_n$ 团簇的电荷布居特性和部分成键性质.

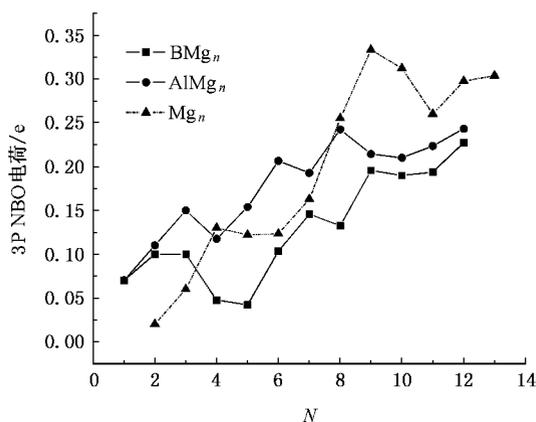
图 5, 6 列出来了团簇总的 NBO 电荷转移和 B 原子 $2s, 2p$ 轨道、Al 原子 $3s, 3p$ 轨道上 NBO 电荷分布情况. $2s, 3s$ 轨道上 NBO 电荷基本没有变化, 均在 2 左右. 从 Mg 原子转移到 B 原子和 Al 原子的电荷主要分布在 B 原子的 $2p$ 和 Al 原子的 $3p$ 轨道上, 总的电荷转移与 p 轨道上的电荷是一致的. BMg_n 团簇电荷的转移随着原子个数的增加, NBO 电荷转移增多, 在 $n = 6$ 处为谷值, 这主要是由于 BMg_6 团簇的结构杂化较弱. 尽管 $AlMg_n$ 团簇的电荷转移的趋势是增大的, 但并不是单调增大的, 在 $n = 4, 10$ 时出现峰值.

图5 BMg_n 团簇的 NBO 电荷分布和转移

由于镁团簇较为特殊的电子结构, 在二聚体, 甚至小团簇, 均表现了范氏力的结合^[15]. 由图 7 可以看到, 在原子个数少时, 镁团簇的 $3p$ 轨道上的电荷

图6 $AlMg_n$ 团簇的 NBO 电荷分布和转移

分布很少, 但 Al 原子的掺杂诱导了镁团簇的电荷向 p 轨道的转移. 与 $AlMg_n$ 团簇相比, 在 $n \leq 8$ 时, 纯 Mg 团簇的 $3p$ 轨道上 NBO 电荷的分布小于 Al 原子掺杂后的分布, 仅在 $n = 4$ 时略大于 $AlMg_n$ 团簇中 Mg 的 $3p$ 轨道的 NBO 电荷分布. 对于纯镁团簇, 从 $n = 6$ 开始, $3p$ 轨道上的平均自然键轨道(NBO)电荷分布快速增加, 并出现了 $n = 9$ 时为峰值, 与文献的报道一致^[11, 22]. 而 $n > 8$ 时, 纯镁团簇 $3p$ 轨道的 NBO 电荷比 $AlMg_n$ 团簇大, 这主要是由于从 $n = 8$ 开始, Mg 原子向 Al 原子的电荷转移快速增加(如图 6). BMg_n 团簇相对于 $AlMg_n$ 团簇, Mg 原子的平均 $3p$ 轨道上的 NBO 电荷值要小, 这是由于 Mg 原子转移给 B 原子的电荷较多的缘故. 另外, $AlMg_n$ 团簇中的镁原子的 $3p$ 轨道上的平均自然键轨道(NBO)电荷分布在 $n = 3, 6, 8$ 时有相对较大值, 与 $AlMg_n$ 团簇的稳定性相一致.

图7 BMg_n 和 $AlMg_n$ 及镁团簇的 Mg 原子 $3p$ 轨道上 NBO 电荷平均值分布

在团簇的部分自然键轨道(图8)中, HOMO 代表最高占据轨道, HOMO-1 表示次最高占据轨道, LUMO 表示最低未占据轨道. BMg_3 团簇中 B 原子的 p 轨道与 Mg 原子的 s 轨道发生了 sp 杂化, 这也是 BMg_3 团簇的最低能量结构形成的顶角较大的原因. 而 $AlMg_3$ 的 HOMO 主要是以 p 轨道键合形成的 σ 轨道, Mg_4 团簇的 LUMO 与其类似, 也表现为 σ 轨道的特点. Mg_4 团簇的电子数满足壳层结构, 但 NBO 轨

道上并没有出现离域化的特征(Diederich 等人认为电子壳层结构是由离域化的电子形成金属键结合而形成的^[15]) 这也可能是实验上并没有发现 Mg_4 团簇为幻数的原因^[14]. 为了更好地说明镁团簇的 3p 轨道的特点, 图8也列出了 Mg_9 与 Mg_{10} 团簇的 NBO 轨道分布. Mg_9 与 Mg_{10} 团簇的 HOMO 轨道已经有 σ 轨道的特征, Mg_9 团簇的 LUMO 则以 sp 杂化的 π 轨道键合而成, Mg_{10} 团簇的 LUMO 则由 sp 杂化的 π 轨

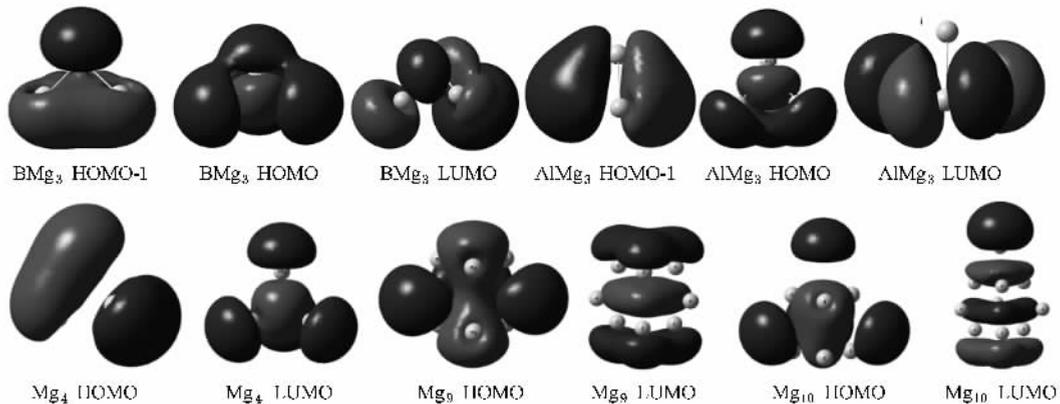


图8 部分团簇的 NBO 轨道图

道以及 s 轨道形成的 σ 轨道所组成. 从 HOMO 和 LUMO 上, 进一步说明了 Mg_9 团簇是 Mg_{10} 团簇的生长基础.

4. 结 论

本文应用密度泛函理论(DFT)的 B3PW91 方法, 在 6-311G 基组的水平上, 对 BMg_n 和 $AlMg_n$ ($n = 1-12$) 团簇的几何构型, 平均结合能, 二阶能量差分, 劈裂能和自然键轨道(NBO)布居等进行了详细地讨论, 并与纯镁团簇作了比较, 结果表明:

1. 随着原子个数的增加, B 原子进入镁团簇的内部, 而 $AlMg_n$ 团簇的基态结构则主要是由替代或

戴帽 Mg 原子而构成的.

2. B, Al 原子的掺杂均能使 Mg_n 团簇的平均结合能增大, 稳定性增强. 发现 BMg_n ($n = 1-12$) 团簇在 $n = 9$ 时相对比较稳定, 对于 $AlMg_n$ 团簇, 则是 $AlMg_3$, $AlMg_6$, $AlMg_8$ 比较稳定. 这主要是由于它们是 BMg_n , $AlMg_n$ ($n = 1-12$) 团簇的生长基础, 并具有较高的对称性.

3. NBO 电荷分析表明 B, Al 原子的诱导, 使 BMg_n 在 $n < 4$ 时, $AlMg_n$ 团簇在 $n < 8$ 时, 掺杂镁团簇中镁原子 3p 轨道上的 NBO 电荷分布大于纯镁团簇. 同时, $AlMg_n$ 团簇的 Mg 原子 3p 轨道上 NBO 电荷布居的平均值的峰值与 $AlMg_n$ 团簇的稳定性相一致.

[1] Wang G H 2003 *Clusters Physics* (Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers) (in Chinese) p87-p92 [王广厚 2003 团簇物理学(上海:上海科技出版社)第 87—92 页]

[2] Knight W D, Clemenger K, Heer W A, Saunders W A, Chou M Y, Cohen M L 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 2141

[3] Herlert A, Krückeberg S, Schweikhard L, Vogel M, Walther C 1999 *Phys. Scr.* **T 80** 200

[4] Ekardt W 1999 *Metal Clusters* (New York: Wiley)

[5] Lyalin A G, Semenov S K, Solov'yov A V, Cherepkov N A, Greiner W 2000 *J. Phys.* **B 33** 3653

[6] Matveentsev A, Lyalin A, II. Solov'yov A, Solov'yov A V, Greiner W 2003 *Int. J. Mod. Phys. E* **12** 81

[7] Meiwes-Broer K H 1999 *Metal Clusters at Surfaces: Structure, Quantum Properties*, *Physical Chemistry Springer Series in Cluster Physics* (Berlin: Springer)

[8] Chacko S, Deshpande M, Kanhere D G 2001 *Phys. Rev.* **B 64**

- 155409
- [9] Zope R R, Blundell S A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 1381578
- [10] Zope R R, Blundell S A, Guet C, Baruah T, Kanhere D G 2001 *Phys. Rev. A* **63** 043202
- [11] Kumar V, Car R 1991 *Phys. Rev. B* **44** 8243
- [12] Delaly P, Ballone P, Buttet J 1992 *Phys. Rev. B* **45** 3838
- [13] Lyalin A, Solov' yov Iliia A, Slov' yov A V, Greiner W 2003 *Phys. Rev. A* **67** 063203
- [14] Diederich Th, Döppner T, Braune J, Tiggesbäumker J, Meiwes-Broer K H 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4807
- [15] Diederich Th, Döppner T, Fennel Th, Tiggesbäumker J, Meiwes-Broer K H 2005 *Phys. Rev. A* **72** 023203
- [16] Gong X G, Zheng Q Q, He Y Z 1993 *Phys. Lett. A* **181** 459
- [17] Eriksson L A 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 1050
- [18] Davidson E R, Frey R F 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 2331
- [19] Köhn A, Weind F, Alrichs R 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 711
- [20] Akola J, Rytkönen K, Manninen M 2001 *Eur. Phys. J. D* **16** 21
- [21] Thomas O C, Zheng W, Xu S, Bowen K H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 213403
- [22] Acioli P H, Jellinek J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 213402
- [23] Bauschlicher C W, Bagus P S, Cox B N 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 4032
- [24] Waleh S P, Bauschlicher C W 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 5735
- [25] Kaplan Ilya G, Roszak Szczepan, Leszczynski Jerzy 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 30333
- [26] Chiranjib M, Kulshreshtha S K 2004 *Phys. Rev. B* **69** 075419
- [27] Chen Y H, Zhang C R, Ma J 2005 *Acta Phys. Sin.* **55** 171 (in Chinese) 陈玉红、张材荣、马 军 2005 物理学报 **55** 171]
- [28] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV Constants of Diatomic Molecules* (New York : Van Nostrand Reinhold)
- [29] Ruette F, Sanchez M, Anez R, Bermudez A, Sierraalta A 2005 *THEOCHEM* **729** 19
- [30] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B et al 2004
- [31] Yuan Z, He C L, Wang X L, Liu H T, Li J M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 628 (in Chinese) 袁 何春龙、王晓路、刘海涛、李家明 2005 物理学报 **54** 628]
- [32] Tian F Y, Luo Y H 2006 *At. Mol. Phys.* (accepted) (in Chinese) 田付阳、罗有华 2006 原子与分子物理学报 [已接受)
- [33] Wang B, Zhao J, Shi D, Chen X, Wang G H 2005 *Phys. Rev. A* **72** 023204

Density functional theory study of structures and electronic properties of XMg_n ($X = B, Al, n = 1-12$) clusters

Tian Fu-Yang¹⁾ Wang Yuan-Xu^{1)†} Jing Qun¹⁾ Tian Kai¹⁾ Luo You-Hua¹⁾²⁾

1) *Institute of Computational Materials Science, School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China*

2) *School of Science, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*

(Received 20 June 2007 ; revised manuscript received 30 July 2007)

Abstract

Geometry optimization and electronic properties of $BMg_n, AlMg_n$ ($n = 1-12$) clusters have been studied based on density functional theory (DFT). With the increase of the number of Mg atoms, the boron atom gradually comes into the interior of the Mg_n cluster. However, the growth patterns of $AlMg_n$ clusters are similar to that of magnesium clusters. Doping of a B or Al atom makes the average binding energy higher and the stability enhanced. The atomic configuration plays a dominant role in the stability of B, Al atom doped magnesium clusters. The induction of B, Al atoms makes the NBO charge population of host magnesium clusters obviously altered. The peak of the average NBO charges population of 3p orbital of Mg atoms in $AlMg_n$ clusters is in agreement with the stability of $AlMg_n$ ($n = 1-12$) clusters.

Keywords : density-functional theory, the lowest energy-structure, BMg_n and $AlMg_n$ clusters, NBO charge population

PACC : 3640, 6146, 3520