

B_nY ($n = 1\text{--}11$) 团簇的结构和电子性质

阮文 余晓光 谢安东 伍冬兰 罗文浪

Structural and electronic properties of the B_nY ($n = 1\text{--}11$) clusters

Ruan Wen Yu Xiao-Guang Xie An-Dong Wu Dong-Lan Luo Wen-Lang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **63**, 243101 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.243101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.243101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2014/V63/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[IrB 和 IrB₂ 力学性质的第一性原理计算](#)

[First-principles calculations of the mechanical properties of IrB and IrB₂](#)

物理学报.2014, 63(15): 153101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.153101>

[Pd_nAl[±] \(\$n = 1\text{--}8\$ \) 二元团簇的密度泛函理论研究](#)

[A density functional theory study of small bimetallic Pd_nAl[±] \(\$n = 1\text{--}8\$ \) clusters](#)

物理学报.2014, 63(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.113101>

[Pt_nAl \(\$n=1\text{--}8\$ \) 小团簇的密度泛函理论研究](#)

[A density functional theory study of small bimetallic Pt_nAl \(\$n=1\text{--}8\$ \) clusters](#)

物理学报.2014, 63(2): 023103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.023103>

[碘化铟晶体本征缺陷的第一性原理研究](#)

[First-principles study of the native defects in InI crystal](#)

物理学报.2013, 62(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.243101>

[N/Fe 共掺杂锐钛矿 TiO₂\(101\) 面协同作用的第一性原理研究](#)

[Synergistic effects in Fe/N codoped anatase TiO₂ \(101\) surface: a theoretical study based on density functional theory calculation](#)

物理学报.2013, 62(20): 203103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.203103>

$B_n Y (n = 1—11)$ 团簇的结构和电子性质*

阮文† 余晓光 谢安东 伍冬兰 罗文浪

(井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

(2014年6月18日收到; 2014年8月17日收到修改稿)

利用密度泛函理论 TPSSh 方法对 B 采用 6-311+G(d), 对 Y 采用 Lanl2dz 相对论有效势基组, 研究了 $B_n Y (n = 1—11)$ 团簇的平均结合能、二阶能量差分、最高分子占据轨道和最低空轨道之间的能级间隙、极化率和第一静态超极化率等物理化学性质. 结果表明, 随着尺寸的增大, $B_n Y (n = 1—11)$ 团簇的最低能量结构从平面逐步演变为立体结构. 随硼原子数 n 的增加, 团簇的平均结合能表明了较好的热力学稳定性, 有利于 Y 掺杂 B 团簇形成较大的块体材料. 二阶能量差分表明基态 $B_3 Y$, $B_5 Y$ 和 $B_7 Y$ 团簇较相邻团簇稳定. 能隙表明了基态 $B_3 Y$, $B_5 Y$, $B_7 Y$ 和 $B_9 Y$ 的化学稳定性较高. 综合说明 $B_n Y (n = 1—11)$ 硼团簇中, 基态 $B_3 Y$, $B_5 Y$ 和 $B_7 Y$ 具有较好的稳定性. 极化率表明基态 $B_n Y$ 团簇的电子结构随 B 原子的增加趋于紧凑, 第一静态超极化率表明基态 $B_5 Y$, $B_4 Y$, $B_3 Y$ 和 $B_6 Y$ 平面结构的团簇具有明显的非线性光学性质, 为寻找性能优异的非线性光学材料提供了一定的参考.

关键词: 密度泛函 TPSSh 方法, $B_n Y (n = 1—11)$ 团簇, 几何结构, 电子性质

PACS: 31.15.es, 21.60.Gx, 36.40.Cg

DOI: 10.7498/aps.63.243101

1 引言

团簇是由有限的原子、分子或离子以一定的键合方式构成的相对稳定的微观或微观聚集体^[1], 涉及许多未知的过程和新奇的物理现象, 为制造和发展特殊性能的新材料开辟了一条新的途径, 因而受到广泛的关注^[2,3].

硼是最轻的三价主族元素, 具有非同寻常的物理性质. 近年来, 围绕硼及富硼团簇开展了很多研究工作. 理论和实验表明, 小尺度下, 硼团簇趋于形成稳定的平面(准平面)结构^[4-8]; 从 B_{16} 至 B_{20} 的尺度范围时硼团簇开始从平面(准平面)结构过渡到环状或管状结构^[9]; 而较大硼团簇具有笼状、管状以及多层结构, 其化学键具有离域的 σ 或 π 键, 因而体系可能具有一定的芳香性^[10-12]. 由于存在单个 p 电子, 硼原子的 2s 与 2p 电子容易杂化形成 sp^2 价电子结构, 极容易与其他原子成键. 特别

是与金属结合可以形成一些具有功能特殊的团簇材料^[13,14]. 因而, 金属掺杂 B 团簇的物理化学性质成为近年来的研究热点^[15-19]. 最近文献^[20, 21]对铝掺杂的 B_9 和 B_{10} 团簇以及过渡金属 Co 和 Rh 掺杂 B_{12} 团簇的结构和电子性质从实验和理论两方面进行了详细研究; 文献^[22, 23]采用密度泛函理论对碱金属掺杂硼 $NaB_n (n = 1—9)$ 及 $Li_m B_n (m + n = 12)$ 小团簇的平衡几何结构和电子性质做了理论研究.

近年来, 研究者也对其他过渡金属作为掺杂原子与硼原子构成富硼团簇进行了研究. 如闫玉丽等^[24]利用密度泛函理论研究了 $FeB_n (n \leq 3)$ 团簇, 发现团簇总磁矩和 Fe 原子磁矩随团簇尺寸增大而减小. Liu 等^[25]研究了 Cr, Mn, Fe, Co, Ni 掺杂 $B_n (n \leq 7)$ 团簇的几何结构、电子性质及磁性等. 黄海深等^[26]利用密度泛函理论的广义梯度近似方法得到了 $B_n Ti (n = 1—12)$ 团簇的基态结构, 并讨

* 国家自然科学基金(批准号: 11364023, 11264020)、江西省教育厅科技研究项目(批准号: GJJ14567)、井冈山大学博士科研启动基金(批准号: JZB11003)和江西省原子与分子物理重点学科(批准号: 2011-2015)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ruanwensongyan@126.com

论了电子性质和磁性质. 越来越多的研究表明, 掺杂硼团簇有着许多新颖奇特的性质.

钇是一种稀土元素, 价电子排布为 $4d^1 5s^2$, 化学特性与镧(La)相似, 应用比较广泛, 如用来制造钇酸钇发光材料和氧化钇铈荧光材料等, 广泛应用于光纤通信领域. 近年研究者对钇团簇的物理化学性质做了一些研究, 如毛华平等^[3]采用密度泛函理论, 优化得到了 Y_n ($n = 2-8$) 小团簇的基态几何结构, 并计算了其电离势. 基于硼与钇的奇特物理化学性质, 研究稀土金属钇掺杂硼团簇是一件很有意义的工作. 鉴于此, 本文采用密度泛函理论对 $B_n Y$ ($n = 1-11$) 团簇结构、电子性质及进行了理论探讨, 希望能为深入研究 Y 掺杂 B 团簇及研制纳米材料提供参考.

2 计算方法

根据拓扑学采用 Gaussview 软件对 $B_n Y$ ($n = 1-11$) 团簇的各种可能构型进行结构设计和点群确定. 理论方法采用了由 Tao 等^[27]提出的 TPSSH 密度泛函方法, 该方法经 Cheng 等验证, 对于 B 团簇体系是比较实用且可信的方法^[11,12,28-31]. 理论优化计算过程采用分步进行. 首先, 对硼采用 6-31G 基组, 对 Y 采用 Lanl2dz 相对论有效势基组对所有设计的构型进行初步结构优化; 其次, 将初次优化的结构采用振动频率验证其存在的可能性, 并对可能的对称性进行点群调整, 采用同样的方法和基组重新进行结构优化, 从而确定了能量较低的稳定结构; 最后, 对硼采用 6-311+G(d) 基组进一步进行优化, 通过能量比较, 最终确定 $B_n Y$ ($n = 1-11$) 团簇的基态结构. 全部计算均在 Gaussian 09 程序包^[32]中进行.

基态 $B_n Y$ ($n = 1-11$) 团簇的平均结合能、二阶能量差分以及最低空轨道与最高占据轨道之间的能隙采用如下方程计算:

$$E_b = [E_Y + nE_B - E_{\text{tot}}(B_n Y)] / (n + 1), \quad (1)$$

$$\Delta^2 E_n = E_{\text{tot}}(B_{n+1} Y) + E_{\text{tot}}(B_{n-1} Y) - 2E_{\text{tot}}(B_n Y) \quad (n > 1), \quad (2)$$

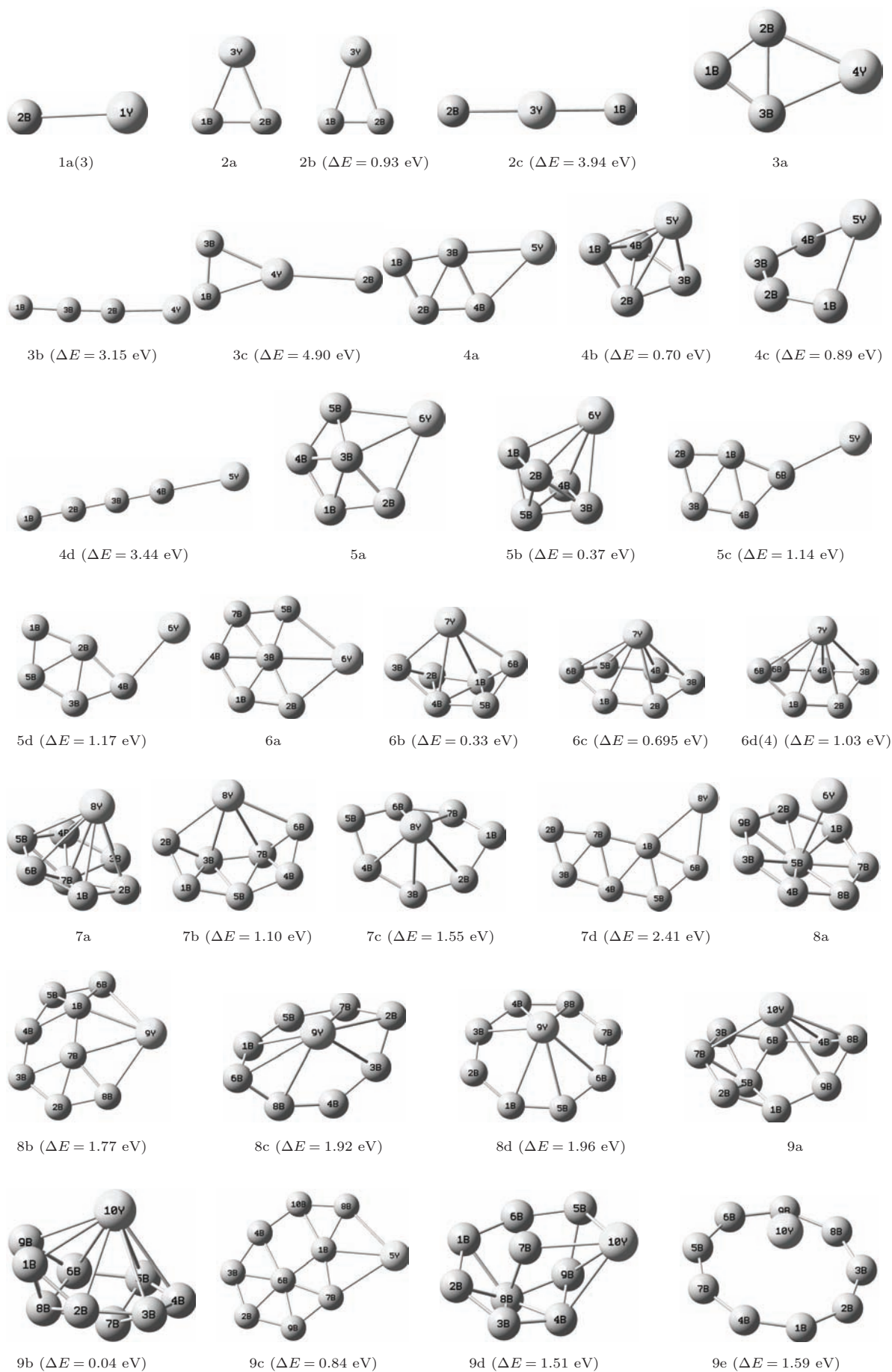
$$E_g = E_{(\text{HOMO})} - E_{(\text{LUMO})}, \quad (3)$$

式中, E_b 为 $B_n Y$ 团簇的平均结合能, E_Y 和 E_B 分别为单个 Y 和 B 原子基态能量, E_{tot} 为团簇总能量, $E_{(\text{LUMO})}$ 和 $E_{(\text{HOMO})}$ 分别为团簇的最低空轨道和最高占据轨道能量.

3 结果与讨论

3.1 几何结构

利用上述方法, 优化得到一系列 $B_n Y$ ($n = 1-11$) 团簇异构体, 图 1 绘出了部分 $B_n Y$ ($n = 1-11$) 团簇的几何结构. 如图所示, 选取能量最低的结构(图中 na)作为基态构型, 图中还绘出了部分能量较低的异构体结构, 并给出了与基态的能量差值. $n = 1$ 时(图 1(1a)), 基态 BY 为三重态结构, B—Y 键长 2.52 Å, 比 B—Li 的键长 2.01 Å^[14] 长 0.51 Å. $n = 2$ 时, 基态结构如图 1(2a) 所示, 为 C_{2v} 对称性的等腰三角形, B—B 键长 1.55 Å, B—Y 键长 2.26 Å, B—Y—B 夹角为 40.08°, 自旋多重态为二重态, 同时也优化出了一个四重态的 C_{2v} 角形结构(图 1(2b)). $B_2 Y$ 的另一种能量较低的直线型二重态结构(图 1(2c)), Y 位于两硼原子之间, 具有 $D_{\infty H}$ 对称性, B—Y 键长 2.14 Å. $B_3 Y$ 的基态结构(图 1(3a)) 是以一个 B—B 键为公共边的两个等腰三角形组成的平面四边形, 呈 C_{2v} 对称性, B—B 平均键长为 1.65 Å, B—Y 平均键长为 2.25 Å, 自旋多重态为单重态. $B_3 Y$ 另外还优化出了两种能量较低的稳定结构, 图 1(3b) 为线型 $C_{\infty v}$ 结构, 图 1(3c) 是在一个 $B_2 Y$ 等腰三角形的基础上添加一个 B 原子构成的 C_{2v} 构型, 自旋多重态均为单重态. $B_4 Y$ 最低能量结构是在菱形 B_4 的基础上添加一个 Y 原子构成的平面 C_s 结构(图 1(4a)), 平均 B—B 键长 1.65 Å, 平均 B—Y 键长 2.33 Å, 自旋多重态为二重态. 优化得出 $B_4 Y$ 存在一种能量较低的稳定异构体锥形立体结构(图 1(4b)), 能量比基态平面结构高 0.70 eV, 另外还有一个非锥形的立体结构, 能量比基态高 0.89 eV, 一个 $C_{\infty v}$ 线型结构能量比基态高 3.44 eV. $n = 5$ 时, 优化得出基态结构(图 1(5a)) 具有 C_1 对称性, 形状犹如一把铲子, 平均 B—B 键长 1.66 Å, 平均 B—Y 键长 2.54 Å, 自旋多重态为单重态. 在优化之后的结构中还存在多种其他构型的稳定结构, 图中给出了三种能量较低的异构体(图 1(5b), (5c) 和 (5d)), 都具有 C_s 对称性, 但能量均比基态的能量要高. $B_6 Y$ 优化得到六种能量较低的稳定结构, 图中给出了四种能量较低的异构体(图 1(6a), (6b), (6c) 和 (6d)), 其中能量最低的结构为图 1(6a) 所示的平面构型, 平均 B—B 键长为 1.65 Å, 平均 B—Y 键长是 2.40 Å, 自旋多重态为二重态. $n = 7$ 时优化出四种能量较低的稳定结构, 且



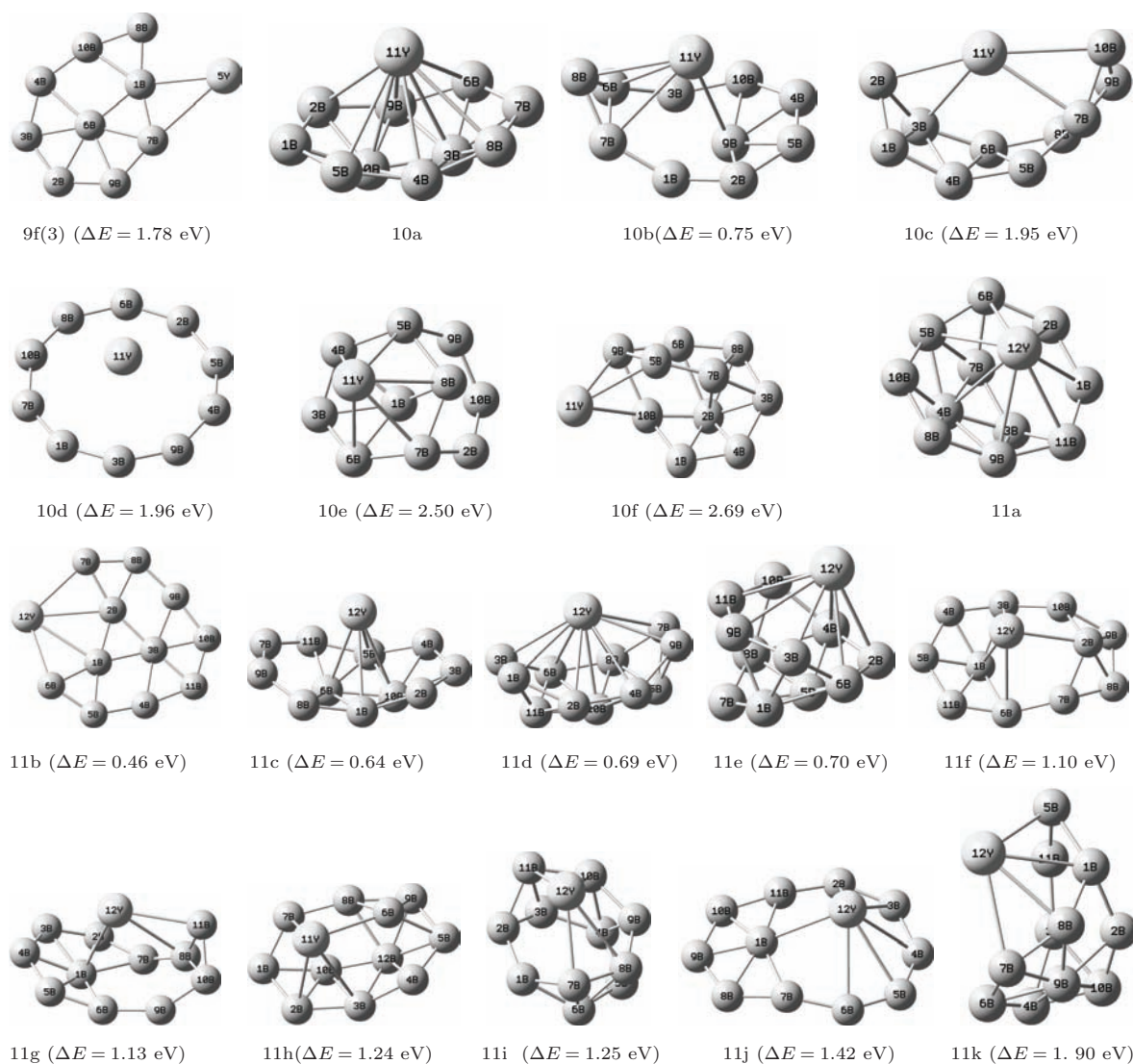


图1 B_nY ($n = 1-11$) 团簇的稳定结构

均为 C_1 对称性, 图 1(7a) 所示的伞状结构为基态, B—B 平均键长 1.64 Å, B—Y 平均键长 2.22 Å. 当 $n = 8$ 时, 优化得到了八种可能的结构, 图 1 中绘出了四种能量较低的异构体, 其中图 1(8a) 为基态结构, 具有 C_1 对称性的伞状构型, B—B 平均键长 1.68 Å, B—Y 平均键长 2.57 Å, 自旋多重态为二重态. 优化得到了 11 种 B_9Y 的可能结构, 图 1 中绘出了 6 种能量较低的异构体结构, 其中基态结构如图 1(9a) 所示, 平均 B—B 键长 1.63 Å, 平均 B—Y 键长 2.55 Å, 为具有 C_1 对称性的单重态团簇. $n = 10$ 时, 优化出了 10 种可能的结构, 图 1 中绘出了 6 种能量较低的异构体, 基态结构(图 1(10a)) 具有 C_1 对称性, 平均 B—B 键长 1.62 Å, 平均 B—Y 键长为 2.59 Å, 自旋多重态为二重态. $n = 11$ 时, 优化出 16 种能量较低的可能结构, 图 1 中绘出了 11

种能量较低的异构体, 其中基态结构为图 1(11a) 所示, 平均 B—B 键长 1.61 Å, 平均 B—Y 键长 2.55 Å, 自旋多重态为单重态.

基态 B_nY ($n = 1-11$) 团簇的能量、对称性和键长列在表 1. 由表 1 可见, $n = 1$ 的团簇结构具有 $C_{\infty v}$ 对称性, $n = 2, 3$ 时团簇结构呈 C_{2v} 对称, 而当 $n \leq 6$ 的团簇基态呈平面结构, $n > 6$ 时, 基态的结构为立体型, 且 Y 原子位于 B_n 主团簇外围; B—B 和 B—Y 平均键长随 n 的增大没有明显的变化规律, 但 B 原子趋于紧凑形成主团簇, 使 B—B 成键数目尽可能多, 以利于形成稳定的团簇.

3.2 稳定性分析

为研究掺杂后团簇的相对稳定性及电子性质, 表 2 给出了基态 B_nY ($n = 1-11$) 的平均结合能

(E_b)、二阶能量差分($\Delta^2 E_n$)和能隙(E_g)。图2给出了 B_nY ($n = 1-11$)基态的平均结合能随硼原子数 n 的变化趋势。图2可见, 随硼原子数 n 的增加团簇的平均结合能也增大。平均结合能越大意味着从平均的角度, 结合一个原子所释放的能量越多, 体系也就越稳定。 $n < 7$ 时, 平均结合能变化差距较大, 说明团簇尺度较小时, 尺寸的

变化对团簇的物理化学性质影响较大; 当 $n > 7$ 时, 平均结合能变化比较平缓, 说明随尺度的进一步增大, 尺寸的变化对团簇的物理化学性质影响趋于缓和, 但总体上, Y 掺杂硼团簇后随硼原子数 n 的增加其平均结合能增大, 表明 Y 掺杂硼团簇的热力学稳定性较高, 有利于形成较大的块体材料。

表1 基态 B_nY ($n = 1-11$)团簇结构的能量、对称性和平均键长

团簇	对称性	能量/eV	B—B 平均键长/Å	B—Y 平均键长/Å
BY	$C_{\infty v}$	-1698.90	—	2.52
B ₂ Y	C_{2v}	-2376.07	1.55	2.26
B ₃ Y	C_{2v}	-3052.57	1.65	2.25
B ₄ Y	C_s	-3728.59	1.65	2.33
B ₅ Y	C_1	-4405.19	1.66	2.54
B ₆ Y	C_s	-5081.94	1.65	2.40
B ₇ Y	C_1	-5760.20	1.64	2.22
B ₈ Y	C_1	-6436.57	1.68	2.57
B ₉ Y	C_1	-7113.12	1.63	2.55
B ₁₀ Y	C_1	-7790.07	1.62	2.59
B ₁₁ Y	C_1	-8466.56	1.61	2.55

表2 基态 B_nY ($n = 1-11$)的平均结合能(E_b)、二阶能量差分($\Delta^2 E_n$)和能隙(E_g)

团簇	E_b /eV	$\Delta^2 E_n$ /eV	E_g /eV
BY	1.17	—	1.08
B ₂ Y	2.77	0.67	1.72
B ₃ Y	3.41	0.48	2.03
B ₄ Y	3.70	-0.58	1.48
B ₅ Y	3.99	-0.15	1.75
B ₆ Y	4.22	-1.51	1.55
B ₇ Y	4.58	1.89	2.18
B ₈ Y	4.66	-0.18	0.79
B ₉ Y	4.73	-0.40	2.55
B ₁₀ Y	4.83	0.46	1.56
B ₁₁ Y	4.87	—	1.29

图3绘出了 B_nY ($n = 1-11$)基态结构的二阶能量差分随硼原子数 n 的变化规律。在团簇物理中, 二阶能量差分是反映团簇化学稳定性的一个非常敏感的物理量。其值越大, 相对应的团簇的稳定性越高。从图3可以看出, 在 $n = 2, 3$ 和 $7, 10$ 时,

二阶能量差分最大, 说明 $B_2Y, B_3Y, B_7Y, B_{10}Y$ 的化学稳定性较高。而 $n = 6$ 时, 二阶能量差分比相邻团簇的二阶能量差分小了很多, 说明 B_6Y 团簇较相邻团簇稳定性最低。同时发现随 n 的增大, 二阶能量差分总体呈振荡趋势, 但 $\Delta^2 E_n$ 几乎在零附近振荡, 说明钇原子的掺入使硼团簇的化学稳定性有所降低。

为进一步考察基态 B_nY ($n = 1-11$)团簇的化学稳定性和成键特性, 计算了基态 B_nY ($n = 1-11$)团簇分子的最高占据轨道(HOMO)、最低空轨道(LUMO)能量及能隙。从电子跃迁的角度考虑, 分子的能隙是反映电子从HOMO跃迁到LUMO的重要指标, 它反映了团簇参与化学反应的能力。图4可见, 在 $n = 3, 5, 7$ 和 9 时, 曲线出现峰值, 说明 B_3Y, B_5Y, B_7Y 和 B_9Y 的能隙较大, 表明 $n = 3, 5, 7$ 和 9 时电子从HOMO跃迁到LUMO所需的能量较大, 电子不易发生跃迁, 从而表现为化学活性较差, 稳定性较高。

综合考虑团簇的平均结合能、二阶能量差分和能隙, 在 B_nY ($n = 1-11$)硼团簇中 $B_3Y, B_5Y,$

B₇Y 具有较强的稳定性.

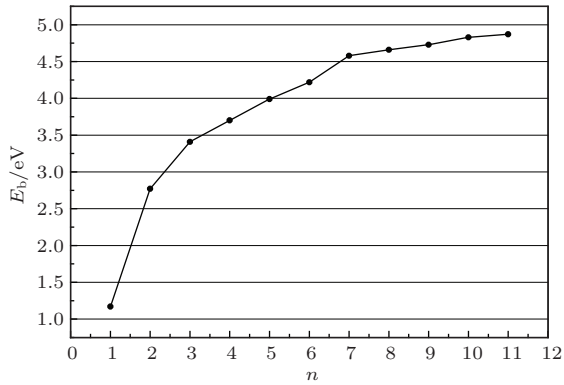


图2 基态 B_nY (n = 1—11) 团簇结构的平均结合能 (E_b)

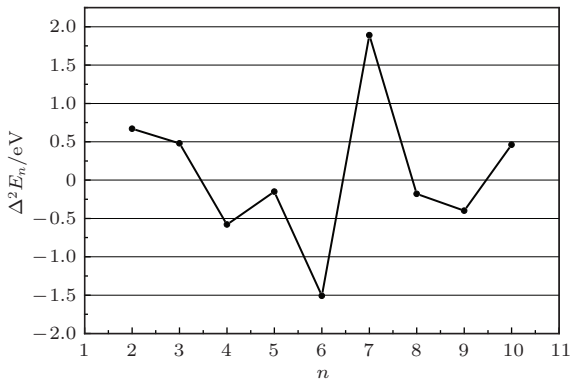


图3 基态 B_nY 团簇结构的二阶能量差分 (Δ²E_n)

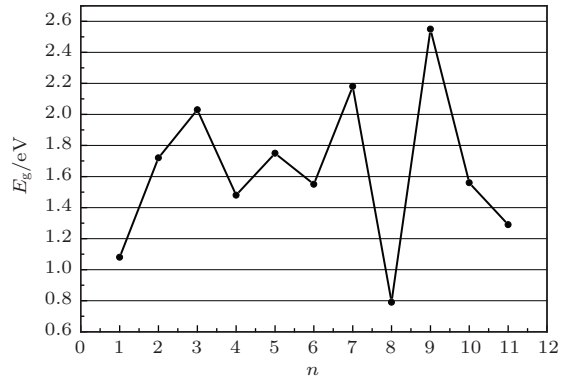


图4 基态 B_nY (n = 1—11) 团簇结构的能隙 (E_g)

3.3 B_nY (n = 1—11) 团簇基态结构的极化率分析

极化率和超极化率表征体系对外电场的响应决定体系的非线性光学性质, 同时还能影响分子间的诱导力、色散力等长程相互作用以及碰撞过程的散射截面等^[33]. 为考察 B_nY (n = 1—11) 团簇对外场的响应, 由 (4) 和 (5) 式计算极化率张量的平均值 ⟨α⟩、平均线性极化率 ⟨α⟩/n 和极化率的各向异性不变量 Δα, 而静态第一超极化率 β₀ 可由 (6) 式计算^[34].

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ})/3, \tag{4}$$

$$\Delta \alpha = \left[\frac{(\alpha_{XX} - \alpha_{YY})^2 + (\alpha_{YY} - \alpha_{ZZ})^2 + (\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX})^2 + 6(\alpha_{XY}^2 + \alpha_{YZ}^2 + \alpha_{XZ}^2)}{2} \right]^{\frac{1}{2}}, \tag{5}$$

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{\frac{1}{2}}, \tag{6}$$

其中, $\beta_i = \frac{3}{5}(\beta_{ijj} + \beta_{ikk} + \beta_{iii})$ (i, j, k = x, y, z).

表3 B_nY (n = 1—11) 基态团簇的极化率

团簇	α _{XX}	α _{XY}	α _{YY}	α _{XZ}	α _{YZ}	α _{ZZ}	⟨α⟩	⟨α⟩/n	Δα
BY	141.2	0	141.2	0	0	200.4	160.9	80.5	59.2
B ₂ Y	165.8	0	103.7	0	0	124.3	131.3	43.8	54.8
B ₃ Y	110.6	-16.1	143.4	36.0	-20.9	129.7	127.9	32.0	82.4
B ₄ Y	143.5	-6.6	171.3	-24.2	37.9	277.3	197.4	39.5	145.4
B ₅ Y	122.8	47.0	159.7	-12.8	-2.8	166.9	149.8	25.0	93.9
B ₆ Y	162.7	-30.6	120.7	-2.3	0.8	200.2	161.2	23.1	87.0
B ₇ Y	136.9	0	146.4	5.5	0	143.3	142.2	17.8	28.1
B ₈ Y	213.2	0.1	291.6	0.1	-0.1	213.1	239.3	26.6	78.5
B ₉ Y	199.7	18.6	159.9	-15.4	2.7	146.3	168.6	16.9	63.9
B ₁₀ Y	203.8	-23.9	131.4	20.8	-7.1	186.1	173.8	15.8	86.2
B ₁₁ Y	179.8	36.8	173.8	0	0	197.4	183.7	15.3	67.2

表4 B_nY ($n = 1-11$) 团簇基态的静态第一超极化率

团簇	β_{xxx}	β_{xyx}	β_{yyx}	β_{yyy}	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_0
BY	0	0	0	0	-1273.7	0	-1273.7	0	0	-4633.5	4308.5
B ₂ Y	2183.7	0	771.6	0	0	0	0	862.0	0	0	2290.4
B ₃ Y	2317.6	-892.0	597.6	-2659.2	839.9	210.9	776.2	516.9	-780.4	2841.7	4260.2
B ₄ Y	-1843.7	702.5	-365.6	963.2	3355.4	243.3	2086.6	674.8	-643.4	3316.2	5370.1
B ₅ Y	2899.4	1398.6	2116.3	5120.3	-593.9	-431.9	-1217.9	1144.2	1448.7	-1651.0	6389.9
B ₆ Y	-343.8	38.6	-117.9	183.9	1122.8	82.3	1235.9	-137.8	68.9	3507.9	3542.6
B ₇ Y	1487.7	-0.4	359.7	-0.7	-444.0	0.2	-207.7	496.0	-0.5	-701.7	1623.7
B ₈ Y	5.6	1456.5	-6.5	-3212.8	-4.8	-16.9	11.7	0.1	1465.8	-5.0	174.3
B ₉ Y	127.9	-169.7	40.9	-122.6	259.2	42.3	295.9	134.7	-460.7	876.2	987.3
B ₁₀ Y	-163.2	-170.6	8.2	-357.0	-29.9	-41.5	26.2	-41.2	-134.1	-5.9	414.1
B ₁₁ Y	-600.3	254.7	39.6	747.3	0.2	0	-0.1	-100.8	-77.4	0	682.1

由表3可见, 对于 B_nY ($n = 1-11$) 基态团簇结构, 极化率张量的平均值随 n 的增大而增大, 表明原子间的成键相互作用随 n 的增大而增强; 平均线性极化率随 n 的增大呈下降趋势, 表明 B_nY 团簇的电子结构随B原子的增加趋于紧凑; 极化率各向异性不变量随团簇尺寸的变化情况表明, 团簇为平面结构($n = 3-6$)时较大, 立体结构时基本比较平稳, 说明 B_nY 基态团簇中, 在 n 较小时, 团簇处于平面结构下极化率各向异性变化的起伏比较明显, 而随 n 的增大, 团簇处于立体结构下极化率各向异性变化的起伏不大, 表明随团簇尺度的增大团簇基本形成了一定的堆积方式. 即B原子堆积形成整体三维结构的趋势, Y相当一个配位原子与 B_n 主团簇构成配位化合物团簇. B_nY ($n = 1-11$) 基态团簇的静态第一超极化率 β_0 如表4所示, 当团簇结构为平面或准平面构型时(如 B_5Y , B_4Y , B_3Y 和 B_6Y), 团簇均具有较大的静态第一超极化率, 表明平面或准平面构型的团簇具有比较明显非线性光学性质, 这为寻找性能优异的非线性光学材料提供了有益的信息.

4 结 论

利用密度泛函TPSSH方法研究了 B_nY ($n = 1-11$) 团簇的结构、平均结合能、二阶能量差分 and 电子最高占据轨道、最低空轨道能量及能隙, 并对基态结构的极化率做了具体分析, 结果表明:

1) 理论上获得了 B_nY ($n = 1-11$) 团簇的基

态结构和多种低能异构体, 在 B_nY ($n = 1-11$) 团簇中, B原子有自成一体趋势, Y作为配位原子与 B_n 主体构成配合物团簇;

2) B_nY 团簇的能隙和二阶能量差分表现出“奇-偶”振荡现象和“幻数”效应, 当 $n = 3, 5, 7$ 时, 团簇的稳定性较高, 即 $n = 3, 5, 7$ 为幻数;

3) 极化率张量的平均值表明 B_nY 团簇中原子间的成键相互作用随 n 的增大而增强; 平均线性极化率随 n 的增大, 整体呈下降趋势; $n > 6$ 时, 极化率各向异性不变量随团簇尺寸的增加起伏不大, 表明立体构型团簇的电子结构随B原子的增加趋于紧凑;

4) 静态第一超极化率表明平面团簇 B_5Y , B_4Y , B_3Y 和 B_6Y 具有明显非线性光学性质, 为寻找性能优异的非线性光学材料提供了一定的参考.

参考文献

- [1] Wang G H 1994 *Prog. Phys.* **14** 121 (in Chinese) [王广厚 1994 物理学进展 **14** 121]
- [2] Lei X L, Wang Q L, Yan Y L, Zhao W J, Yang Z, Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4484 (in Chinese) [雷雪玲, 王清林, 闫玉丽, 赵文杰, 杨致, 罗友华 2007 物理学报 **56** 4484]
- [3] Mao H P, Yang L R, Wang H Y, Zhu Z H, Tang Y J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5126 (in Chinese) [毛华平, 杨兰蓉, 王红艳, 朱正和, 唐永建 2005 物理学报 **54** 5126]
- [4] Boustani I 1997 *Phys. Rev. B* **55** 16426
- [5] Marques M A L, Botti S 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 014310
- [6] Alexandrova A N, Boldyrev A I, Zhai H J, Wang L S 2005 *Coord. Chem. Rev.* **250** 2811

- [7] Sergeeva A P, Zubarev D Y, Zhai H J, Boldyrev A I, Wang L S 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 7244
- [8] Sergeeva A P, Averkiev B B, Zhai H J, Boldyrev A I, Wang L S 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 224304
- [9] Johansson M P 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 524
- [10] Zubarev D Y, Boldyrev A I 2007 *J. Comput. Chem.* **28** 251
- [11] Cheng L J 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 104301
- [12] Yuan Y, Cheng L J 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 044308
- [13] Yan Q B, Sheng X L, Zheng Q R, Su G 2011 *Sci. China G: Physics, Mechanics, Astronomy* **41** 29 (in Chinese) [闫清波, 胜献雷, 郑庆荣, 苏刚 2011 中国科学: 物理学 力学 天文学 **41** 29]
- [14] Ruan W, Wu D L, Luo W L, Yu X G, Xie A D 2014 *Chin. Phys. B* **23** 023102
- [15] Zeng X B, Zhu X L, Li D H, Chen Z J, Ai Y W 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 153101 (in Chinese) [曾小波, 朱晓玲, 李德华, 陈中钧, 艾应伟 2014 物理学报 **63** 153101]
- [16] Gu J B, Yang X D, Wang H Q, Li H F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 043102
- [17] Liu Z F, Lei X L, Liu L R, Liu H Y, Zhu H J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 023101
- [18] Liu L R, Lei X L, Chen H, Zhu H J 2009 *J. At. Mol. Phys.* **26** 474 (in Chinese) [刘立仁, 雷雪玲, 陈杭, 祝恒江 2009 原子与分子物理学报 **26** 474]
- [19] Li Q S, Jin Q 2004 *Phys. Chem. A* **108** 855
- [20] Li W L, Romanescu C, Galeev T R, Wang L S, Boldyrev A I 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 10391
- [21] Popov I A, Li W L, Piazza Z A, Boldyrev A I, Wang L S 2014 *J. Phys. Chem.* **118** 8098
- [22] Ruan W, Xie A D, Yu X G, Wu D L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 043102 (in Chinese) [阮文, 谢安东, 余晓光, 伍冬兰 2012 物理学报 **61** 043102]
- [23] Ruan W, Xie A D, Wu D L, Luo W L, Yu X G 2014 *Chin. Phys. B* **23** 033101
- [24] Yan Y L, Zhao W J, Gao L Z, Hou W Z, Wang Y X 2008 *J. At. Mol. Phys.* **25** 590 (in Chinese) [闫玉丽, 赵文杰, 高丽珍, 侯卫周, 王渊旭 2008 原子与分子物理学报 **25** 590]
- [25] Liu X, Zhao G F, Guo L J, Jing Q, Luo Y H 2007 *Phys. Rev. A* **75** 063201
- [26] Huang H S, Wu L F, Zhao D Q, Wang X M, Huang X W, Li Y C 2011 *J. At. Mol. Phys.* **28** 676 (in Chinese) [黄海深, 伍良福, 赵冬秋, 王小满, 黄晓伟, 李蕴才 2011 原子与分子物理学报 **28** 676]
- [27] Tao J, Perdew J P, Staroverov V N, Scuseria G E 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 146401
- [28] Li L F, Xu C, Cheng L J 2013 *Comput. Theor. Chem.* **1021** 144
- [29] Yuan Y, Cheng L J 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 024301
- [30] Li L F, Cheng L J 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 094312
- [31] Li L F, Xu C, Jin B K, Cheng L J 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 174310
- [32] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, et al. 2009 *Gaussian 09, Revision A. 02.* (Wallingford: Gaussian, Inc.)
- [33] Zhang X R, Gao C H, Wu L Q, Tang H S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5429 (in Chinese) [张秀荣, 高从花, 吴礼清, 唐会帅 2010 物理学报 **59** 5429]
- [34] Ma F, Zhou Z J, Li Z R, Wu D, Li Y, Li Z S 2010 *Chem. Phys. Lett.* **488** 182

Structural and electronic properties of the B_nY ($n = 1-11$) clusters*

Ruan Wen[†] Yu Xiao-Guang Xie An-Dong Wu Dong-Lan Luo Wen-Lang

(College of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

(Received 18 June 2014; revised manuscript received 17 August 2014)

Abstract

The geometric structures, electronic properties, average binding energies, second-order energy differences and energy gaps of B_nY ($n = 1-11$) clusters are systematically studied using the density functional theory (DFT) TPSSh method with 6-311+G(d) basis set for B atoms and Lanl2dz relativistic effective core potential basis set for Y atom. It is found that with the size increasing, the lowest energy structures of B_nY ($n = 1-11$) clusters gradually evolve from planar shape to cubic structure. With the atoms of B increasing, the average binding energies of the ground state of B_nY ($n = 1-11$) clusters increase. The second-order energy differences and the energy gaps of the ground states of B_nY ($n = 1-11$) clusters show that B_3Y , B_5Y and B_7Y clusters possess relatively high stabilities. The polarization and the first static hyperpolarizability studied show that the plane structures of B_5Y , B_4Y , B_3Y and B_6Y clusters have larger nonlinear optical properties.

Keywords: TPSSh method (DFT), B_nY ($n = 1-11$) clusters, geometric structure, electronic property

PACS: 31.15.es, 21.60.Gx, 36.40.Cg

DOI: [10.7498/aps.63.243101](https://doi.org/10.7498/aps.63.243101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11364023, 11264020), the Science Foundation of Education Committee of Jiangxi Province, China (Grant No. GJJ14567), the Doctoral Startup Fund of Jingguangshang University, China (Grant No. JZB11003), and the Key Subject of Atomic and Molecular Physics in Jiangxi Province, China (Grant No. 2011-2015).

† Corresponding author. E-mail: ruanwensongyan@126.com