

第一性原理对 Ge_nB ($n = 12-19$) 团簇的最低能量结构及其电子性质的研究

井 群¹⁾ 张 俊¹⁾ 王清林¹⁾ 罗有华^{1) 2)}*

1) 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)

(2006 年 11 月 21 日收到, 2007 年 1 月 31 日收到修改稿)

利用第一性原理在广义梯度近似下, 研究了 Ge_nB ($n = 12-19$) 团簇的结构和电子性质. 结果表明: Ge_nB ($n = 12-19$) 团簇具有较大的能隙, 这些团簇的最低能量结构包含有 Ge_9 或 Ge_{10} 结构单元, B 原子嵌套在 Ge_n 团簇中和 B 原子替代 Ge_{n+1} 团簇的 Ge 原子是构成 Ge_nB 团簇的两种主要生长模式; $n = 17$ 是团簇的幻数.

关键词: Ge_nB 团簇, 最低能量结构, 电子性质

PACC: 3640, 3640B

1. 引 言

团簇是由若干原子、分子或者离子通过物理或化学结合力而组成的相对稳定的微观或者亚微观聚集体, 其性质既不同于固体和液体, 又不同于组成它的单体, 具有明显的尺寸效应. 团簇结构和性质的研究对于理解物质从微观向宏观过渡具有重要的意义, 其特殊的物理和化学特性业已引起物理、化学、材料、微电子和光子学等诸多领域学者的广泛兴趣^[1-5]. 团簇物理学的基础任务是了解团簇的组成结构以及这些结构和性质如何随尺寸而变化^[6].

自 1980 年代以来, 半导体团簇以其重要的基础研究意义和潜在的应用价值引起人们的广泛关注. 人们在理论和实验方面做了大量工作, 也取得了一系列研究成果^[7-13]. Wang 等^[14]采用 DMOL3 软件包利用密度泛函理论 (DFT) 在广义梯度近似 (GGA) 下研究了 Ge_n ($n = 2-25$) 团簇的几何结构和电子性质; 文献 [15, 16] 研究了中等尺寸的 Ge 团簇的最低能量结构; Wang 和 Han^[17]采用 UB3LYP/LanL2DZ 基组讨论了 CuGe_n 团簇的性质并与纯的 Ge_n 团簇进行了比较. Gopakumar 等^[18]研究了团簇 Ge_nLi^m 中性及带电的电子结构和稳定性; Wu 等^[19]仔细研究了过渡金属掺杂 Si 团簇对于电子结构和化学键的影响.

Nigam 等^[20, 21]研究 Si_n , Si_n^- , PSi_{n-1} 团簇和 Si_n , Si_n^+ , AlSi_{n-1} 团簇的结构和电子属性, 发现 PSi_{n-1} 团簇的几何结构和负电性团簇 Si_n^- 的几何结构相似, 而与纯的 Si_n 团簇不同; 对于 AlSi_{n-1} 团簇而言, 掺杂原子 Al 倾向于替代那些在 Si_n 团簇中具有较高配位数的 Si 原子而形成 AlSi_{n-1} 团簇的基态结构. Kumar 等^[11]研究了过渡金属掺杂的 Ge 团簇的结构和电子性质, 发现具有较大的最高已占据分子轨道 (HOMO)-最低未占据分子轨道 (LUMO) 能隙 (2 eV 左右), 这为获得新型的团簇组装材料提供了可能性.

虽然人们对于 Ge_n 团簇及其掺杂团簇 $X\text{Ge}_n$ (X 表示所掺杂的元素) 进行了大量卓有成效的研究, 但大都局限于纯的 Ge 团簇和过渡金属 (TM) 掺杂团簇, 尚未发现有 Ge_nB 团簇的相关研究报道. 本文研究了 Ge_nB ($n = 12-19$) 团簇的几何结构和电子性质, 发现团簇的最低能量结构具有与已知文献不同的结构特性, 这对于进一步了解团簇的结构随团簇尺寸的增加不断变化的规律有所帮助, 该团簇具有较大的能隙, 这对于获得良好光电性能的材料具有重要的意义.

2. 计算方法

DFT 对 Ge_nB ($n = 12-19$) 团簇的结构以及电子

* 通讯联系人. E-mail: yhluo@siom.ac.cn

性质的计算由 DMOL3^[22]软件执行. 在考虑 GGA^[23]和 RPBE 交换-关联势^[24]的情况下, 采用密度泛函半经验有效核势(DFT-semi-core pseudopotentials)以及添加一个 p 轨道极化函数的双数字型基组(DNP)对所考察体系进行了计算. 优化过程中, 能量的收敛标准为 2.0×10^{-5} a. u. .

团簇初始构型的选取是一项基础的并富有挑战性的工作. 初始构型的选取, 对于能否在优化过程中找到多维势能面的全域极小点具有十分重要的意义. 然而, 随着团簇尺寸的增加, 可能的构型数目急剧增加, 这给快速、合理、有效地选择构型增加了极大的困难. 本文首先优化了 Ge_n ($n = 12-19$) 团簇的结构, 然后再在优化好的 Ge_n ($n = 12-19$) 团簇结构的基础上寻找 $Ge_n B$ 团簇合适的初始构型进行进一步优化. 其方法是, 用 B 原子替代一个 Ge 原子而得到 $Ge_{n-1} B$, 或者在 Ge_n 团簇结构上采用边戴帽(edge-capped)面戴帽(face-capped)嵌套(concaved)等方法添加一个 B 原子而得到 $Ge_n B$, 抑或是在 $Ge_{n-1} B$ 团簇结构上采用上述戴帽的方法添加一个 Ge 原子而得到 $Ge_n B$ 团簇.

表 1、表 2 分别给出了采用与 $Ge_n B$ 同样的方法所得到 Ge_n 团簇以及 B_n 团簇的平均结合能, 并与相关的实验数据进行了对比. 在表 1 中, E_b^a 是本文所得到的平均结合能, E_b^b 为文献 [25] 所给出的由实验所得到的平均结合能, 而 E_b^c 为文献 [14] 中由 Wang

表 1 Ge_n ($n = 12-19$) 团簇的平均结合能

团簇	E_b^a	E_b^b [25]	E_b^c [14]
Ge_{12}	3.17	3.21	3.26
Ge_{13}	3.13	3.12	3.29
Ge_{14}	3.20	3.14	3.34
Ge_{15}	3.22	3.15	3.34
Ge_{16}	3.20	3.17	3.35
Ge_{17}	3.15	3.15	3.31
Ge_{18}	3.24	3.15	3.34
Ge_{19}	3.22	3.15	3.31

表 2 B_n ($n = 2-5$) 团簇的平均结合能

团簇	E_b^d	E_b^e [26]
B_2	1.67	1.54 ^[27]
B_3	3.19	3.15
B_4	3.79	3.79
B_5	4.12	4.23

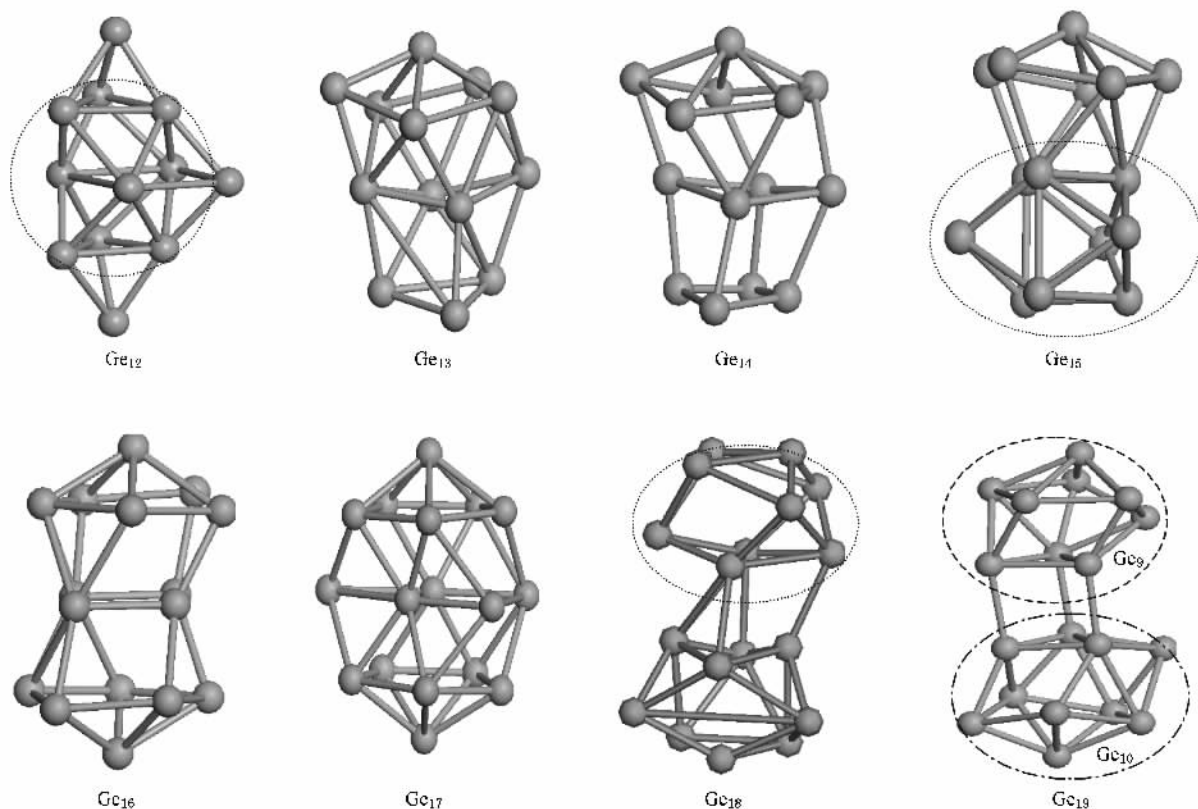
等采用与本文不同的方法所得到平均结合能. 在表 2 中, E_b^d 是本文所得到的平均结合能, E_b^e 是文献 [26] 所得到的 B_n ($n = 3-5$) 团簇的平均结合能, 而实验所测得的 B_2 二聚体的平均结合能则由文献 [27] 给出. 从表 1、表 2 可以看出, 本文所得的数据与实验值符合很好. 特别是本文所得到的数据, 和 Wang 等在文献 [14] 中采用不同的方法所得到的平均结合能相比, 本文的计算结果更接近实验数据. 可以认为, 本文所得到的 Ge_n ($n = 12-19$) 团簇的结构是可靠的, 由此得到 $Ge_n B$ 团簇的初始构型是可行的, 对 $Ge_n B$ ($n = 12-19$) 团簇所采用的计算方法是可信的, 由此所得的 $Ge_n B$ 团簇的结论也是可靠的.

3. 结果及讨论

3.1. Ge_n ($n = 12-19$) 团簇及 $Ge_n B$ ($n = 12-19$) 团簇的最低能量结构

图 1、图 2 分别给出了 Ge_n ($n = 12-19$) 团簇及 $Ge_n B$ ($n = 12-19$) 团簇的最低能量几何结构, 其中深色球表示 Ge 原子, 而浅色球表示 B 原子.

Ge_{12} 的最低能量几何结构为层状结构, 根据每层所含原子数可以描述为 1-3-4-3-1 结构, 其中 1, 3, 4, 3, 1 分别代表各层所含原子数. 这和文献 [15] 的结果一致, 而不是通常所认为的二十面体形状. Bulusu 等^[15]认为该结构含有三戴帽三棱柱(tri-capped trigonal prism, 简记为 TTP)结构单元(图 1 中虚线内所表示部分). Ge_{13} 的最低能量结构仍为层状结构, 可以描述为 1-5-4-3 结构. 这与文献 [14, 15] 所得到的 1-4-4-4 层状结构有所不同, 可以认为是戴帽的 Ge_{12} 层状结构(1-4-4-3). Ge_{14} 团簇的最低能量结构可以描述为 1-5-4-4 层状结构, 这与文献 [14, 15] 所得到的结构相似. Ge_{15} 团簇的最低能量结构为 1-5-3-3-3 层状结构, 包含一个 TTP 结构单元(图 1 中虚线内所表示部分). 这和文献 [15] 的结果一致, 而不是文献 [14] 所给出的 1-5-3-5-1 结构. Ge_{16} 团簇的最低能量结构为 1-5-4-5-1 的层状结构, 这和文献 [14] 的结果一致. Ge_{17} 团簇的最低能量结构为 1-5-5-5-1 的层状结构, 这和文献 [14] 所得的结构一致. Ge_{18} 团簇的最低能量结构由两个结构不同的 Ge_9 团簇结构单元组成: 结构为 TTP 的 Ge_9 团簇(图 1 中虚线所示部分)和结构为戴帽的反四棱柱的 Ge_9

图 1 Ge_n ($n = 12-19$) 团簇的最低能量几何结构

团簇结构单元. Ge_{19} 团簇的最低能量结构有两个结构单元组成: Ge_9 和 Ge_{10} 团簇结构单元(图中分别用短划线和点划线标出). Ge_9 单元为层状的 1-5-3 结构, Ge_{10} 单元为双戴帽的六面体结构. Ge_{19} 团簇的这种结构与文献 [14, 15] 均不同. 从 Ge_n ($n = 12-19$) 团簇的最低能量结构可以看到, 这些团簇都包含有一些特殊的结构单元, 例如 Ge_{12} , Ge_{15} 和 Ge_{18} 团簇包含有 TTP 结构单元, Ge_{13} 和 Ge_{19} 团簇包含有四边双锥结构的 Ge_{10} 结构单元, 而 Ge_{14} , Ge_{15} 和 Ge_{16} 团簇包含有结构为 1-5-4 层状结构的 Ge_{10} 结构单元. 值得一提的是, Wang 和 Han 在文献 [17] 中提到, 对于纯 Ge 团簇, Ge_9 , Ge_{10} 是幻数团簇.

$Ge_{12}B$ 团簇的最低能量结构是由一个 Ge_{12} 团簇的亚稳态结构嵌套一个 B 原子而成, 在 Ge_{12} 团簇最低能量结构基础上嵌套或者在 Ge_{13} 团簇的最低能量结构基础上替代一个 Ge 原子所得到的构型能量均比该结构能量高, 为亚稳态结构. $Ge_{13}B$ 的最低能量结构是在 Ge_{13} 团簇的亚稳态结构上嵌套一个 B 原子而成, 在 Ge_{13} 团簇最低能量结构上嵌套 B 原子或者替代一个 Ge_{14} 团簇的 Ge 原子而成的结构能量较高,

为亚稳态结构. $Ge_{14}B$ 团簇的最低能量结构如图 2 所示. 与 $Ge_{12}B$ 及 $Ge_{13}B$ 不同, $Ge_{14}B$ 团簇的最低能量结构是 B 原子替代 Ge_{15} 团簇亚稳态结构的一个 Ge 原子而得到的. $Ge_{14}B$ 团簇的最低能量结构由相互重叠的 Ge_9 和 Ge_8B 团簇结构单元组成, 图 2 中分别用短划线和点划线标出. Ge_9 单元的结构为 1-5-3 层状结构, Ge_8B 单元为 B 原子替代 Ge_9 (1-5-3 层状结构) 团簇顶端的 Ge 原子而成. $Ge_{15}B$ 团簇的最低能量结构见图 2, 是由 Ge_{15} 团簇的亚稳态嵌套一个 B 原子而得到. 该结构与 Ge_{16} 团簇的最低能量结构相似, 但用一个 B 原子在 Ge_{16} 团簇最低能量结构基础上替换一个 Ge 原子而得到的结构能量较高, 为亚稳态. 与前面的团簇生长模式不同, $Ge_{16}B$ 团簇的最低能量结构是在 Ge_{16} 团簇的最低能量结构基础上嵌套一个 B 原子而得到的. $Ge_{17}B$ 团簇的最低能量结构与 $Ge_{14}B$ 团簇相似, 也是有两部分组成, 在图中分别用短划线和点划线标出. 其结构单元和 $Ge_{14}B$ 团簇的组成结构单元相同, 但两者没有重叠. $Ge_{18}B$ 团簇的最低能量结构与 Ge_{19} 团簇的最低能量结构相似, 是由 B 原子替代 Ge_{19} 团簇的最低能量结构中配

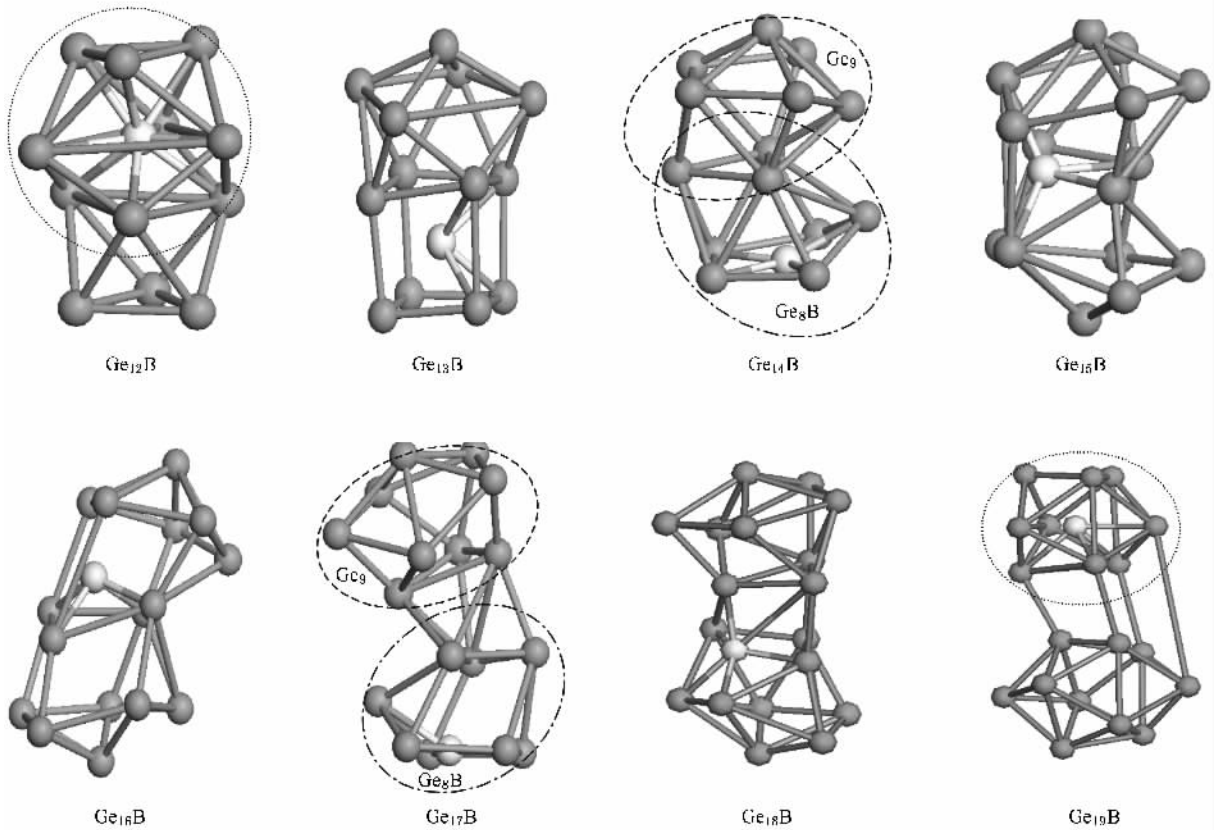


图2 $Ge_n B$ ($n = 12-19$) 团簇的最低能量几何结构 深色球表示 Ge 原子, 浅色球表示 B 原子

位数较高的 Ge 原子而成. $Ge_{19} B$ 团簇的最低能量结构是在 Ge_{19} 团簇结构的基础上嵌套一个 B 原子得到. 该结构与 $Ge_{14} B$ 以及 $Ge_{17} B$ 团簇相似, 有两部分组成(图2), 其中包含 TPP 结构单元. 从 $Ge_n B$ ($n = 12-19$) 团簇的最低能量结构可以看出, 主要有两种生长模式: 在 Ge_n 团簇结构的基础上嵌套一个 B 原子而得到 $Ge_n B$ 团簇的最低能量结构(例如 $Ge_{12} B$, $Ge_{13} B$, $Ge_{15} B$, $Ge_{16} B$, $Ge_{19} B$ 等); 替代一个 Ge_{n+1} 团簇的 Ge 原子而得到 $Ge_n B$ 团簇的最低能量结构(例如 $Ge_{14} B$, $Ge_{17} B$, $Ge_{18} B$ 等). 值得一提的是, $Ge_{14} B$ 和 $Ge_{17} B$ 团簇, 两者具有相同的结构单元, 包含一个幻数团簇 Ge_9 和由该幻数团簇演化而来的掺杂团簇 $Ge_8 B$. 这对于 $Ge_{14} B$ 及 $Ge_{17} B$ 团簇的稳定性具有极大影响.

3.2. 能 隙

图3给出了 $Ge_n B$ ($n = 12-19$) 团簇的 HOMO-LUMO 能隙 E_g , 并与主团簇 Ge_n ($n = 12-19$) 做了对比. 从图3可以看出, $Ge_n B$ ($n = 12-19$) 团簇的能隙奇偶振荡, 在 $n = 12, 15, 17$ 处有峰值. 与主团簇

相比, 掺杂团簇的能隙明显降低, 但仍然具有较大的值(在 1.3 eV 左右). 因而可以作为某些特殊性能的半导体光电器件材料, 在半导体器件、光电器件等方面具有潜在的应用价值.

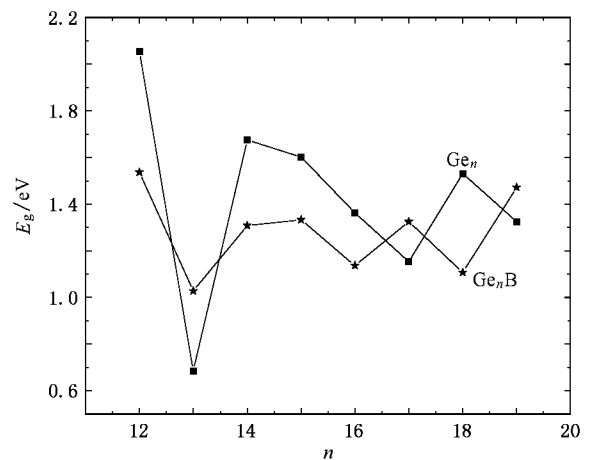


图3 Ge_n ($n = 12-19$) 团簇和 $Ge_n B$ ($n = 12-19$) 团簇的能隙 E_g

3.3. 稳定性

图4给出了随着团簇尺寸的增加, Ge_n ($n =$

12—19) 团簇及 Ge_nB ($n=12-19$) 团簇的平均结合能 E_b 的变化情况. 团簇平均结合能计算方法如下:

$$E_b(\text{Ge}_n) = [n \times E(\text{Ge}) - E(\text{Ge}_n)]/n, \quad (1)$$

$$E_b(\text{Ge}_n\text{B}) = [n \times E(\text{Ge}) + E(\text{B}) - E(\text{Ge}_n\text{B})]/(n+1). \quad (2)$$

从图4可以看出,随着团簇尺寸的增加, Ge_nB ($n=12-19$) 团簇的平均结合能有所减小,从 Ge_{16}B 开始逐渐趋于平缓. 这可能与 Ge_nB ($n=12-19$) 团簇特殊的结构有关. 如上所述, Ge_nB ($n=12-19$) 团簇的最低能量结构分别包含有一些特殊的结构单元,这可能会对团簇的平均结合能产生一定的影响. 其深层次原因我们正在进一步研究. 在 Ge_{14}B 和 Ge_{17}B 处,团簇的平均结合能具有峰值,与邻近团簇比较,稳定性较强. 与主团簇 Ge_n ($n=12-19$) 相比,掺杂团簇 Ge_nB ($n=12-19$) 的平均结合能明显比较大,说明掺杂后团簇的稳定性有所增强.

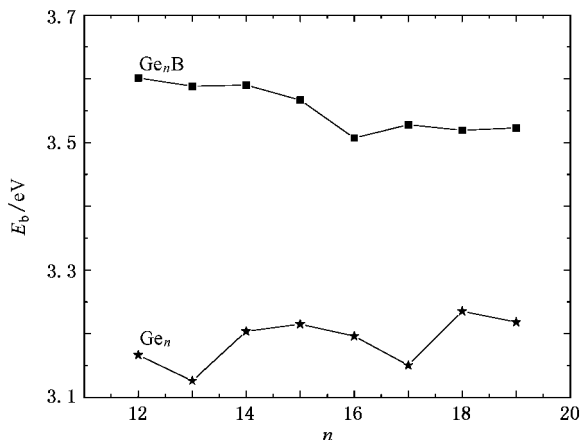


图4 Ge_n ($n=12-19$) 团簇及 Ge_nB ($n=12-19$) 团簇的平均结合能 E_b

图5和图6分别给出了 Ge_nB ($n=12-19$) 团簇的二阶能量差分 ($\Delta_2 E$) 和离解能 (dissociation energy) E_d 随团簇尺寸的增加而变化的情况. 团簇的二阶能量差分和离解能是判断团簇稳定性的重要物理量,定义如下:

$$\Delta_2 E(\text{Ge}_n\text{B}) = [E(\text{Ge}_{n+1}\text{B}) + E(\text{Ge}_{n-1}\text{B}) - 2E(\text{Ge}_n\text{B})], \quad (3)$$

$$E_d(\text{Ge}_n\text{B}) = [E(\text{Ge}_{n-1}\text{B}) + E(\text{Ge}) - E(\text{Ge}_n\text{B})]. \quad (4)$$

从图5可以看出, Ge_nB ($n=12-19$) 团簇的二阶能量差分随着团簇尺寸的增加振荡变化,在 $n=$

15,17处出现峰值,这表明与邻近团簇相比, Ge_{15}B 和 Ge_{17}B 团簇更加稳定.

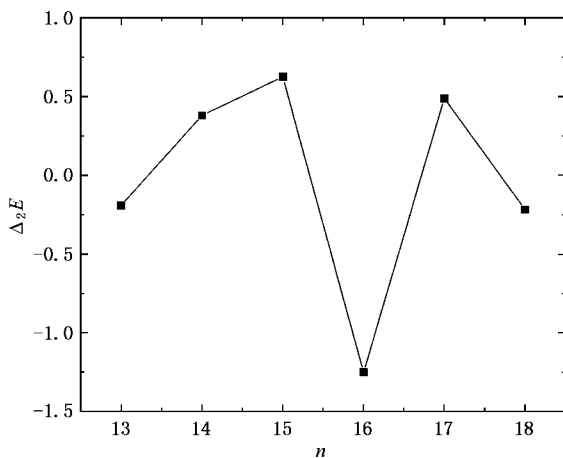


图5 Ge_nB ($n=12-19$) 团簇的二阶能量差分 $\Delta_2 E$

对于一个自发进行的分裂过程,Ge原子的离解能代表了使 Ge_nB ($n=12-19$) 团簇中 Ge—Ge 键断裂的难易程度,因而可以用来表示团簇的稳定性. 从图6可以看出,随着团簇尺寸的增加,团簇的离解能不断变化,表明使团簇中 Ge—Ge 键断裂从而分裂出一个 Ge 原子的难易程度不同. 在 $n=14,17$ 处具有极大值,表明与其他团簇相比, Ge_{14}B 和 Ge_{17}B 团簇中的 Ge—Ge 键更加稳定,难以断裂,因而具有较高的稳定性. 这与 Ge_{14}B 及 Ge_{17}B 团簇的特殊结构有关. 两者具有相同的组成结构单元,包含一个幻数团簇 Ge_9 和由该幻数团簇所演化而来的掺杂团簇 Ge_8B ,因而 Ge_{14}B 及 Ge_{17}B 团簇的 Ge—Ge 键较稳定,难以断裂.

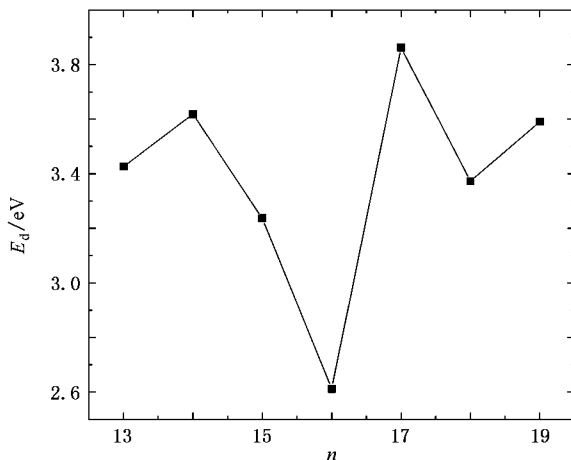


图6 Ge_nB ($n=12-19$) 团簇的离解能 E_d

综上所述,考虑团簇的平均结合能、二阶能量差分、离解能,在 $Ge_n B$ ($n = 12-19$) 团簇中, $Ge_{17} B$ 具有较强的稳定性.

4. 结 论

本文利用 DFT 在 GGA 下,研究了 $Ge_n B$ ($n = 12-19$) 团簇的最低能量结构、平均结合能、二阶能量差分、离解能以及能隙,并与主团簇 Ge_n ($n = 12-19$) 做了对比. 所得结果表明:与主团簇相比,掺杂

后团簇的平均结合能有所增加,稳定性有所增强. 团簇具有两种不同的生长模式,在 Ge_n 团簇的基础上嵌套 B 原子或者替代 Ge_{n+1} 团簇的 Ge 原子而得到 $Ge_n B$ 团簇. $Ge_n B$ ($n = 12-19$) 团簇的最低能量结构包含 Ge_9 或 Ge_{10} 团簇结构单元. $Ge_n B$ ($n = 12-19$) 团簇具有较大的能隙,具有组装新型半导体材料、光电材料等的潜在应用价值. 在 $Ge_n B$ ($n = 12-19$) 团簇中,17 是团簇的幻数, $Ge_{17} B$ 具有相对较好的稳定性.

- [1] Wang H Y, Li C Y, Tang Y J, Zhu Z H 2004 *Chin. Phys.* **13** 677
- [2] Zheng H P, Hao J A 2005 *Chin. Phys.* **14** 529
- [3] Mao H P, Wang H Y, Ni Y, Xu G L, Ma M Z, Zhu Z H, Tang Y J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1766 (in Chinese) [毛华平、王红艳、倪羽、徐国亮、马美仲、朱正和、唐永坚 2004 物理学报 **53** 1766]
- [4] Fang F, Jiang G, Wang H Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2241 (in Chinese) [方芳、蒋刚、王红艳 2006 物理学报 **55** 2241]
- [5] Liu S R, Huang W Q, Qin Z J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2488 (in Chinese) [刘世荣、黄伟其、秦朝建 2006 物理学报 **55** 2488]
- [6] Wang G H 2003 *Clusters Physics* (Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publisher) p7 (in Chinese) [王广厚 2003 团簇物理学 (上海:上海科技出版社)第 7 页]
- [7] Wang J, Han J G 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7820
- [8] Rajesh C, Majumder C, Rajan M G R, Kulshreshtha S K 2005 *Phys. Rev. B* **72** 235411
- [9] Kumar V, Kawazoe Y 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 235504
- [10] Sun S T, Liu H T, Tang Z C 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 5004
- [11] Kumar V, Singh A K, Kawazoe Y 2004 *Nano Lett.* **4** 677
- [12] Fa W, Luo C L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 430 (in Chinese) [法伟、罗成林 2000 物理学报 **49** 430]
- [13] Liu Y Z, Luo C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 592 (in Chinese) [刘玉真、罗成林 2004 物理学报 **53** 592]
- [14] Wang J L, Wang G H, Zhao J J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 205411
- [15] Bulusu S, Yoo S, Zeng X C 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 164305
- [16] Yoo S, Zeng X C 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 184309
- [17] Wang J, Han J G 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 244303
- [18] Gopakumar G, Lievens P, Nguyen M T 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 214312
- [19] Wu Z J, Su Z M 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 184306
- [20] Nigam S, Majumder C, Kulshreshtha S K 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 074303
- [21] Nigam S, Majumder C, Kulshreshtha S K 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7756
- [22] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [23] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [24] Hammer B, Hansen L B, Nørskov, J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
- [25] Hunter J M, Fye J L, Jarrold M F, Bower J E 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2063
- [26] Niu J, Rao B K, Jena P 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 132
- [27] Ruette F, Saánchez M, Anñez R, Bermúdez A, Sierraalta A 2005 *J. Mol. Struct.: Theochem.* **729** 19

First principles study of lowest energy structures and electronic properties of Ge_nB ($n = 12-19$) clusters

Jing Qun¹⁾ Zhang Jun¹⁾ Wang Qing-Lin¹⁾ Luo You-Hua^{1)‡}

¹⁾ 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 21 November 2006; revised manuscript received 31 January 2007)

Abstract

The geometrical structures and electronic properties of Ge_nB ($n = 12-19$) clusters have been studied using first principles with generalized gradient approximation. The results show that Ge_nB ($n = 12-19$) clusters have large energy gap. The lowest energy structures of Ge_nB ($n = 12-19$) clusters have two different element, such as Ge_9 and Ge_{10} , cluster configuration. There are two different models capable of forming Ge_nB clusters, which are the cluster with B atom concaved in Ge_n , and the cluster in which B substitutes Ge_{n+1} . 17 is the magic number of Ge_nB ($n = 12-19$) clusters.

Keywords : Ge_nB clusters, lowest energy structures, electronic properties

PACC : 3640, 3640B

‡ Corresponding author. E-mail : yhluo@siom.ac.cn