

# Mg<sub>m</sub>B<sub>n</sub> ( m = 1, 2 ; n = 1—4 ) 团簇结构与性质 的密度泛函理论研究 \*

陈玉红<sup>1,2)†</sup> 张材荣<sup>1,2)</sup> 马 军<sup>1)</sup>

1) 兰州理工大学理学院, 兰州 730050

2) 兰州理工大学省部共建有色金属新材料国家重点实验室, 兰州 730050

(2005 年 4 月 6 日收到, 2005 年 6 月 6 日收到修改稿)

用密度泛函理论(DFT)的杂化密度泛函 B3LYP 方法在 6-31G\* 基组水平上对 Mg<sub>m</sub>B<sub>n</sub> ( m = 1, 2 ; n = 1—4 ) 团簇各种可能的构型进行几何结构优化, 预测了各团簇的最稳定结构, 并对最稳定结构的振动特性、电离势、成键特性、极化率和超极化率等性质进行了理论研究. 结果表明, 团簇的最稳定结构大多是平面结构, 团簇的稳定结构中通常是几个呈负电性的 B 原子形成一个负电中心, 而其他 B 原子和 Mg 原子通常处在端位, 且显正电性; 团簇中通常是 B-B 键和 B-Mg 键共存, 极少出现 Mg-Mg 键, 计算得到的 B-B 键键长在 0.153—0.182nm 之间, B-Mg 键键长在 0.221—0.231nm 之间.

关键词: Mg<sub>m</sub>B<sub>n</sub> ( m = 1, 2 ; n = 1—4 ) 团簇, 密度泛函理论, 结构与性质

PACC: 3640, 7470

## 1. 引 言

团簇的性质既不同于块体材料, 又不同于其组成单体, 具有明显的尺寸依赖性. 团簇结构与性质的研究对于理解物质从微观到宏观的过渡具有重要作用<sup>[1]</sup>. 由于其特殊的物理化学性质, 团簇研究已引起物理、化学和材料等领域的广泛兴趣<sup>[1-3]</sup>. 2001 年 Jun Akimitsu 发现 MgB<sub>2</sub> 的高温超导电性<sup>[4]</sup>. MgB<sub>2</sub> 具有简单化学组成和晶格结构, 而超导转变温度 T<sub>c</sub> 达到 39K, MgB<sub>2</sub> 一时引起物理界普遍的关注和兴趣, 并成为超导研究新的热点. 几年来, 各国的研究人员使用各种现代化的研究手段, 对 MgB<sub>2</sub> 超导体的物理性质进行了大量的实验和理论研究<sup>[5-20]</sup>. 但对 MgB<sub>2</sub> 团簇的研究很少, 仅有文献 [14] 分别运用 QCISD/6-311G\* 和 CCSD(T)/cc-pVTZ 两种方法对 MgB<sub>2</sub> 分子的稳定结构和振动特性进行了研究. 本文用密度泛函理论的 B3LYP/6-31G\* 方法对 Mg<sub>m</sub>B<sub>n</sub> ( m = 1, 2 ; n = 1—4 ) 团簇的结构与性质进行了探讨.

## 2. 研究方法

根据 MgB<sub>2</sub> 块体的结构特性, 用 Chem3D 7.0 for

Windows 软件设计出可能的团簇模型做为初始结构. 综合考虑计算量和精度, 采用了密度泛函理论中的杂化密度泛函 B3LYP 方法, 在 6-31G\* 基组水平上, 用 Gaussian 98 程序对 Mg<sub>m</sub>B<sub>n</sub> ( m = 1, 2 ; n = 1—4 ) 团簇的结构进行了优化. 对最稳定结构的红外光谱、拉曼光谱、振动频率、电离势、成键特性、极化率和超极化率等性质进行了计算. 团簇设计时, 在原子数目较少的团簇的适当位置增加一些原子的方法, 设计得到更大原子团簇的初始模型. 另外, 在几何结构优化和电子结构计算中未加对称性限制.

## 3. 结果与讨论

优化后 Mg<sub>m</sub>B<sub>n</sub> ( m = 1, 2 ; n = 1—4 ) 团簇的各种可能结构如图 1 所示, 图中同时还给出了团簇的总能量. Mg<sub>m</sub>B<sub>n</sub> ( m = 1, 2 ; n = 1—4 ) 团簇最稳定结构的几何参数列于表 1, 表 2 给出 Mg<sub>m</sub>B<sub>n</sub> ( m = 1, 2 ; n = 1—4 ) 团簇最稳定结构的振动光谱和谐振频率. 对优化后 Mg<sub>m</sub>B<sub>n</sub> ( m = 1, 2 ; n = 1—4 ) 团簇的结构分析表明, B-B, Mg-B 间易形成键, 而 Mg-Mg 间一般不成键; Mg 的成键数为 1—3, 其中以成键 1—2 个居多; B 的成键数为 2—5, 其中以成键 3 个最多.

\* 甘肃省自然科学基金(批准号 ZS022-A25-016)资助的课题.

† E-mail: chenyh@lut.cn

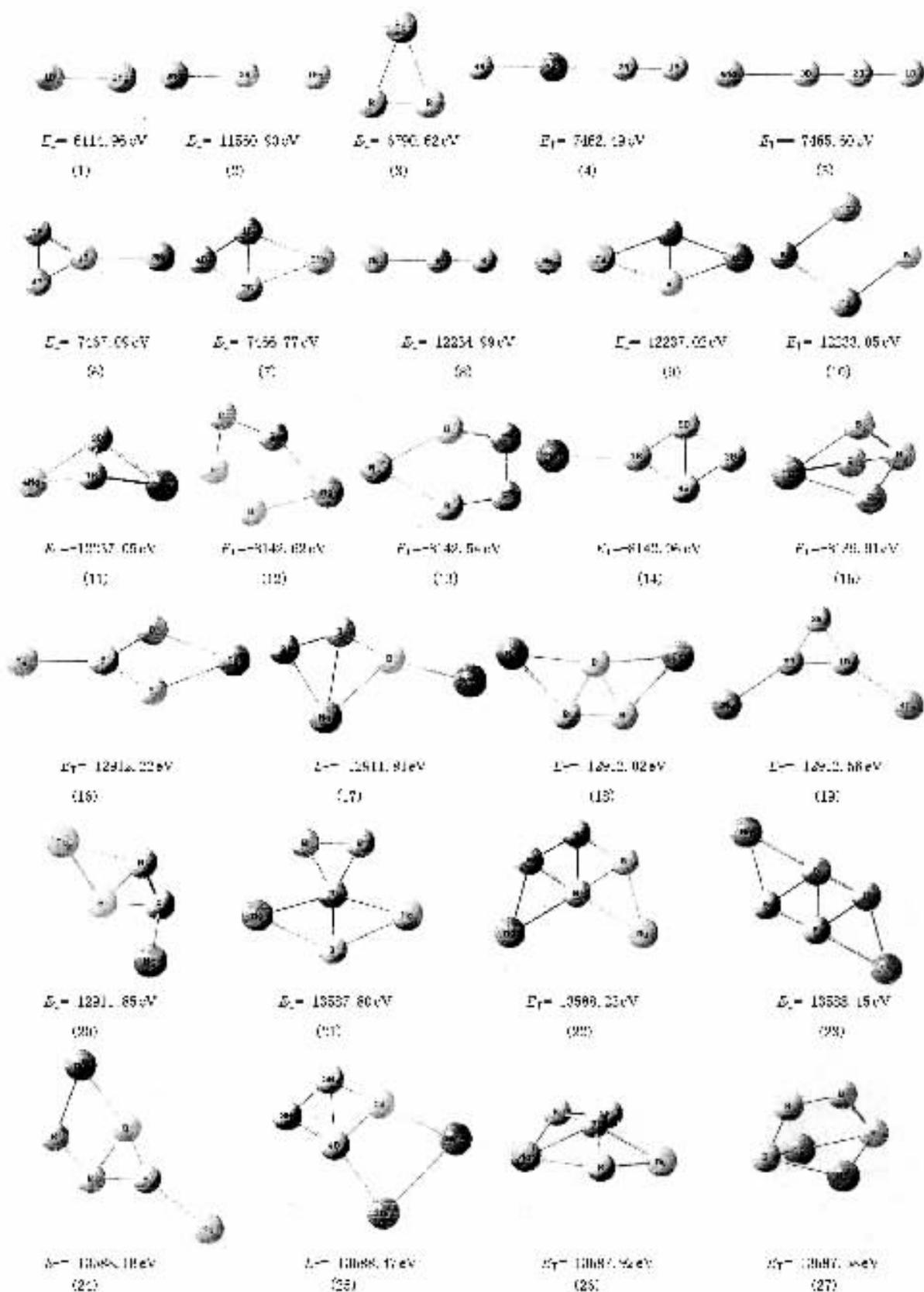
图 1  $Mg_m B_n$  ( $m=1, 2; n=1-4$ ) 团簇的几何结构和结合能

表 1  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇的几何参数

团簇	结构	对称性	键长/nm		键角/(°)			
			本文	文献 [14]*	本文	文献 [14]*	文献 [14]*	
MgB	(1)	$C_{\infty v}$	Mg-B	0.210				
Mg <sub>2</sub> B	(2)	$C_s$	Mg-B	0.217				
MgB <sub>2</sub>	(3)	$C_s$	Mg-B	0.221	0.2234/0.2232	B-Mg-B	41.4	41.343/41.092
			B-B	0.156				
MgB <sub>3</sub>	(6)	$C_1$	1B-2B	0.156		3Mg-1B-4B	150.9	
			2B-4B	0.152				
			1B-3Mg	0.227				
Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	(11)	$C_1$	1B-3B	0.154		4Mg-1B-2Mg	110.2	
			2Mg-1B	0.222				
MgB <sub>4</sub>	(14)	$C_1$	2Mg-1B	0.229		2Mg-1B-4B	146.3	
			1B-5B	0.157		1B-4B-3B	112.2	
			3B-4B	0.154				
			4B-5B	0.173				
Mg <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	(19)	$C_1$	1B-3B	0.153		3B-1B-4Mg	157.0	
			1B-4Mg	0.228		4Mg-1B-5B	145.3	
			1B-5B	0.164				
(MgB <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(25)	$C_s$	3B-4B	0.154		4B-1B-6Mg	112.8	
			3B-5B	0.153		4B-2Mg-6Mg	79.7	
			1B-4B	0.169		1B-4B-2Mg	96.6	
			1B-5B	0.156		1B-4B-3B	105.8	
			4B-5B	0.182		2Mg-4B-5B	149.1	
			1B-6Mg	0.230		1B-5B-3B	113.4	
			4B-2Mg	0.231				
Mg-Mg	0.286							

\* 分别为 QCISD/6-311G\* 和 CCSD(T)/cc-pVTZ 方法的计算结果。

### 3.1. 几何构型

#### 3.1.1. MgB, Mg<sub>2</sub>B 和 MgB<sub>2</sub> 团簇

MgB, Mg<sub>2</sub>B 和 MgB<sub>2</sub> 团簇的几何构型各有 1 种, 其结构分别如图 1(1)(2)(3)所示. MgB 和 Mg<sub>2</sub>B 团簇均为直线结构, 自旋多重度均为 4; MgB<sub>2</sub> 团簇为平面结构, 自旋多重度为 1. 团簇的几何参数如表 1 所示. 由表 1 可以看出 MgB<sub>2</sub> 团簇的结构参数与文献 [14] 的计算结果符合, 其中 Mg-B 键长的误差为 1.0%, B-Mg-B 键角的误差为 0.14% (QCISD/6-311G\*) 和 0.75% (CCSD(T)/cc-pVTZ), 说明 B3LYP/6-31G\* 方法的计算结果是可靠的.

#### 3.1.2. MgB<sub>3</sub> 团簇

MgB<sub>3</sub> 团簇尝试了直线、平面和立体等多种可能构型 (自旋多重度均为 2). 优化结果表明, 线型团簇

有 2 种可能构型, 如图 1(4)(5)所示; 平面型团簇有 2 种可能构型, 如图 1(6)(7)所示. 以结合能为判据, 它们的稳定性由大到小的顺序为 (6) > (7) > (5) > (4). 构型 (6) 最稳定, 其几何参数如表 1 所示.

#### 3.1.3. Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub> 团簇

Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub> 团簇尝试了直线、平面和立体等多种可能构型 (自旋多重度均为 1). 优化结果表明, 线型团簇只有 1 种可能构型, 如图 1(8)所示; 平面型团簇有 2 种可能构型, 如图 1(9)(10)所示; 立体型团簇有 1 种可能构型, 为蝶形结构, 如图 1(11)所示. 以结合能为判据, 它们的稳定性由大到小的顺序为 (11) > (9) > (8) > (10). 构型 (11) 最稳定, 其几何参数如表 1 所示.

#### 3.1.4. MgB<sub>4</sub> 团簇

MgB<sub>4</sub> 团簇尝试了平面和立体结构的多种可能

构型(自旋多重度均取 1). 优化结果表明, 平面型团簇有 3 种可能构型, 如图 1(12)(13)(14)所示; 立体型团簇有 1 种可能构型, 如图 1(15)所示. 以结合能为判据, 它们的稳定性由大到小的顺序为(14)>(12)>(13)>(15), 构型(14)最稳定, 其几何参数如表 1 所示.

### 3.1.5. $Mg_2B_3$ 团簇

$Mg_2B_3$  团簇尝试了平面和立体结构的多种可能构型, 并计算了不同多重度的情况. 优化结果表明, 平面型团簇有 4 种可能构型, 如图 1(16)(17), (18)(19)所示, 其中构型(16)的自旋多重度为 4, 其余构型自旋多重度均为 2; 立体型团簇有 1 种可能构型, 自旋多重度为 2, 如图 1(20)所示. 从这 5 种构型可以看出形成  $Mg_2B_3$  团簇的规律: 三个 B 原子形成一个三角形的中心, 两个 Mg 原子处在端位. 构型(18)为两个 Mg 原子分别与两个 B 原子成键的情况, 构型(19)为两个 Mg 原子分别与一个 B 原子成键的情况, 构型(16)为一个 Mg 原子与一个 B 原子成键, 而另一个 Mg 原子与另外两个 B 原子成键的情况, 构型(17)为一个 Mg 原子与三个 B 原子成键,

而另一个 Mg 原子与其中一个 B 原子成键的情况; 构型(20)为构型(16)折叠的立体构型. 以结合能为判据,  $Mg_2B_3$  团簇的稳定性由大到小的顺序为(19)>(16)>(18)>(20)>(17), 构型(19)最稳定, 其几何参数如表 1 所示.

### 3.1.6. $(MgB_2)_2$ 团簇

$(MgB_2)_2$  团簇尝试了平面和立体结构的多种可能构型(自旋多重度均取 1). 优化结果表明, 平面型团簇有 5 种可能构型, 如图 1(21)(22)(23)(24), (25)所示; 立体型团簇有 2 种可能构型, 如图 1(26), (27)所示.  $(MgB_2)_2$  团簇与  $Mg_2B_3$  团簇类似: 四个 B 原子形成一个菱形的中心, 两个 Mg 原子处在端位, 与 B 原子的不同成键方式分别构成构型(22)(23), (24)(25). 而构型(26)为构型(21)折叠的立体构型, 比构型(21)多出两个 Mg-B 键. 以结合能为判据,  $(MgB_2)_2$  团簇的稳定性由大到小的顺序为(25)>(22)>(24)>(23)>(26)>(21)>(27), 构型(25)最稳定, 其几何参数如表 1 所示.

## 3.2. $Mg_m B_n$ ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇的振动光谱

表 2  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇最稳定构型的振动光谱和谐振频率

团簇	结构	Freq( $cm^{-1}$ )/IR(KM/Mole)/Raman( $A^4/AMU$ )
MgB	(1)	571.75/3.312/137758.622
$Mg_2B$	(2)	102.08/45.057/2.524, 297.83/0.041/9.289, 630.40/0.004/2.827
$MgB_2$	(3)	438.72/2.610/5.841, 485.28/6.260/148.762, 1125.80/47.320/676.292
$MgB_3$	(6)	110.56/5.830/15.258, 145.72/6.228/0.052, 317.68/1.744/35.325, 807.28/3.202/246.029, 1028.10/3.165/171.696, 1263.20/0.054/448.207
$Mg_2B_2$	(11)	60.92/16.076/128.008, 311.62/2.169/17.166, 371.66/0.009/63.774, 389.71/7.783/421.124, 509.08/0.001/175.849, 1143.10/4.632/244.051
$MgB_4$	(14)	109.13/1.830/0.310, 125.50/14.834/10.931, 279.56/0.337/93.615, 359.73/4.006/30.636, 590.81/186.997/346.393, 891.07/3.535/1.071, 1157.50/28.800/229.118, 1177.20/2.225/22.841, 1277.5/132.167/18.806
$Mg_2B_3$	(19)	54.25/6.021/210.957, 143.38/7.185/5.139, 159.75/1.042/99.268, 184.12/0.004/81.790, 286.38/8.689/9.822, 325.62/4.250/0.385, 766.12/48.799/1619.121, 1052.80/39.051/38.071, 1281.40/2.536/461.414
$(MgB_2)_2$	(25)	122.13/0.040/9.233, 141.99/51.614/25.227, 163.53/0.024/8.449, 204.17/4.334/250.050, 247.90/13.000/32.219, 337.21/0.006/22.022, 339.23/11.491/40.788, 437.66/50.461/211.417, 708.95/7.036/237.421, 1058.70/26.187/38.674, 1159.50/8.896/434.244, 1291.01/19.443/166.956

用 B3LYP 方法在 6-31G\* 水平上对  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇最稳定结构的红外光谱、拉曼光谱和振动频率进行了计算. 计算得到振动频率均为正值, 表明各结构均为势能面上的极小点.  $Mg_m B_n$  团簇稳定构型的振动光谱和谐振频率见表 2. 从表 2 可知, 不同尺寸团簇的振动模式有着很大的差异. 计

算得到  $MgB_2$  的 3 个振动峰分别在 438.72, 485.28 及 1125.8 $cm^{-1}$ , 与文献 [14] 中用 QCISD/6-311G\* 方法的计算结果 426.1, 459.1, 1095.1  $cm^{-1}$  和用 CCSD(T)/cc-pVTZ 方法的计算结果 438.1, 447.1, 1104.2 $cm^{-1}$  基本符合. 进一步分析得出,  $MgB_2$  的 IR 最强和 Raman 最强的振动模式都是 B-B 键的伸缩振动;

$Mg_2 B$  的 IR 最强的振动模式是弯曲振动, Raman 最强的振动模式是伸缩振动;  $MgB_3$  的 IR 最强的振动模式是 1B 在垂直于团簇所在平面的键弯曲振动, Raman 最强的振动模式是 3 个 B 原子构成的环的呼吸振动;  $Mg_2 B_2$  的 IR 最强的振动模式是 B-Mg 键弯曲振动, Raman 最强的振动模式是 B-B 键的伸缩振动;  $MgB_4$  的 IR 最强和 Raman 最强的振动模式都是 4 个 B 原子团簇所在平面的伸缩振动;  $Mg_2 B_3$  的 IR 最强和 Raman 最强的振动模式主要是 1B-5B 的伸缩振动, 1B-3B 和 3B-5B 弯曲振动;  $Mg_2 B_4$  的 IR 最强的振动模式是 1B, 4B, 2Mg, 6Mg 的键弯曲振动, Raman 最强的振动模式是 3B-4B 的伸缩振动。

### 3.3. $Mg_m B_n$ ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇的电离势 (VIE), 能隙 ( $E_g$ ), 总束缚能 ( $E_{BT}$ ) 和平均束缚能 ( $E_{av}$ )

用 B3LYP 方法在 6-31G\* 水平上对  $Mg_m B_n$  团簇的 VIE,  $E_g$ ,  $E_{BT}$  和  $E_{av}$  进行了计算. 所采用的计算公式为

$$VIE = E_{Mg_m B_n} - E_{Mg_m B_n^+}, \quad (1)$$

$$E_g = HOMO - LUMO, \quad (2)$$

其中  $E_{Mg_m B_n}$  为  $Mg_m B_n$  团簇的总能量,  $E_{Mg_m B_n^+}$  为团簇同一构型阳离子  $Mg_m B_n^+$  的总能量; HOMO 为最高占据轨道的能量, LUMO 为最低未占据轨道的能量. 总

束缚能 ( $E_{BT}$ ) 为团簇总能量减去每个原子的能量, 平均束缚能 ( $E_{av}$ ) 为总束缚能除以原子数.

$Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇的 VIE,  $E_g$ ,  $E_{BT}$  和  $E_{av}$  的数值见表 3.

### 3.4. $Mg_m B_n$ ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇的电荷

本文用 B3LYP 方法在 6-31G\* 水平上, 用自然键轨道 (NBO) 方法对  $Mg_m B_n$  团簇的布居数进行了分析. 表 4 给出了由自然键轨道方法得到的  $Mg_m B_n$  团簇基态结构中各原子上的净电荷分布. 由表 4 数据可以看出, 在 Mg 和 B 相互作用形成  $Mg_m B_n$  团簇的过程中, 发生原子间的电荷转移, 这种电荷转移的作用使得团簇中多数 B 原子呈负电性, 个别 B 原子和 Mg 原子显正电性. 进一步分析发现, 处于中间位置的 B 原子呈负电性, 而处于端位的 B 原子和 Mg 原子显正电性; 而且越靠近中心位置的原子负电性越强, 越靠近端位的原子正电性越强. 例如在构型 (14) 中 1B, 4B, 5B 原子占据中间位置, 均呈负电性, 而 3B 原子和 Mg 原子占据端位, 显正电性; 构型 (26) 中 1B, 4B, 5B 原子占据中间位置, 均呈负电性, 而 3B 原子和 2Mg, 6Mg 原子占据端位, 显正电性. 另外, Mg 原子的自然电荷在  $+0.586e$ — $+0.920e$  之间, B 原子的自然电荷的范围较大, 在  $-1.307e$ — $+0.197e$  之间, 说明 B 原子的电荷调节能力很强, 在  $MgB_2$  的超导中起主要作用.

表 3  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇的 VIE,  $E_g$ ,  $E_{BT}$  和  $E_{av}/eV$

团簇	MgB	MgB <sub>2</sub>	MgB <sub>3</sub>	MgB <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> B	Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	(MgB <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
结构	(1)	(3)	(6)	(14)	(2)	(11)	(19)	(25)
VIE	6.55	7.03	7.04	6.78	6.27	6.04	5.86	6.71
$E_g$	1.00	1.66	1.98	2.05	1.28	1.74	1.60	2.48
$E_{BT}$	0.40	4.37	9.96	14.95	1.09	6.32	10.95	15.97
$E_{av}$	0.20	1.46	2.49	2.99	0.36	1.58	2.19	2.66

表 4  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇的各原子上的电荷 ( $Q/e$ )

团簇	结构	原子自然电荷						
MgB	(1)	1B: -0.77528	2Mg: 0.77528					
Mg <sub>2</sub> B	(2)	1Mg: 0.65301	2B: -1.30668	3Mg: 0.65367				
MgB <sub>2</sub>	(3)	1B: -0.46008	2Mg: 0.92014	3B: -0.46007				
MgB <sub>3</sub>	(6)	1B: -0.77622	2B: 0.02828	3Mg: 0.71961	4B: 0.02833			
Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	(11)	1B: -0.79730	2Mg: 0.82040	3B: -0.84468	4Mg: 0.82159			
MgB <sub>4</sub>	(14)	1B: -0.48600	2Mg: 0.61182	3B: 0.12061	4B: -0.12356	5B: -0.12287		
Mg <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	(19)	1B: -0.65171	2Mg: 0.62893	3B: 0.04633	4Mg: 0.62866	5B: -0.65221		
(MgB <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(25)	1B: -0.54623	2Mg: 0.58609	3B: 0.19738	4B: -0.72358	5B: -0.12849	6Mg: 0.61483	

### 3.5. $Mg_m B_n$ ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇的极化率和超极化率

用 B3LYP 方法在 6-31G\* 水平上对  $Mg_m B_n$  团簇的极化率和超极化率进行了计算. 并且由 (3) (4) 式计算得到了极化率张量的平均值  $\alpha$ 、极化率的各向异性不变量  $\Delta\alpha$  和每个原子的平均线性极化率  $\alpha/n$ . 由 (5) 式计算得到了超极化率的平均值  $\beta$ , 以此来衡量分子产生非线性光学性质能力的强弱.

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}), \quad (3)$$

$$\Delta\alpha = \left[ \frac{\alpha_{XX} - \alpha_{YY}}{2} + (\alpha_{YY} - \alpha_{ZZ}) + (\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX}) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

$$\beta = \frac{1}{5} \sum_i (\beta_{iiz} + \beta_{izi} + \beta_{zii}). \quad (5)$$

$Mg_m B_n$  团簇的极化率张量和超极化率张量各分量、极化率张量的平均值、每个原子的平均极化率、极化率的各向异性不变量以及超极化率的平均值如表 5 表 6 所示.

表 5  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇的极化率

团簇	结构	极化率								
		$\alpha_{XX}$	$\alpha_{XY}$	$\alpha_{YY}$	$\alpha_{XZ}$	$\alpha_{YZ}$	$\alpha_{ZZ}$	$\alpha$	$\alpha/n$	$\Delta\alpha$
MgB	(1)	208.3364	0	208.3364	0	0	102.9797	173.2175	86.6088	105.3567
MgB <sub>2</sub>	(3)	78.9938	-7.9215	107.4422	0	0	98.8234	95.0865	31.6955	25.26666
MgB <sub>3</sub>	(6)	203.7997	0.0020	87.1661	-0.0005	-0.000009	66.1854	119.0504	29.7626	128.4159
MgB <sub>4</sub>	(14)	299.3963	0.0122	85.1357	-0.0036	-0.00002	70.2942	155.6087	31.1217	222.0537
Mg <sub>2</sub> B	(2)	384.8299	-19.3332	89.6877	0	0	88.4169	187.6448	62.5483	295.7796
Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	(11)	140.9086	-71.5192	252.5058	-9.9322	25.4770	106.0396	166.4847	41.6212	132.5182
Mg <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	(19)	475.6860	-0.0061	170.5985	0.1708	-0.0196	112.1381	252.8075	50.5615	338.1295
(MgB <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(25)	250.2099	-12.3308	199.6778	0	0	104.5184	184.8020	30.8003	128.1304

表 6  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇的超极化率

团簇	结构	超极化率										
		$\beta_{XXX}$	$\beta_{XXY}$	$\beta_{XYX}$	$\beta_{YYY}$	$\beta_{XXZ}$	$\beta_{XZZ}$	$\beta_{YXZ}$	$\beta_{XZZ}$	$\beta_{YZZ}$	$\beta_{ZZZ}$	$\beta$
MgB	(1)	0	0	0	0	202672.1846	-0.2228	202673.2726	0.0224	0.0022	-148.4365	243118.2124
MgB <sub>2</sub>	(3)	189.863	-253.4652	118.3143	-933.3225	-0.000004	0.00002	-0.000002	7.6736	-29.5214	0	-0.000004
MgB <sub>3</sub>	(6)	-428.5699	-0.0854	481.3375	0.0322	0.6304	0.0002	-0.0017	702.2746	0.0073	-0.0857	0.3258
MgB <sub>4</sub>	(14)	-3896.7210	-2.2614	-940.2536	-0.71814	-0.3098	-0.0002	-0.0717	-1055.9216	-0.3997	-0.1539	-0.3212
Mg <sub>2</sub> B	(2)	-40.5995	-209.9035	31.1914	-13.0095	-0.0006	0.0002	0.00001	3.6844	-3.4135	0	-0.00035
Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	(11)	1715.1950	-935.9780	1011.0254	1835.3828	85.2140	-109.2942	860.3348	223.5177	315.2154	434.1615	827.8262
Mg <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	(19)	3.7570	3003.5335	-0.3475	-73.3415	1.9526	4.8492	-0.0939	0.0860	-378.6417	0.1766	1.2212
(MgB <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(25)	1797.7124	592.0331	-230.4507	-1583.3246	0.0002	0.0001	-0.0003	428.4171	-330.4252	0	-0.0001

### 3.6. $Mg_m B_n$ ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇的 $E_{BT}$ , $\alpha/n$ , $E_g$ , VIE 和 $E_{av}$ 的关系

团簇的总束缚能、平均极化率、能隙、垂直电离能、平均束缚能通常用来度量团簇的稳定性. 由图 2 所示  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇的  $E_{BT}$ ,  $\alpha/n$ ,

$E_g$ , VIE 和  $E_{av}$  的关系可以看出,  $E_{BT}$ , VIE 和  $E_{av}$  的变化趋势完全一致. 以  $E_{BT}$ ,  $\alpha/n$ , VIE 和  $E_{av}$  为判据, 在  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 中,  $MgB_4$  和  $Mg_2B_4$  团簇较其他团簇稳定. 但  $E_g$  的值却是  $MgB_2$  和  $Mg_2B_4$  团簇取得极大值. 这是由其价电子数所决定的.

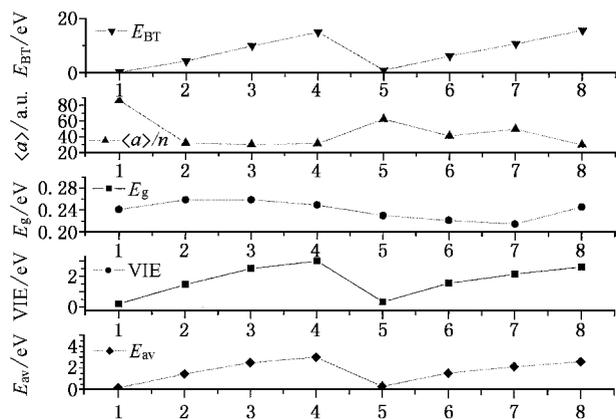


图2  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇的总束缚能、平均极化率、能隙、垂直电离能、平均束缚能的变化趋势(1.  $MgB$ ; 2.  $MgB_2$ ; 3.  $MgB_3$ ; 4.  $MgB_4$ ; 5.  $Mg_2B$ ; 6.  $Mg_2B_2$ ; 7.  $Mg_2B_3$ ; 8.  $Mg_2B_4$ )

## 4. 结 论

1. 计算得到的  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) 团簇构型中, 大部分为平面结构, 而且团簇的最稳定结构也多为平面结构, 这一点正好符合  $MgB_2$  层状结构的实验规律.  $Mg_m B_n$  团簇中一般是 B-B 键和 B-Mg 键共存, 极少出现 Mg-Mg 键(只有构型(25)中出现). 计算得到的 B-B 键键长在 0.153—0.182nm 之间, B-Mg 键键长在 0.221—0.231nm 之间, Mg-Mg 键键长为 0.286nm. 这与实验结构分析<sup>[19]</sup>得出的  $MgB_2$  晶体中 B-B 原子间距 0.1782nm, B-Mg 原子间距 0.2506 nm, Mg-Mg 原子间距 0.3086nm 基本符合.

2.  $Mg_m B_n$  团簇的稳定结构中一般是几个(或 1 个)呈负电性的 B 原子形成一个负电中心, 而其他 B 原子和 Mg 原子通常处在端位, 且显正电性.

[ 1 ] Wang G H 1994 *Progress in Physics*( in Chinese ) **14** 121  
 [ 2 ] Wang G H 2000 *Progress in Physics*( in Chinese ) **20** 251  
 [ 3 ] Sarah D , Thomas V , Mortimer J *et al* 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 1536  
 [ 4 ] Jun N , Norimasa N 2001 *Nature* **410** 63  
 [ 5 ] Tan M Q , Tao X M 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1193 ( in Chinese )  
 [ 谭明秋、陶向明 2001 物理学报 **50** 1193 ]  
 [ 6 ] Islam A K M A , Islam F N , Kabir S 2001 *J. Phys. Condens Matter* **13** L641  
 [ 7 ] Gaitonde D M , Modak P , Rao R S , Godwal B K 2003 *Bull Mater Sci* **26** 137  
 [ 8 ] Uchiyama H , Shen K M , Lee S *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 157002/1  
 [ 9 ] Modak P , Rao R S and Godwal B K *et al* 2002 *Pramana J. Phys.* **58** 881

[ 10 ] Harima H 2002 *Phys. C : Supercond Appl.* **378-381** 18  
 [ 11 ] Takasaki T , Ekino T , Takagiwa H *et al* 2004 *Phys. C : Supercond Appl.* **412-414** 266  
 [ 12 ] Cui C X , Lui D B , Shen Y T *et al* 2004 *Acta Mater* **52** 5757  
 [ 13 ] Ivanovskii A L 2001 *Usp. Khim.* **70** 826  
 [ 14 ] Yang C L Zhang X , Han K L 2004 *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **677** 11  
 [ 15 ] Pablo D L M , Miguel C , Gustavo T 2002 *Journal of Solid State Chemistry* **169** 168  
 [ 16 ] Mazin I I , Antropov V P 2003 *Physica C* **385** 49  
 [ 17 ] Tajima S , Masui T , Uchiyama H *et al* 2002 *Current Applied Physics* **2** 315  
 [ 18 ] Xu M , Xiao Z , Wang Z 2003 *Surface Science* **541** 14  
 [ 19 ] Islam A K M A , Islam F N 2001 *Phys. C* **363** 189  
 [ 20 ] He L H , Huo G Q , Zhang P L , Yan Q W 2001 *Chin. Phys.* **10** 343

# Density functional theory study on the structure and properties of $Mg_m B_n$ ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) clusters<sup>\*</sup>

Chen Yu-Hong<sup>1,2)</sup> Zhang Cai-Rong<sup>1,2)</sup> Ma Jun<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

<sup>2)</sup> State Key Laboratory for New Non-Ferrous Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

( Received 6 April 2005 ; revised manuscript received 6 June 2005 )

## Abstract

Possible geometrical structures and relative stability of  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) clusters are studied by using the hybrid density functional theory (B3LYP) with 6-31G\* basis sets. For the most stable isomers of  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) clusters, the electronic structure, vibrational properties, bond properties, ionization potential, polarizability and hyperpolarizability are analyzed. The calculated results show that most of the optimized  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) clusters have planar structure, the B-B and B-Mg bonds are coexisting in the cluster, but the Mg-Mg bonds are infrequent in the clusters. The bond length of B-B is about 0.153—0.182nm and that of Mg-B is 0.221—0.231nm. The outcome of population analysis suggests that there is an electronegative center in the cluster, the other B and Mg atoms with positive charge are located at apexes of the cluster.

**Keywords** :  $Mg_m B_n$  ( $m = 1, 2; n = 1-4$ ) clusters, density functional theory, structure and properties

**PACC** : 3640, 7470

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province, China ( Grant No. ZS022-A25-016 ).