

# 密度泛函理论研究 $B_nNi$ ( $n = 6-12$ ) 团簇的结构和磁性\*

雷雪玲<sup>1)</sup> 祝恒江<sup>1)</sup> 葛桂贤<sup>2)</sup> 王先明<sup>1)†</sup> 罗有华<sup>3)4)</sup>

1) 新疆师范大学数理信息学院, 乌鲁木齐 830054)

2) 石河子大学师范学院物理系, 石河子 832003)

3) 华东理工大学理学院, 上海 200237)

4) 河南大学物理与电子学院, 开封 475004)

(2007 年 12 月 8 日收到, 2008 年 2 月 22 日收到修改稿)

基于第一性原理, 用密度泛函理论中的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 方法, 在充分考虑自旋多重度的前提下, 优化并得到了  $B_n$  ( $n = 6-12$ ) 和  $B_nNi$  ( $n = 6-12$ ) 团簇的平衡构型, 按照能量最低原理确定其基态结构.  $B_n$  团簇的计算结果与已有的理论结果相一致. 当 Ni 原子掺杂在  $B_n$  团簇中,  $B_{12}Ni$  团簇的基态结构为平面结构, 其余均为三维结构. 基态结构的自旋多重度除了  $n = 8$  以外呈现 2, 1 交替的规律. 计算团簇基态结构的平均结合能 ( $E_b$ ), 团簇能量的二阶差分 ( $\Delta_2 E$ ) 和能隙 (HOMO-LUMO  $_{gap}$ ) 均表明  $n = 8$  为  $B_nNi$  ( $n = 6-12$ ) 团簇的幻数, 即  $B_8Ni$  团簇较相邻团簇稳定. 计算团簇的磁矩表明  $B_8Ni$  团簇磁矩最大 ( $2\mu_B$ ), 团簇总磁矩和平均磁矩随团簇尺寸增大呈现奇偶振荡趋势且磁矩主要由 Ni 原子的 3d 轨道提供.

关键词:  $B_nNi$  团簇, 基态结构, 磁性

PACC: 3640, 3640B, 3520

## 1. 引言

团簇是人类新发现和认识的特殊物质层次, 是介于单个原子与体相物质之间的中间物质层次. 团簇的这种非同寻常的结构往往会导致某些奇妙的特性, 通过广泛地研究, 甚至具有工业生产的潜力. 硼是最轻的三价主族元素, 有着  $2s^2 2p^1$  的价电子层结构, 易于形成  $sp^2$  杂化. 硼又具有非同寻常的物理性质, 如高熔点 (2300 K), 高沸点 (2550 K) 及金刚石般的硬度. 由于硼具有以上特殊的电子结构与物理性质, 所以纯硼团簇成为诸多试验与理论研究的对象<sup>[1-22]</sup>. 早在 1988 年, Anderson 等人通过激光溅射纯硼的同位素, 观察  $B_n^+$  ( $n = 1-20$ ) 的质谱分布, 预言纯硼团簇是三维结构<sup>[1-4]</sup>. 随后, 人们对于理论计算研究硼团簇的结构与稳定性产生了极大兴趣<sup>[5-21]</sup>. 文献 [5-21] 的研究结果指出硼团簇的平面或准平面排列比三维结构更稳定, 并且平面硼团

簇进一步组成一群奇异的芳香型分子<sup>[22]</sup>. 随着纯硼团簇研究的逐步深入, 人们把更多的目光聚集在了掺杂硼团簇上. 近年来掺杂硼团簇已经成为团簇科学的一个研究热点, 目前不管是在实验方面还是理论方面都得到广泛的研究<sup>[23-34]</sup>. 例如 Zhai 等人<sup>[23]</sup> 报道了平面结构  $B_7Au_2$ -和  $B_7Au_2$  二元混合团簇的电子结构与成键特性, 他们利用光电子谱和从头算的方法得到掺杂原子能改变纯硼团簇的许多性质的结论. 实验上已经有人合成了硼氮纳米颗粒<sup>[32, 33]</sup>. 越来越多的研究显示掺杂硼团簇有着许多新奇的特性, 因此研究掺杂硼团簇的结构及性质是必要的, 同时也是有重要意义的.

随着纳米材料的发现和制备高密度存储材料的发展, 人们对磁性材料的研究兴趣逐渐增加. 表面磁性在材料磁性的研究中占有重要地位, 但由于表面效应很难直接测量, 研究起来比较困难, 而小团簇具有较大的表面, 其磁性由表及里地变化可作为晶体表面磁性变化的近似模拟, 因此研究小团簇的磁

\* 新疆师范大学优秀青年教师科研启动基金 (批准号: XJNU0730) 和新疆师范大学优先发展学科基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wxj\_wjq@yahoo.com.cn

性就具有实际的意义. 众所周知,  $Fe_n$ ,  $Co_n$  和  $Ni_n$  团簇比相应块体有较高的磁性, 因此人们对其磁性给予了越来越多的关注<sup>[35-37]</sup>. 对于铁磁性元素 Fe, Co, Ni 掺杂其他团簇之后其磁性的改变也有文献报道<sup>[38-41]</sup>. 但是, 据我们所知, 目前对于铁磁性元素 Ni 与非金属元素 B 的混合团簇的研究仅有文献<sup>[42-43]</sup>报道. Deshpande 等<sup>[42]</sup>利用密度泛函理论研究了  $Ni_nB$  ( $n = 1-8, 12$ ) 团簇的结构、能量和磁性. 文献<sup>[43]</sup>研究了  $B_nNi$  ( $n \leq 5$ ) 团簇的结构和磁性. 对于铁磁性元素 Ni 掺杂在纯硼团簇中, 随着尺寸的进一步增加, 掺杂团簇的基态结构、稳定性、磁性及其他物理化学性质将怎样进一步演变等一系列新问题都是非常有趣并值得深入探讨的. 因此, 本文对  $B_nNi$  团簇体系进行后续研究, 在充分考虑自旋多重度的基础上, 对  $B_nNi$  ( $n = 6-12$ ) 团簇的结构和磁性进行了系统的理论研究, 其结论为对该体系感兴趣的实验工作者提供理论参考, 对于理解 Ni-B 二元混合团簇的结构及形成规律有一定参考意义, 对于寻找磁性材料及研究更大尺寸的掺杂团簇可提供有意义的参考价值, 为以硼团簇为基元合成具有特殊功能的新材料提供理论依据.

## 2. 计算方法

全部构型优化和电子性质计算均采用 DMol3 软件包<sup>[44]</sup>中基于密度泛函理论的 GGA 方法. 在 GGA 方案中, 选择 Becke<sup>[45]</sup>的交换梯度修正和 Perdew-Wang<sup>[46]</sup>的关联梯度修正, 并采用带极化的双数值原子基组 (DNP) 进行全电子计算. 几何优化以最大梯度、最大位移和能量是否收敛为判据, 最大梯度和最大位移收敛精度均优于  $10^{-3}$  a. u., 能量收敛精度优于  $10^{-5}$  a. u.. 所有计算均为自旋非限制.

DMol3 程序包对团簇磁矩的计算是根据磁矩的定义计算的. 物质的磁性是由物质内部荷电粒子运动形成的分子电流产生的, 包括电子轨道运动、电子自旋运动、核自旋运动所产生的磁矩, 核磁矩比电子磁矩小三个数量级, 可忽略, 因此分子磁矩主要由电子贡献. 对于第一过渡系元素的原子, 其磁矩主要来自于电子的自旋运动, 而轨道磁矩对总磁矩几乎没有贡献, 这种效应称为“轨道冻结”或“轨道猝灭效应”, 因此只考虑自旋磁矩, 也就是自旋向上的电子数减去自旋向下的电子数. 如果体系有一个未配对电子, 其磁矩就是 1 个玻尔磁子.

为了寻找  $B_nNi$  ( $n = 6-12$ ) 团簇的基态结构, 我们对于确定尺寸的团簇, 尽可能多的设计各种构型, 分别在不同的自旋多重度下进行结构优化、能量和频率等性质的计算. 在设计初始构型时, 参考纯硼团簇的几何构型, 初始构型中原子间距参考纯硼块体原子间距. 在给定每一个初始构型后, 对 Ni 原子位于不同位置分别进行优化. 这样原先的一个初始构型就变为若干个几何构型, 虽然计算工作量迅速增大, 但保证了结果的可靠性. 最后选出能量最低且频率为正的结构为该团簇的基态结构.

为确保所选方法与基组的合理性, 首先计算二聚体  $B_2$  和  $BNi$  的性质参数.  $B_2$  的基态结构是自旋五重态, 其键长 0.1532 nm、频率  $1288.0 \text{ cm}^{-1}$  及平均结合能 1.81 eV 均与已有的实验值<sup>[47]</sup>接近, 与理论结果<sup>[10, 28]</sup>相符.  $BNi$  的基态结构是自旋二重态, 其键长 0.1693 nm、频率  $816.2 \text{ cm}^{-1}$  及平均结合能 2.92 eV 与 Deshpande 等<sup>[42]</sup>报道的结果和 Wu<sup>[48]</sup>报道的结果均符合很好, 这说明我们所选方法和基组是合适的.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. $B_nNi$ ( $n = 6-12$ ) 团簇的生长行为

利用上述计算方法, 我们得到了  $B_nNi$  ( $n = 6-12$ ) 团簇的基态结构及亚稳态结构, 如图 1 所示. 为了与纯硼团簇对比, 我们用同样的计算方法优化了  $B_n$  ( $n = 6-12$ ) 团簇的几何结构, 最低能量结构与已有的理论计算结果<sup>[9, 14, 28, 49]</sup>相一致, 同样展示于图 1 中. 由图 1 可知,  $n = 6$  时, 我们得到两个能量相差很小 ( $\Delta E = 0.007 \text{ eV}$ ) 的  $B_6$  稳定结构. 一个是具有  $C_{5v}$  对称性的五边锥 ( $6a_0$ ), 另一个是具有  $C_{2h}$  对称性的平面结构 ( $6b_0$ ). 后者比前者能量稍高, 因此  $B_6$  团簇的最稳定结构是五边锥, 这与 Niu 等人<sup>[28]</sup>得到的结果相一致. 掺入 Ni 原子后,  $B_6Ni$  团簇的基态结构为自旋单重态且 Ni 原子位于顶点的五边双锥  $6a$  ( $C_{5v}$ ), 可以看作是在  $B_6$  的最稳定结构上直接添加一个 Ni 原子而形成. 另三种亚稳态结构分别为 Ni 原子位于边上的六边锥  $6b$ 、平面结构  $6c$  和 Ni 原子位于顶点的六边锥  $6d$ , 能量较基态依次高出 0.056 eV, 0.286 eV 和 1.025 eV, 其中平面结构  $6c$  是在  $B_7Ni$  团簇<sup>[43]</sup>的基态结构上生长而成. 对于  $B_7$  团簇, 最低能量结构是具有  $C_{2v}$  对称性的六边锥 ( $7a_0$ ), 这

与 Li 等人<sup>[14]</sup>得到的结果一致. 对于  $B_7Ni$  团簇,  $Ni$  原子位于顶点的六边双锥  $7a$  ( $C_{2v}$ ) 为基态结构, 自旋二重态, 可以认为是在  $B_7$  的基态结构上直接添加一个  $Ni$  原子而形成, 也可以看作是在  $6a$  结构的五边环上添加一个  $Ni$  原子并伴随稍微畸变而形成. 其余的两个亚稳态结构均为平面结构(见图 1 中  $7b, 7c$ ), 能量较基态依次高  $1.275$  eV 和  $1.790$  eV. 对于  $B_8$  团簇, 最低能量结构是具有  $D_{7h}$  对称性的平面七边形且中心有一  $B$  原子( $8a_0$ ), 这与 Boustani 等人<sup>[9]</sup>和 Zhai 等人<sup>[49]</sup>得到的结果相一致. 添加  $Ni$  原子后,  $B_8Ni$  团簇的基态结构为自旋三重态且  $Ni$  原子位于顶点的七边双锥  $8a$  ( $C_{7v}$ ), 可以看作是在  $B_7Ni$  结构的边上继续添加  $B$  原子生长而成. 而自旋单重态且  $Ni$  原子位于顶点的七边双锥  $8b$  ( $C_{7v}$ ) 却是亚稳态, 能量仅高于基态  $0.154$  eV, 可见基态的寻找极富有挑战性. 结构近似于平面的  $8c$  ( $C_{8v}$ ) 是另一亚稳态, 能量较基态高  $0.404$  eV. 当  $n=9$  时,  $B_9$  的基态结构是中心有一  $B$  原子的平面八边形且具有  $D_{2h}$  对称性( $9a_0$ ), 这与 Zhai 等人<sup>[49]</sup>得到的结果相一致. 对  $B_9Ni$  团簇优化得到的平衡构型见图 1 中  $9a$  ( $C_s$ ),  $9b$  ( $C_s$ ) 和  $9c$  ( $C_s$ ), 其中  $9a$  为基态结构,  $9b$  可认为是  $Ni$  原子取代  $B_{10}$  的一个顶点所至. 三种平衡构型均为自旋二重态,  $9b$  和  $9c$  能量依次比基态高  $0.105$  eV 和  $0.975$  eV. 对于  $B_{10}$  团簇, 最低能量结构是具有  $C_{2h}$  对称性的两个六边锥吻合而成( $10a_0$ ), 这与 Boustani 等人<sup>[9]</sup>得到的结果相符. 对于  $B_{10}Ni$  团簇, 其最低能量结构是自旋单重态的  $10a$  ( $C_s$ ), 可看作是  $Ni$  原子取代  $B_{11}$  的一个顶点所至. 亚稳态结构  $10b$  能量高出基态  $1.691$  eV. 对于  $B_{11}$  团簇, 最低能量结构是具有  $C_s$  对称性的  $11a_0$  结构, 由较浅的六边锥和七边锥套接而成, 这与 Boustani 等人<sup>[9]</sup>得到的结果相符. 添加  $Ni$  原子之后( $B_{11}Ni$ ), 其最低能量结构为自旋二重态的  $11a$  ( $C_s$ ), 同样可看作是  $Ni$  原子取代  $B_{12}$  的一个顶点所至. 亚稳态  $11b$  的能量高出基态  $0.358$  eV, 另一结构  $11c$  的稳定性更差, 能量高出基态  $1.575$  eV. 对于  $n=12$  时,  $B_{12}$  的最稳定结构是具有  $C_{3v}$  对称性的  $12a_0$  结构, 由三个六边锥吻合而成, 顶点的三个  $B$  原子组成等边三角形, 周围被九个  $B$  原子所环绕. 特别指出的是  $B_{12}Ni$  团簇的结构非常引人关注, 它的基态结构是具有  $C_s$  对称性的平面结构而非二十面体结构, 这与文献 [9] 中所

得  $B_{13}$  基态结构类似. 而  $Ni$  原子分别位于顶点和中心的二十面体结构为其亚稳态, 如图 12b 和 12c 所示, 能量远远高出基态  $4.981$  eV 和  $13.294$  eV, 非常不稳定. 二十面体结构可以保证最高配位数, 这种结构在由 13 个原子组成的金属团簇中是常见的, 但  $B_{12}Ni$  团簇的基态结构是平面结构而非二十面体结构, 这是因为随着尺寸的增加, 掺杂  $Ni$  原子对纯硼团簇基态结构的影响逐渐减小.

由以上对  $B_nNi$  ( $n=6-12$ ) 团簇生长行为的分析可知, 除了  $n=8, 9$ ,  $B_nNi$  ( $n=6-12$ ) 团簇的基态结构可在  $B_n$  ( $n=6-12$ ) 团簇的基态结构基础上直接添加  $Ni$  原子或取代  $B$  原子而生成.  $B_{12}Ni$  团簇的基态结构为平面结构而其余团簇均为三维结构. 团簇基态结构的自旋多重度除了  $n=8$  以外呈现  $2, 1$  交替的规律.

### 3.2. $B_nNi$ ( $n=6-12$ ) 基态团簇的相对稳定性

在团簇的研究中, 最基础同时也最为重要的是找出团簇的基态结构及其相对稳定性, 即找出幻数团簇, 然后再讨论其电子性质、磁性等各种物理性质. 前面, 我们确定了  $B_nNi$  团簇的基态结构, 为得到其相对稳定性, 我们计算了  $B_nNi$  ( $n=6-12$ ) 基态团簇的平均结合能( $E_b$ )和能量的二阶差分( $\Delta_2 E$ ). 为了清楚地看出  $Ni$  原子对  $B_n$  团簇的影响, 在充分考虑自旋多重度的情况下, 用同样的方法分别计算了  $B_{n+1}$  ( $n=6-12$ ) 基态团簇的平均结合能( $E'_b$ )和能量的二阶差分( $\Delta'_2 E$ ).

通过分析团簇的平均结合能可以了解团簇间的相对稳定性, 平均结合能  $E_b$  和  $E'_b$  的定义式为

$$E_b(n) = \frac{[nE(B) + E(Ni) - E(B_nNi)]}{n+1} \quad (1)$$

$$E'_b(n) = \frac{[nE(B) - E(B_n)]}{n}, \quad (2)$$

其中  $E(B)$  和  $E(Ni)$  分别代表自由  $B$  原子和自由  $Ni$  原子的能量,  $E(B_n)$  和  $E(B_nNi)$  代表最稳定团簇的总能量. 图 2 中给出了团簇  $B_{n+1}$  和  $Be_nLi$  的平均结合能随尺寸的演变. 从图中可以看出, 总体上结合能随尺寸增加而单调增大, 这表明团簇在生长过程中不断得到能量. 与纯硼团簇相比, 镍掺杂团簇的平均结合能先增大( $n=6-9$ )后减小( $n=10-12$ ), 说明选择合适的掺杂比例可以提高纯硼团簇的稳定性. 在结合能的变化趋势中可以看到一些阶梯或峰值, 这表明某些特定尺寸的团簇有相对高的稳定性.

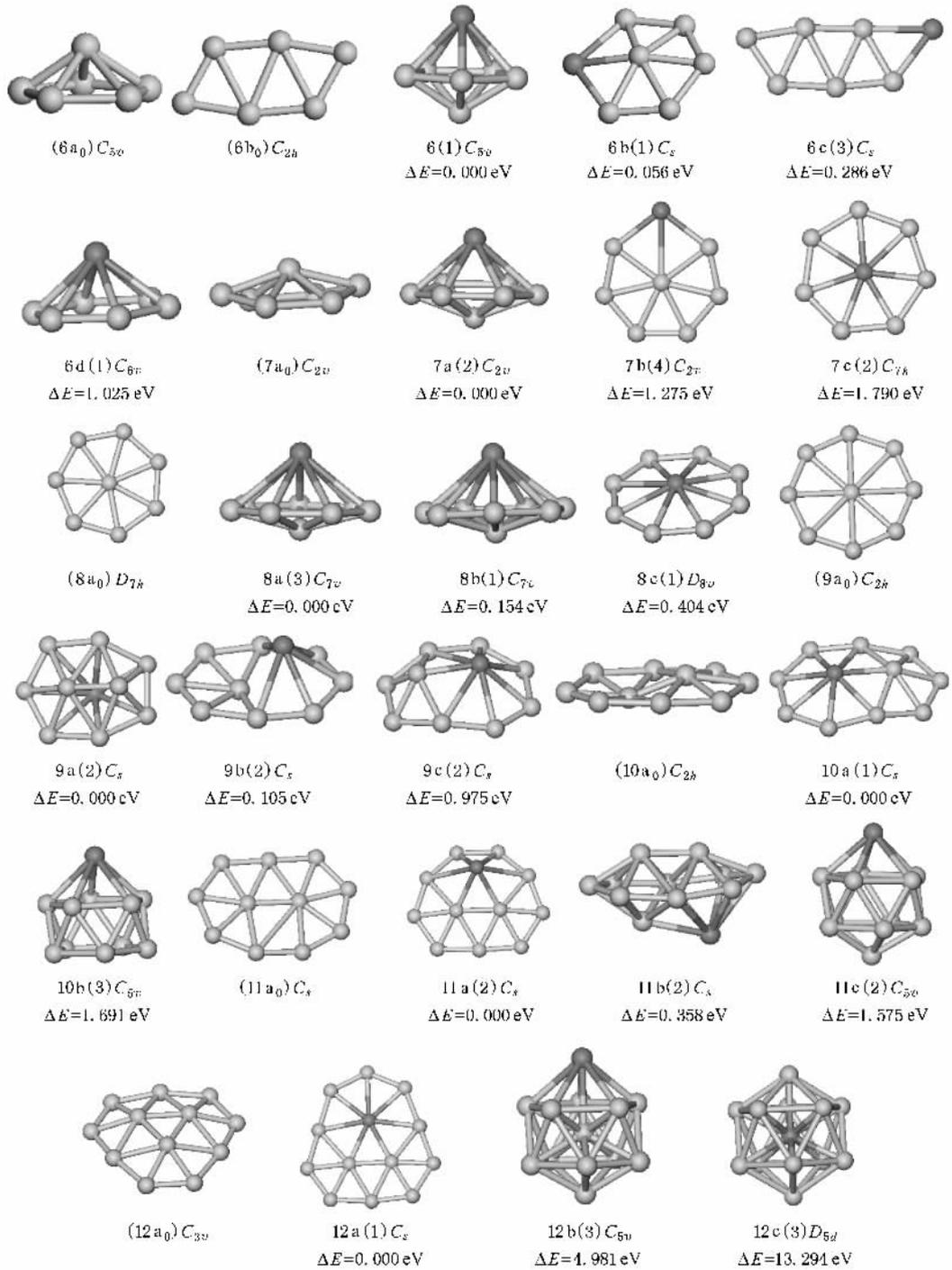


图1  $B_nNi$  ( $n=6-12$ ) 团簇的平衡构型、自旋多重度(见括弧内)、对称性及相对能量  $\Delta E$  和  $B_n$  ( $n=6-12$ ) 团簇的最低能量结构(深色代表 Ni 原子, 浅色代表 B 原子)

例如,  $n=8$  处对应阶梯, 表明  $B_9$  和  $B_8Ni$  团簇较稳定, 此结果也进一步说明掺杂团簇的稳定性与纯团簇的稳定性有关。

在团簇物理中, 研究基态团簇的相对稳定性最直观有效的分析方法是计算团簇能量的二阶差分,  $\Delta_2 E$  和  $\Delta'_2 E$  分别定义为

$$\Delta_2 E[B_n Ni] = -2E[B_n Ni] + E[B_{n+1} Ni] + E[B_{n-1} Ni], \quad (3)$$

$$\Delta'_2 E[B_n] = -2E[B_n] + E[B_{n+1}] + E[B_{n-1}], \quad (4)$$

式中  $E$  代表团簇体系的总能量. 图3中给出了团簇

$B_{n+1}$  和  $Be_nLi$  的能量二阶差分随团簇尺寸的变化. 能量二阶差分的值越大, 说明团簇的稳定性越高. 从图中不难看出对于  $\Delta'_2 E$ ,  $n=8$  和 10 处出现局域峰值. 然而, Ni 原子掺杂  $B_n$  团簇之后, 局域峰值对应的尺寸明显发生了变化. 对于  $\Delta_2 E$ ,  $n=8$  处出现局域最大. 这说明相应团簇  $B_9$ ,  $B_{11}$  和  $B_8Ni$  较其近邻团簇拥有较高的稳定性, 此结论与图 2 中平均结合能描述的趋势相一致.

为了进一步分析团簇的稳定性, 我们计算了  $B_{n+1}$  ( $n=6-12$ ) 基态团簇和  $B_nNi$  ( $n=6-12$ ) 基态团簇的最高占据分子轨道 (HOMO) 与最低未占据分子轨道 (LUMO) 的能级之差 ( $gap$ ), 具体数值见表 1. 图 4 给出了团簇  $B_{n+1}$  和  $B_nNi$  的  $gap$  随  $n$  的变化关系. 众所周知,  $gap$  的大小在一定程度上代表了团簇分子参与化学反应的活性, 也可以定性的说明团簇分子的稳定性. 从图 4 可以看出,  $n=10$ , 掺杂团簇的能隙与纯硼团簇的能隙近似相等. 除了  $n=6$  和 12, 掺杂团簇的能隙明显比纯硼团簇的能隙小, 说明选择合适的比例掺杂 Ni 元素, 可以增强纯硼团簇的化学活性. 进一步分析得知,  $n=8$  和 11 时  $B_{n+1}$  团簇的  $gap$  出现局域峰值,  $n=8$  时  $B_nNi$  团簇的  $gap$  出现局域极大值, 说明基态团簇  $B_9$ ,  $B_{12}$  和  $B_8Ni$  的化学活性较低, 此结果也定性说明这些团簇较近邻团簇稳定.

另外, 表 1 中同时给出了  $B_nNi$  ( $n=6-12$ ) 团簇的垂直电离势 (VIP) 与 Koopmanns 电离势 (HOMO 能级). 可以明显看出, 当  $n=8$  时  $B_nNi$  团簇的 VIP 和 HOMO 能级分别出现了局域最大与最小, 说明该团簇最不易失去电子, 这从另一个侧面验证了幻数团簇的稳定性.

总之, 结合  $B_{n+1}$  ( $n=6-12$ ) 基态团簇与  $B_nNi$  ( $n=6-12$ ) 基态团簇的  $E_b$ ,  $\Delta_2 E$  和  $gap$  等的分析, 我们得到  $n=9$  是  $B_n$  ( $n=6-12$ ) 团簇的幻数, 而  $n=8$  是  $B_nNi$  ( $n=6-12$ ) 团簇的幻数, 即  $B_9$  与  $B_8Ni$  团簇为幻数团簇, 具有较高的稳定性.

### 3.3. $B_nNi$ ( $n=6-12$ ) 团簇的磁性

对于过渡金属及其掺杂团簇, 研究其磁性是有意义的. 对于  $B_nNi$  ( $n=6-12$ ) 团簇, 由表 1 可知, 除了  $n=8$  外, 磁矩出现交替猝灭现象, 这是由于 B 原子中奇数电子的特点, 基态团簇自旋多重度随  $n$  的增大出现 2, 1 交替的规律. 团簇的磁矩和团簇的对

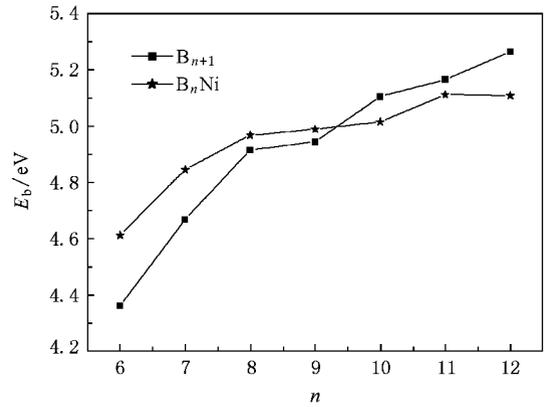


图 2  $B_{n+1}$  ( $n=6-12$ ) 和  $B_nNi$  ( $n=6-12$ ) 基态团簇的  $E_b$  随  $n$  的变化关系

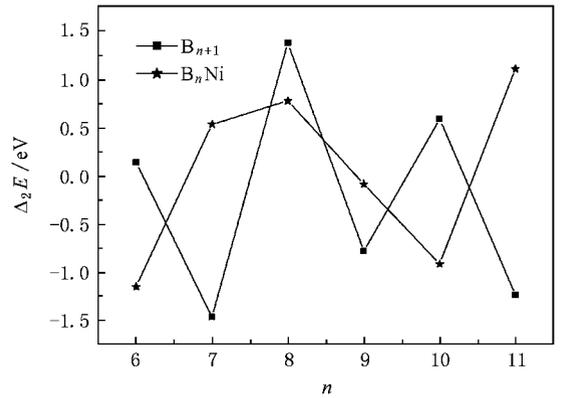


图 3  $B_{n+1}$  ( $n=6-12$ ) 和  $B_nNi$  ( $n=6-12$ ) 基态团簇的  $\Delta_2 E$  随  $n$  的变化关系

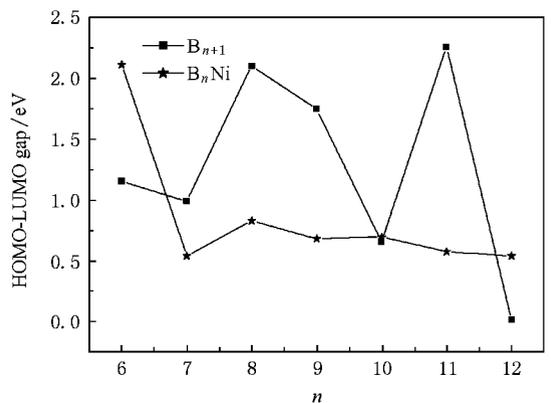


图 4  $B_{n+1}$  ( $n=6-12$ ) 和  $B_nNi$  ( $n=6-12$ ) 基态团簇的  $gap$  随  $n$  的变化关系

称性有关, 对称性越高, 磁矩越大<sup>[40]</sup>. 由表 1 可知,  $B_8Ni$  团簇的对称性  $C_{7v}$  最高, 故  $B_8Ni$  团簇磁矩最大. 由表 1 进一步分析, 还可以看出 Ni 原子掺杂后

随着团簇尺寸的增加,总磁矩呈现奇偶振荡现象,平均磁矩(平均磁矩定义为团簇总磁矩除以原子总数)也呈奇偶振荡且总体呈减小趋势,这与纯  $Ni_n$  ( $n =$

5—740)团簇<sup>[50]</sup>的磁矩随尺寸演变呈现震荡特征相一致.

表 1  $B_nNi$  ( $n = 6—12$ )基态团簇的性质参数

$n$	Sym.	$S$	总磁矩/ $\mu_B$	平均磁/ $\mu_B$	HOMO/a. u.	LUMO/a. u.	gap/eV	VIP/eV
6	$C_{5v}$	1	0.000	0.000	- .200628	- .123101	2.109	8.187
7	$C_{2v}$	2	1.007	0.126	- .162928	- .143089	0.540	7.086
8	$C_{7v}$	3	2.000	0.222	- .190211	- .159770	0.828	7.732
9	$C_s$	2	1.001	0.100	- .179478	- .154454	0.681	7.382
10	$C_s$	1	0.000	0.000	- .207286	- .181757	0.694	7.940
11	$C_s$	2	1.001	0.083	- .184249	- .163151	0.574	7.273
12	$C_s$	1	0.001	0.000	- .221015	- .201174	0.540	8.149

为了更好地说明  $B_nNi$  ( $n = 6—12$ )团簇的磁性,图 5 给出了其基态结构的电子自旋密度分布.电子自旋密度分布是指自旋向上的电荷密度减去自旋向下的电荷密度.在此特别指出,由于  $n = 6, 10, 12$  时

相应团簇的磁矩为  $0.000\mu_B$ ,所以无电子自旋密度显示.由图 5 可以明显看出, $n = 7, 8, 9, 11$  时相应团簇未配对电子主要分布在 Ni 原子周围,说明磁矩主要来自 Ni 原子.

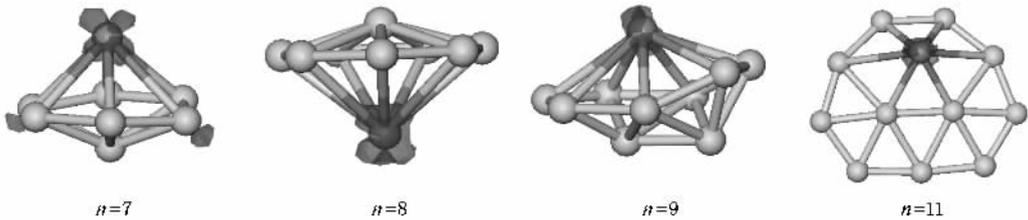


图 5  $B_nNi$  部分团簇的自旋密度分布

下面以  $B_8Ni$  团簇为例进一步分析  $B_nNi$  ( $n = 6—12$ )团簇的磁性.由计算结果可知: $B_8Ni$  团簇的总磁矩为  $2\mu_B$ ,平均磁矩为  $0.222\mu_B$ ,Ni 原子磁矩为  $0.888\mu_B$ ,所以  $B_8Ni$  团簇的大部分磁矩由 Ni 原子提供.Ni 原子磁矩 3d 轨道为  $0.768\mu_B$ ,4s 轨道为  $0.012\mu_B$ ,4p 轨道为  $0.110\mu_B$ ,故 Ni 原子磁矩主要来自 3d 轨道.计算结果表明此结论对于  $n = 7, 9, 11$  时相应团簇的磁性分析也类似.

图 6 依次给出了  $B_8Ni$  团簇的 s, p, d 轨道自旋向上与自旋向下的态密度分布.由图 6 可以看出 d 轨道自旋向上的态密度分布与自旋向下的态密度分布明显不对称,即自旋向上的电子数与自旋向下的电子数显然差别较大,未配对电子数较多,故 d 轨道贡献磁矩较大,这与上述推断相一致.计算结果再次表明此结论对于  $n = 7, 9, 11$  时相应团簇也类似.

## 4. 结 论

本文从第一性原理出发,利用密度泛函理论下的广义梯度近似(GGA)方法,在充分考虑自旋多重度的前提下得到了  $B_nNi$  ( $n = 6—12$ )团簇的基态结构.经分析得到  $B_8Ni$  是幻数团簇. $B_{12}Ni$  团簇基态结构类似于  $B_{13}$  的平面基态结构而并非二十面体结构,这不同于十三个原子构成的金属团簇的基态结构.团簇基态结构的自旋多重度除了  $n = 8$  以外呈现  $2, 1$  交替的规律.团簇总磁矩和平均磁矩随尺寸增大呈现奇偶振荡趋势,且磁矩主要由 Ni 原子的 3d 轨道提供. $B_8Ni$  团簇磁矩最大( $2\mu_B$ ).此结论为对该体系感兴趣的实验工作者提供理论参考.

感谢河南大学物理与电子学院提供计算条件.

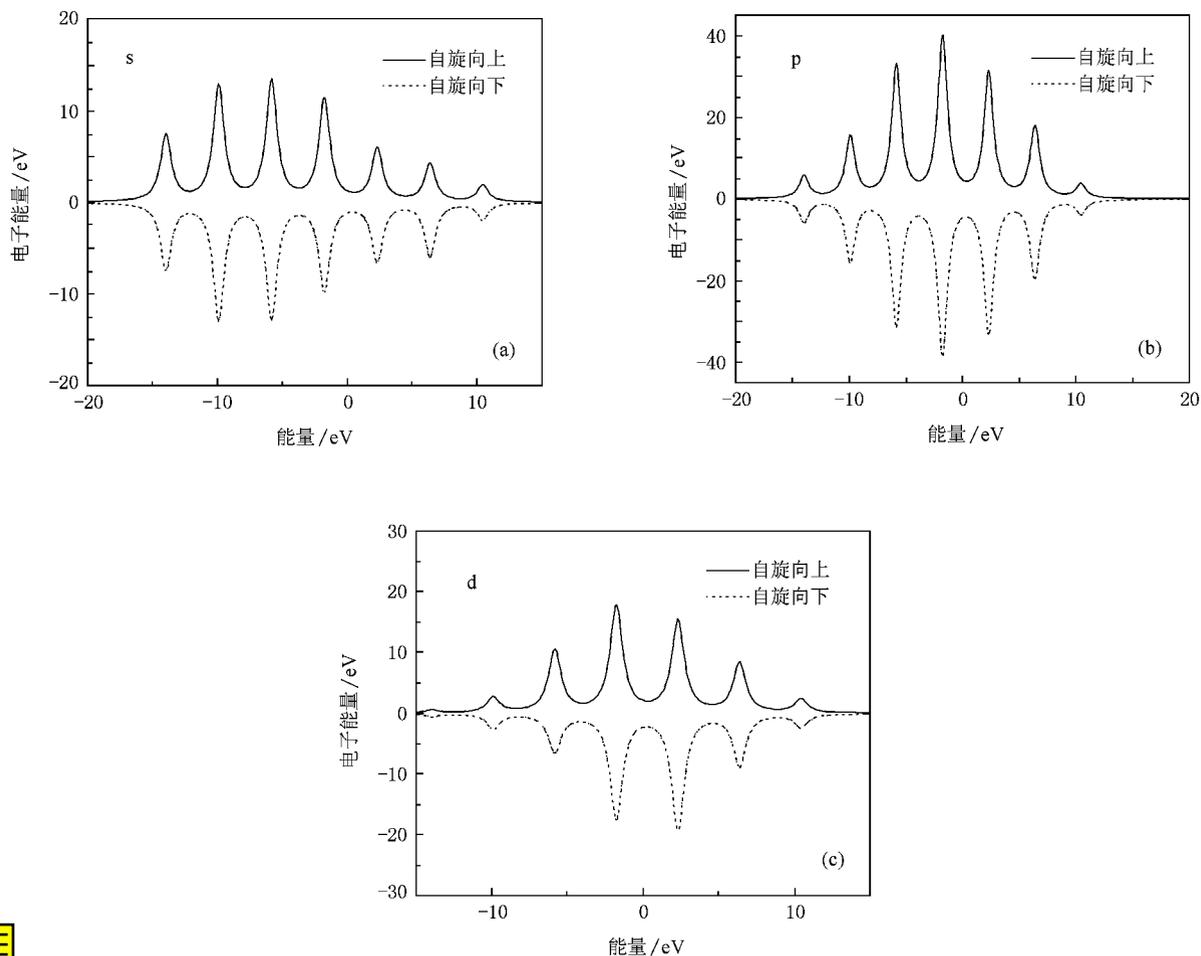


图6  $B_8Ni$  团簇  $s, p, d$  轨道自旋向上与自旋向下的态密度分布

- [1] Hanley L, Whitten J L, Anderson S L 1988 *J. Phys. Chem.* **92** 5803
- [2] Hanley L, Anderson S L 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 2848
- [3] Hintz P A, Ruatta S A, Anderson S L 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 292
- [4] Hintz P A, Sowa M B, Ruatta S A, Anderson S L 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 6446
- [5] Boustani I 1994 *Int. J. Quantum Chem.* **52** 1081
- [6] Boustani I 1995 *Chem. Phys. Lett.* **233** 273
- [7] Boustani I 1995 *Chem. Phys. Lett.* **240** 135
- [8] Boustani I 1997 *Surf. Sci.* **370** 355
- [9] Boustani I 1997 *Phys. Rev. B* **55** 16426
- [10] Yang C L, Zhu Z H, Wang R, Liu X Y 2001 *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **548** 47
- [11] Zhai H J, Wang L S, Alexandrova A N, Boldyrev A I, Zakrzewski V G 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 9319
- [12] Li Q S, Jin H W 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 7042
- [13] Ma J, Li Z H, Fan K N, Zhou M F 2003 *Chem. Phys. Lett.* **372** 708
- [14] Li Q S, Gong L F, Gao Z M 2004 *Chem. Phys. Lett.* **390** 220
- [15] Li Q S, Zhao Y, Xu W G, Li N 2004 *Int. J. Quantum Chem.* **101** 219
- [16] Lau K C, Deshpande M, Patt R, Pandey R 2005 *Int. J. Quantum Chem.* **103** 866
- [17] Lau K C, Deshpande M, Pandey R 2005 *Int. J. Quantum Chem.* **102** 656
- [18] Ricca A, Bauschlicher C W 1996 *J. Chem. Phys.* **208** 233
- [19] Wyss M, Riaplov E, Batalov A, Maier J P, Weber T, Meyer W, Rosmus P 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 9703
- [20] Cias P, Araki M, Denisov A, Maier J P 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 6776
- [21] Linguerrri R, Navizet I, Rosmus P, Carter S, Maier J P 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 034301
- [22] Aihara J I, Kanno H, Ishida T 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 13324

- [ 23 ] Zhai H J , Wang L S , Zubarev D Y , Boldyrev A I 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 1689
- [ 24 ] Feng X J , Luo Y H 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 2420
- [ 25 ] Ma W J , Wang Y B , Zhang J , Wu H S 2007 *Acta Phys. Sin.* **23** 169 ( in Chinese ) [ 马文瑾、王艳宾、张 静、武海顺 2007 物理化学学报 **23** 169 ]
- [ 26 ] Chen Y H , Zhang C R , Ma J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 171 ( in Chinese ) [ 陈玉红、张才荣、马 军 2006 物理学报 **55** 171 ]
- [ 27 ] Li Q S , Jin Q 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 7869
- [ 28 ] Niu J , Rao B K , Jena P 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 132
- [ 29 ] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 ( in Chinese ) [ 阎世英 2006 物理学报 **55** 3408 ]
- [ 30 ] Alexandrova A N , Zhai H J , Wang L S , Boldyrev A I 2004 *Inorg. Chem.* **43** 3552
- [ 31 ] La Placa S J , Roland P A , Wynne J J 1992 *Chem. Phys. Lett.* **190** 163
- [ 32 ] Chopra N G , Luyken R J , Cherrey K , Crespi V H , Cohen M L , Louie S G , Zetl A 1995 *Science* **269** 966
- [ 33 ] Lee R S , Gavillet J , Chapelle M L , Loiseau A , Cochon J L , Pigache D , Thibault J , Willaime F 2001 *Phys. Rev. B* **64** 121405
- [ 34 ] Hayami W 1999 *Phys. Rev. B* **60** 1523
- [ 35 ] Lü J , Xu X H , Wu H S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1050 ( in Chinese ) [ 吕 瑾、许小红、武海顺 2004 物理学报 **53** 1050 ]
- [ 36 ] Reuse F A , Khanna S N , Bernel S 1995 *Phys. Rev. B Condens. Matter* **52** 11650
- [ 37 ] Jones N O , Beltran M R , Khanna S N 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165406
- [ 38 ] Yang Z , Yan Y L , Zhao W J , Lei X L , Ge G X , Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2590 ( in Chinese ) [ 杨 致、闫玉丽、赵文杰、雷雪玲、葛桂贤、罗有华 2007 物理学报 **56** 2590 ]
- [ 39 ] Zhao W J , Yang Z , Yan Y L , Lei X L , Ge G X , Wang Q L , Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2596 ( in Chinese ) [ 赵文杰、杨致、闫玉丽、雷雪玲、葛桂贤、王清林、罗有华 2007 物理学报 **56** 2596 ]
- [ 40 ] Wang Q L , Ge G X , Zhao W J , Lei X L , Yan Y L , Yang Z , Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3219 ( in Chinese ) [ 王清林、葛桂贤、赵文杰、雷雪玲、闫玉丽、杨 致、罗有华 2007 物理学报 **56** 3219 ]
- [ 41 ] Wang J , Han J G 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7820
- [ 42 ] Deshpande M , Kanhere D G , Pandey R 2005 *Phys. Rev. A* **71** 063202
- [ 43 ] 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、罗有华 2007 物理学报 **56** 4484 ]
- [ 44 ] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756  
Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [ 45 ] Becke A D 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 1053
- [ 46 ] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **54** 13244
- [ 47 ] Lide D R 1998 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* ( 79th ed ) ( New York : CRC Press ) p51 and p80
- [ 48 ] Wu Z J 2005 *J. Mol. Struct. : Theochem.* **728** 167
- [ 49 ] Zhai H J , Alexandrova A N , Birch K A , Boldyrev A I , Wang L S 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 6004
- [ 50 ] Apsel S E , Emmert J W , Deng J , Bloomfield L A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1441

# Structures and magnetism of $B_nNi$ ( $n = 6-12$ ) clusters from density-functional theory<sup>\*</sup>

Lei Xue-Ling<sup>1)</sup> Zhu Heng-Jiang<sup>1)</sup> Ge Gui-Xian<sup>2)</sup> Wang Xian-Ming<sup>1)†</sup> Luo You-Hua<sup>3)‡</sup>

1) *School of Maths-Physics and Information Sciences, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China*

2) *Department of Physics, Normal College, Shihezi University, Shihezi 832003, China*

3) *Department of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*

4) *School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China*

(Received 8 December 2007; revised manuscript received 22 February 2008)

## Abstract

Based on the first-principle, all geometric structures of  $B_n$  and  $B_nNi$  clusters with  $n = 6-12$  have been optimized by using density functional theory with generalized gradient approximation, the equilibrium geometries for different spin multiplicities and ground-state structures have been determined. The results of  $B_n$  clusters are in good agreement with previous conclusions. When the Ni atom is doped in  $B_n$  clusters, the ground-state structure of the  $B_nNi$  clusters favor three dimensional, but  $B_{12}Ni$  cluster has the planar structure. The spin multiplicity of ground-state structures, except for  $n = 8$ , obey the 2 and 1 alternate rule. The average atomic binding energies ( $E_b$ ), second-order energy differences ( $\Delta_2 E$ ) and the HOMO-LUMO (gap) of ground-state structures have been calculated and discussed. The results indicated that  $n = 8$  is the magic number of  $B_nNi$  ( $n = 6-12$ ) clusters, implying that  $B_8Ni$  cluster possess relatively higher stability. Calculated results on the magnetic moments show that the magnetic moment of  $B_8Ni$  cluster is the biggest ( $2\mu_B$ ), the total magnetic moment and the average magnetic moment of clusters show the odd-even oscillation tendency along with the size increasing, and the magnetic moment is mainly provided by the 3 d orbital of Ni atom.

**Keywords:**  $B_nNi$  clusters, ground-state structure, magnetism

**PACC:** 3640, 3640B, 3520

<sup>\*</sup> Project supported by the Xinjiang Normal University Excellent Young Teachers' Foundation, China (Grant No. XJNU0730) and Xinjiang Normal University Priority Developing Disciplines' Foundation.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wxj\_wjq@yahoo.com.cn