



掺 Be 硼团簇 $\text{BeB}_n^{0/-}$ ($n = 10-15$) 的基态结构和性质*

李世雄^{1)†} 陈德良¹⁾ 张正平²⁾ 隆正文³⁾

1) (贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵阳 550018)

2) (贵州大学大数据与信息工程学院, 贵阳 550025)

3) (贵州大学物理学院, 贵阳 550025)

(2020 年 5 月 19 日收到; 2020 年 6 月 29 日收到修改稿)

基于密度泛函理论结合粒子群优化算法程序 CALYPSO 研究了掺 Be 硼团簇 $\text{BeB}_n^{0/-}$ ($n = 10-15$) 的基态几何结构; 然后采用密度泛函理论分析了最低能量结构的电子结构、极化率、红外光谱、紫外可见光谱特性. 研究表明: $\text{BeB}_{10}^{0/-}$, BeB_{11}^- , $\text{BeB}_{12}^{0/-}$, BeB_{14}^- 具有平面或准平面结构; BeB_{11} , BeB_{13} , BeB_{13}^- , BeB_{14} 分别具有半三明治结构、圆锥结构、笼型结构、压扁的管状结构; $\text{BeB}_{15}^{0/-}$ 呈现手性对称结构. 自然布居分析 (NPA) 表明掺杂 Be 原子将电子转移给硼原子. 团簇的平均结合能分析可得, 阴离子比相应中性团簇的稳定性强; 另外, 随着 n 的增加, 中性和阴离子团簇的稳定性增强. 准平面结构 BeB_{10} , BeB_{11}^- , BeB_{12} 团簇的适应性自然密度划分 (AdNDP) 分析表明, σ 键促进了整个分子的稳定性, 多中心 π 键进一步稳定了整个分子; 另外, 这三个团簇满足 6 个 π 电子 Hückel 规则 ($4m + 2$), 具有芳香性. 极化率分析可得, 平面或准平面结构的每个原子的平均极化率大于其它结构, 说明平面或准平面结构的电子离域效应较大; BeB_{13}^- , BeB_{14}^- 具有较大的第一超极化率, 说明具有较强的非线性光学响应. 红外光谱分析表明这些团簇具有不同的特征峰, 可用于鉴别这些结构; 闭壳层结构团簇的紫外可见光谱在可见光波段都有吸收峰, 开壳层结构团簇的紫外可见光谱在红外光波段都有吸收峰.

关键词: 掺 Be 硼团簇, 基态结构, 电子结构, 光谱

PACS: 31.15.ae, 36.40.Mr, 36.20.Kd, 31.15.ap

DOI: 10.7498/aps.69.20200756

1 引言

富勒烯 C_{60} 、碳纳米管、石墨烯^[1-3] 的发现促使碳纳米材料成为一个充满活力的科学领域, 硼作为碳的近邻, 也得到大量研究者的重视. 然而与碳原子不同, 由于硼原子的缺电子特征 (3 个价电子), 能形成多中心化学键, 进一步导致大量不同寻常的结构及性质^[4-9]. 实验研究发现, 对于阴离子纯硼团簇 B_n^- , 小于 38 个原子的阴离子纯硼团簇 B_n^- 具

有平面或准平面结构^[10,11], 其中准平面结构 B_{36}^- 的发现为硼烯的实验合成提供了可行性^[12]. 硼团簇具有独特的离域 π 电子特征导致了硼团簇稳定的平面或准平面结构. 对于中性纯硼团簇 B_m , 理论研究发现, 不同大小的硼团簇具有平面、准平面、管状、笼型或其它三维结构^[4,8,13-15]. 2014 年, 实验发现第一个笼型全硼团簇 B_{40}^- , 称为硼球烯^[16]. 硼球烯的发现成为硼团簇的一个突破, 并得到进一步的研究^[17-25], 硼纳米团簇的研究有望促进新型硼基纳米材料的出现.

* 国家自然科学基金青年基金基金 (批准号: 11804065) 和中央引导地方科技发展专项资金 (批准号: 黔科中引地 [2019]4012 号) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: leesxoptics@163.com

掺杂硼团簇的结构与性质也得到了大量研究者的关注, 在硼团簇中掺入金属、非金属原子, 能够产生一些新结构或新性质^[19,21–23,26–29]. 如 B_{12} 团簇具有准平面结构^[6], 而实验和理论研究发现, 掺入 Co, Rh 等金属原子后, 具有半三明治结构^[26]. 实验和理论研究发现 B_{20}^- 具有准平面结构^[10], 然而掺入 Li 原子的 LiB_{20} 具有双环管状结构^[27]. 此外, Li, Na 和 K 掺杂的硼球烯 B_{40} 有望成为非线性光学纳米材料^[22], Li, Sc 和 Ti 掺杂的硼球烯 B_{40} 有望成为储氢材料^[19,21,23]、金属掺杂的硼团簇 MB_{12} ($M = Co, Rh$) 能够增强化学活性^[29]、Co 掺杂的硼球烯 B_{40} 有望形成分子器件^[28]. 因此, 研究掺杂硼团簇对于硼团簇新结构、新特性的研究以及硼纳米新材料的制备具有重要的理论指导意义. 本文首先使用结构搜索软件 (CALYPSO)^[30] 搜索 $BeB_n^{0/-}$ ($n = 10–15$) 团簇的大量结构, 然后采用 PBE0/def2-TZVP 方法^[31,32] 得到了 $BeB_n^{0/-}$ ($n = 10–15$) 的基态构型与电子结构, 最后分析了红外光谱和紫外可见光谱特性.

2 计算方法

基于密度泛函理论结合结构搜索软件 (CALYPSO) 对中性及阴离子的掺 Be 硼团簇 $BeB_n^{0/-}$ ($n = 10–15$) 进行了大量的结构搜索. CALYPSO 是一个强大的结构研究软件, 已被成功应用到团簇结构研究^[15,27]. 首先采用 PBE0/3-21G 方法用于初始结构优化. 对于每一种团簇, 结合结构搜索软件获得了 2000 个初始结构, 通过初始优化后收集了最低能量的 50 个结构.

进一步采用密度泛函理论方法 PBE0/def2-TZVP 优化大量低能结构并进行了频率分析, 得到每种团簇基态结构. 在优化得到基态结构的基础上, 考察其基态性质及其红外、紫外可见光谱特性. 为了验证计算方法的可靠性, 采用 PBE0/def2-TZVP 方法优化准平面结构 B_{12}^- 团簇^[6], 计算了基态结构的垂直剥离能 (vertical detachment energy, VDE) 为 2.29 eV, 理论计算结果与实验结果 ($VDE = 2.26 \pm 0.04$)^[6] 基本一致, 说明该计算方法可靠. 全部计算在 Gaussian 16 软件包进行^[33], 化学键分析采用适应性自然密度划分 (AdNDP)^[34] 方法计算. 各类等值面图采用 Multiwfn 3.7 软件^[35] 结合 VMD^[36] 完成.

3 结果与讨论

3.1 几何结构

掺 Be 硼团簇 $BeB_n^{0/-}$ ($n = 10–15$) 基态结构如图 1 所示, 几何参数列于表 1. 早期的研究发现 $B_n^{0/-}$ ($n = 10–15$) 都是平面或准平面结构^[6], 由图 1 和表 1 可得, 掺入 Be 原子后, $BeB_n^{0/-}$ ($n = 10, 12$), BeB_n^- ($n = 11, 14$) 仍然保持平面或准平面结构, 然而其原子排列方式发生改变. 其中 BeB_{11}^- 正好由一个 Be 原子替代 B_{12} 单元中一个 B 原子, 具有类似于 B_{12} 团簇的准平面结构. 类似于准平面的 B_{36} 团簇^[12], 这些平面或准平面掺 Be 硼团簇有望成为二维硼材料的基本单元, 进一步合成为硼稀材料.

由图 1 和表 1 可得, 掺入 Be 原子后, $BeB_n^{0/-}$ ($n = 13, 15$), BeB_n ($n = 11, 14$) 不再具有平面或准平面结构, 而呈现三维结构. 其中 BeB_{11} 由一个碗状 B_{11} 上方结合一个 Be 原子形成半三明治结构; BeB_{13} 具有圆锥结构, Be 原子位于锥底; BeB_{13}^- 具有笼型结构, 正好与最小的 B_{14} 笼^[37] 具有相同的结构 (由一个 Be 原子替代一个 B 原子); BeB_{14} 具有压扁的管状结构, Be 原子外接于管外. 特别地, $BeB_{15}^{0/-}$ 的中性和阴离子都具有能量简并的手性对称结构, 由一对手性对称的异构体 (I 和 II) 组成.

表 1 $BeB_n^{0/-}$ ($n = 10–15$) 的几何参数
Table 1. Geometrical parameters of $BeB_n^{0/-}$ ($n = 10–15$).

	Symmetry	最短 Be—B 键长/Å	结构
BeB_{10}	C_s	1.83	准平面结构
BeB_{10}^-	C_s	1.80	准平面结构
BeB_{11}	C_s	1.97	半三明治结构
BeB_{11}^-	C_s	1.86	准平面结构
BeB_{12}	C_s	1.85	准平面结构
BeB_{12}^-	C_{2v}	1.83	平面结构
BeB_{13}	C_{2v}	1.93	圆锥结构
BeB_{13}^-	C_s	1.80	笼型结构
BeB_{14}	C_2	1.88	压扁的管状结构
BeB_{14}^-	C_2	1.84	准平面结构
BeB_{15} I	C_1	1.87	三维结构
BeB_{15} II	C_1	1.87	三维结构
BeB_{15}^- I	C_1	1.84	三维结构
BeB_{15}^- II	C_1	1.84	三维结构

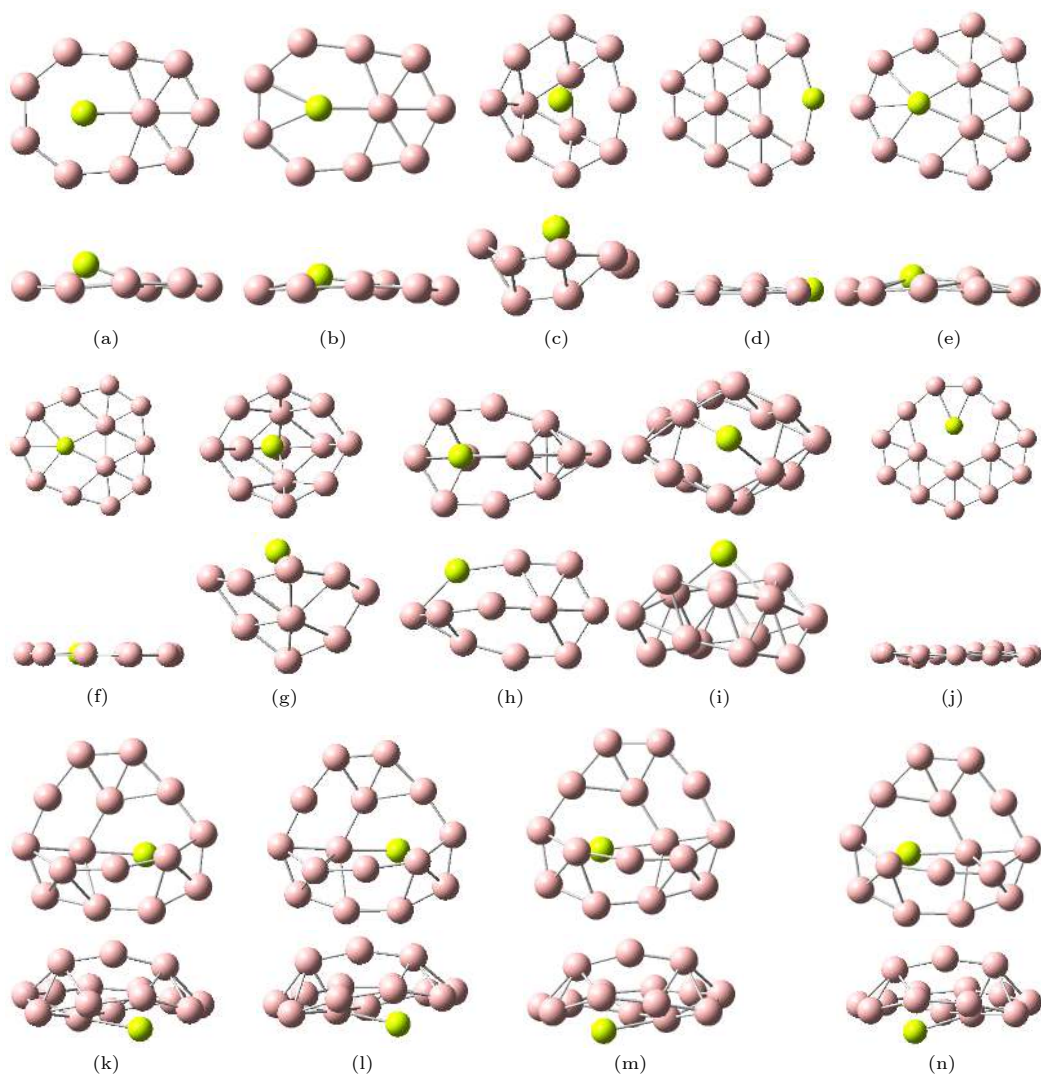


图 1 团簇结构图, 分图中上图为正面观察、下图为侧面观察 (a) BeB_{10} ; (b) BeB_{10}^- ; (c) BeB_{11} ; (d) BeB_{11}^- ; (e) BeB_{12} ; (f) BeB_{12}^- ; (g) BeB_{13} ; (h) BeB_{13}^- ; (i) BeB_{14} ; (j) BeB_{14}^- ; (k) BeB_{15} I; (l) BeB_{15}^- I; (m) BeB_{15} II; (n) BeB_{15}^- II

Fig. 1. Structures of doped boron clusters $\text{BeB}_n^{0/-}$ ($n = 10-15$): (a) BeB_{10} ; (b) BeB_{10}^- ; (c) BeB_{11} ; (d) BeB_{11}^- ; (e) BeB_{12} ; (f) BeB_{12}^- ; (g) BeB_{13} ; (h) BeB_{13}^- ; (i) BeB_{14} ; (j) BeB_{14}^- ; (k) BeB_{15} I; (l) BeB_{15}^- I; (m) BeB_{15} II; (n) BeB_{15}^- II.

研究表明掺入 Be 原子对团簇基态结构有较大影响.

由表 1 可以得到, 中性团簇的最短 Be—B 键长要大于同样大小的阴离子团簇的最短 Be—B 键长, 说明阴离子团簇 Be-B 原子间相互作用强于中性团簇. Mayer 键级^[38]分析得到这些团簇最强的 B-B 键级介于 1—2 之间, 介于单键和双键之间, 最强的 Be—B 键级都小于 1. 特别地, 对于准平面或平面结构, 外环边缘 B—B 或 Be—B 键级大于环内 B—B 键级或 Be—B 键级.

3.2 团簇的稳定性

最低谐振频率分析 (见表 2 各团簇的最低谐振频率) 确认了这些最低能量团簇的确是稳定的 (没

有虚频). 为了讨论团簇的稳定性, 计算了团簇的平均结合能, 其定义为

$$E_b(\text{BeB}_n) = \frac{nE(\text{B}) + E(\text{Be}) - E(\text{BeB}_n)}{n+1}, \quad (1)$$

$$E_b(\text{BeB}_n^-) = \frac{(n-1)E(\text{B}) + E(\text{B}^-) + E(\text{Be}) - E(\text{BeB}_n^-)}{n+1}. \quad (2)$$

E_b 越大, 说明团簇越稳定, 计算结果列于表 2 中. 由表 2 可知, 阴离子的 E_b 比相应的中性团簇大, 说明阴离子团簇更稳定; 另外, 随着 n 的增加, 其中性和阴离子团簇的 E_b 都呈现增大趋势, 说明随着团簇的增大, 稳定性增强. 由表 2 可以看到, 手性对称的 $\text{BeB}_{15}^{0/-}$ 其结构 I 和 II 具有相同的最低谐振频率和平均结合能.

表 2 $\text{BeB}_n^{0/-}$ ($n = 10-15$) 的最低谐振频率和平均结合能Table 2. The lowest frequencies and average binding energy of $\text{BeB}_n^{0/-}$ ($n = 10-15$).

	BeB_{10}	BeB_{10}^-	BeB_{11}	BeB_{11}^-	BeB_{12}	BeB_{12}^-	BeB_{13}	BeB_{13}^-	BeB_{14}	BeB_{14}^-	BeB_{15} I, II	BeB_{15}^- I, II
最低谐振频率/ cm^{-1}	117	109	236	65	119	65	171	228	243	103	73	91
平均结合能/eV	4.71	5.06	4.78	5.16	4.89	5.17	4.91	5.19	4.97	5.22	4.97	5.26

3.3 电子结构

3.3.1 HOMO-LUMO 能隙和掺杂原子的电荷分布

掺 Be 硼团簇 $\text{BeB}_n^{0/-}$ ($n = 10-15$) 的部分基态参数列于表 3, 包含了偶极矩、自然布居分析 (NPA) 得到的掺杂 Be 原子上的电荷、最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 之间的

HOMO—LUMO 能隙 E_g ($E_g = E_L - E_H$). 图 2 仅显示了闭壳层结构的最高占据轨道和最低空轨道轨道图, BeB_{10} 的 HOMO 轨道为明显的 π 轨道, BeB_{11}^- , BeB_{12} 的 LUMO 为明显的 π 轨道. E_g 的大小能反映电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的性质, E_g 越小, 第一激发态具有越大的波长. 对于闭壳层团簇, BeB_{12} 有最小的 E_g , 说明其第一激发态的波长最大. Be 原子有 2 个价电子, 由表 3 掺杂

表 3 $\text{BeB}_n^{0/-}$ ($n = 10-15$) 的偶极矩, E_g , NPA 电荷. 上标 a, b 代表自旋向上和自旋向下电子Table 3. The dipole moments (μ), energy gaps (E_g), and NPA charges on doped atom of $\text{BeB}_n^{0/-}$ ($n = 10-15$). The markers “a” and “b” denote the alpha and beta electrons, respectively.

	BeB_{10}	BeB_{10}^-	BeB_{11}	BeB_{11}^-	BeB_{12}	BeB_{12}^-	BeB_{13}	BeB_{13}^-	BeB_{14}	BeB_{14}^-	BeB_{15} I, II	BeB_{15}^- I, II
μ / Debye	0.80	0.58	1.49	1.59	1.31	0.66	0.22	1.12	2.57	0.86	1.95	1.88
E_g /eV	2.94	2.81 ^a 2.63 ^b	3.10 ^a 2.94 ^b	3.48	2.93	1.67 ^a 3.08 ^b	2.93 ^a 3.55 ^b	3.33	3.80	1.85 ^a 1.99 ^b	3.23 ^a 2.26 ^b	3.35
NPA charges on doped atom	1.62	1.64	1.56	1.37	1.64	1.66	1.72	1.60	1.69	1.68	1.70	1.67

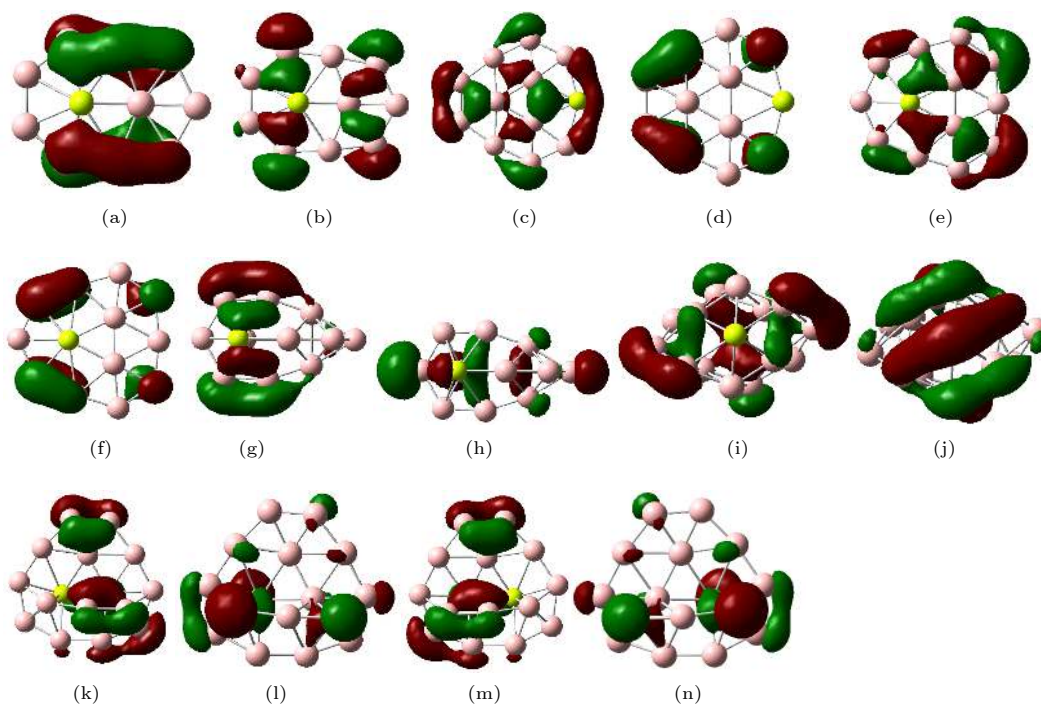


图 2 分子轨道图 (a) HOMO BeB_{10} ; (b) LUMO BeB_{10} ; (c) HOMO BeB_{11}^- ; (d) LUMO BeB_{11}^- ; (e) HOMO BeB_{12} ; (f) LUMO BeB_{12} ; (g) HOMO BeB_{13}^- ; (h) LUMO BeB_{13}^- ; (i) HOMO BeB_{14} ; (j) LUMO BeB_{14} ; (k) HOMO BeB_{15}^- I; (l) LUMO BeB_{15}^- I; (m) HOMO BeB_{15}^- II; (n) LUMO BeB_{15}^- II

Fig. 2. Molecular orbitals: (a) HOMO BeB_{10} ; (b) LUMO BeB_{10} ; (c) HOMO BeB_{11}^- ; (d) LUMO BeB_{11}^- ; (e) HOMO BeB_{12} ; (f) LUMO BeB_{12} ; (g) HOMO BeB_{13}^- ; (h) LUMO BeB_{13}^- ; (i) HOMO BeB_{14} ; (j) LUMO BeB_{14} ; (k) HOMO BeB_{15}^- I; (l) LUMO BeB_{15}^- I; (m) HOMO BeB_{15}^- II; (n) LUMO BeB_{15}^- II.

原子的自然布居分析 (NPA) 结果可得, Be 原子上显示正电荷, 说明电子转移到硼原子, 但 2 个价电子并没有完全转移到硼原子. 由表 3 可以看到, 手性对称的 $\text{BeB}_{15}^{0/-}$ 其结构 I 和 II 具有相同的 HOMO—LUMO 能隙和偶极矩.

3.3.2 化学键分析

为了进一步理解团簇的稳定性, 利用适应性自然密度划分 (AdNDP) 方法分析了闭壳层准平面结构的化学键. 图 3—图 5 显示了团簇 BeB_{10} , BeB_{11}^- , BeB_{12} 的键图, 2c-2e 代表双中心双电子键, 3c-2e 代表三中心双电子键, 4c-2e 代表四中心双电子键, 5c-2e 代表五中心双电子键. 图 3 为 BeB_{10} 的键图, AdNDP 分析揭示了 9 个 2c-2e σ 键位于外环的 9 个 B-B 键上. 此外, 1 个 4c-2e σ 键位于环内 1 个硼原子和外环 3 个硼原子组成的四元环. 还有 3 个 5c-2e σ 键, 其中 1 个位于 Be 原子与外环

上 4 个硼原子组成的 5 元环; 另外 2 个分别位于环内 Be、B 原子与外环上 3 个硼原子组成的五元环上. 最后 3 个 5c-2e π 键中 1 个位于 Be 原子与外环上 4 个硼原子组成的 5 元环, 另外 2 个对称分布于 5 元硼环上. 13 个 σ 键正好连通了整个分子骨架, 稳定了整个分子, 3 个 5c-2e π 键正好覆盖了分子表面, 进一步增强了整个分子的稳定性. 图 4 为 BeB_{11}^- 的键图, AdNDP 分析揭示了 9 个 2c-2e σ 键位于外环的 9 个 B-B 键上, 6 个 3c-2e σ 键位于环内 6 个三元硼环. 另外, 有 2 个 4c-2e π 键对称分布于 4 个硼原子组成的四元环, 最后 1 个 5c-2e π 键位于 5 个硼原子组成的 5 元环. 图 5 为 BeB_{12} 的键图, AdNDP 分析揭示了 10 个 2c-2e σ 键位于外环的 10 个 B-B 键上以及 1 个 2c-2e σ 键位于环内的两个硼原子, 2 个 3c-2e σ 键对称分布环内 2 个三元硼环. 此外还有 3 个 4c-2e σ 键其中 1 个分布于 Be 原子与外环上 3 个硼原子组成的

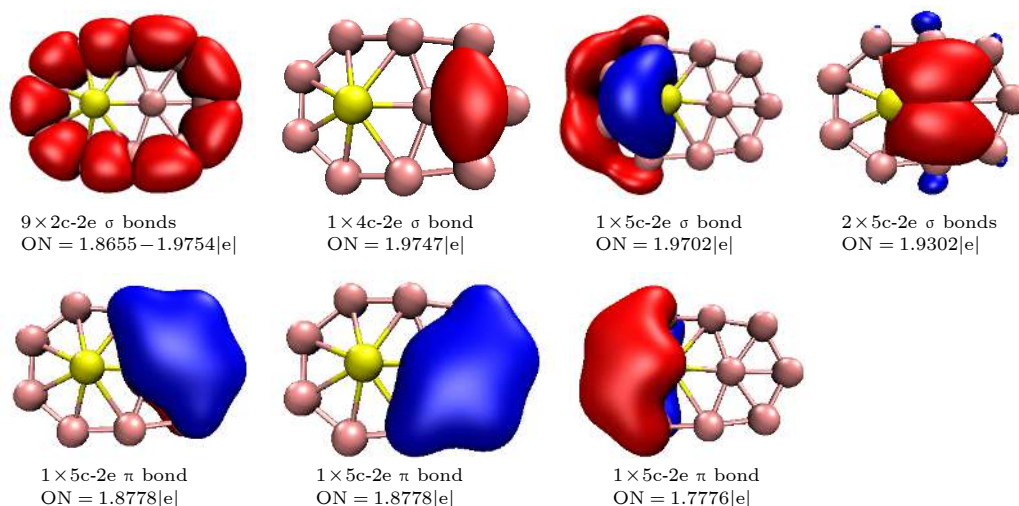


图 3 BeB_{10} 的 AdNDP 分析, ON 代表占据数, 黄色球代表 Be 原子

Fig. 3. Bonding patterns of BeB_{10} from AdNDP analyses. The occupation numbers (ONs) are indicated and the yellow ball represents Be atom.

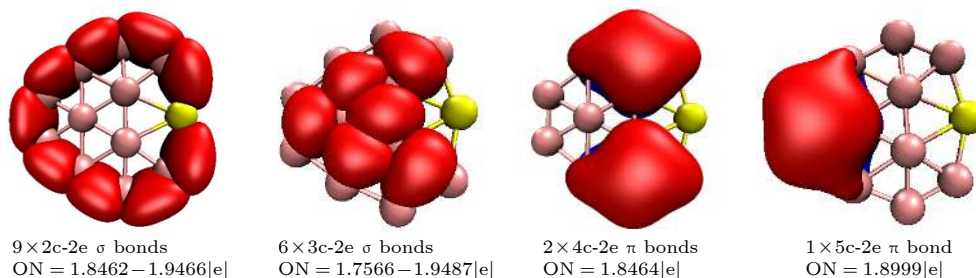


图 4 BeB_{11}^- 的 AdNDP 分析, ON 代表占据数, 黄色球代表 Be 原子

Fig. 4. Bonding patterns of BeB_{11}^- from AdNDP analyses. The occupation numbers (ONs) are indicated and the yellow ball represents Be atom.

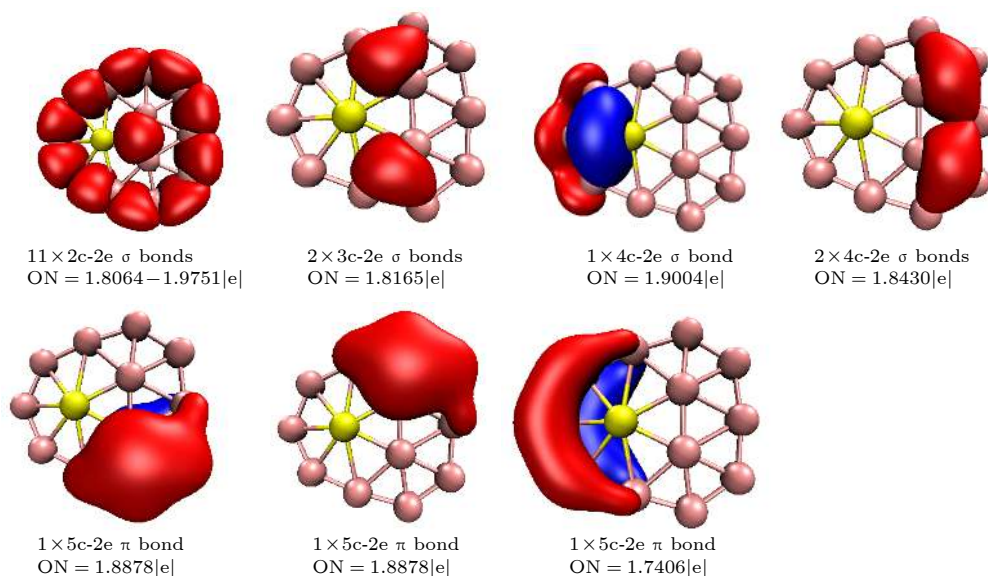


图 5 BeB₁₂ 的 AdNDP 分析, ON 代表占据数, 黄色球代表 Be 原子

Fig. 5. Bonding patterns of BeB₁₂ from AdNDP analyses. The occupation numbers (ONs) are indicated and the yellow ball represents Be atom.

4 元环, 另外 2 个 4c-2e σ 键对称分布于 2 个 4 元硼环. 最后 3 个 5c-2e π 键其中 2 个分别位于 5 个硼原子组成的 5 元环, 另外 1 个 5c-2e π 键位于 Be 原子旁边的 5 个硼原子上. 这 3 个 π 键充满了整个分子平面 (除了 Be 原子). 由图 4 和图 5 也可以看到, 类似于 BeB₁₀, 所有的 σ 键正好连通了整个分子骨架, 促进了整个分子的稳定性, 剩下 π 键也基本覆盖了分子表面, 进一步稳定了整个分子. 由等值面图也可以看到, 部分键图延伸到 Be 原子, 说明 Be 原子的价电子并没有完全转移到硼原子上, 进一步验证了前面的 NPA 电荷分析结果. 值得注意的是, 此处 AdNDP 分析揭示了 BeB₁₀, BeB₁₁, BeB₁₂ 都有 3 个离域 π 键, 6 个 π 电子满足 Hückel 4m+2 规则, 说明这三个团簇具有芳香性, 也进一步说明了整个分子的稳定性. 早期研究表明平面或准平面 B₁₀, B₁₁, B₁₂ 具有芳香性^[6], 掺入 Be 原子后, 基态结构虽然改变了, 但是同样具有芳香性.

3.3.3 电子离域特性

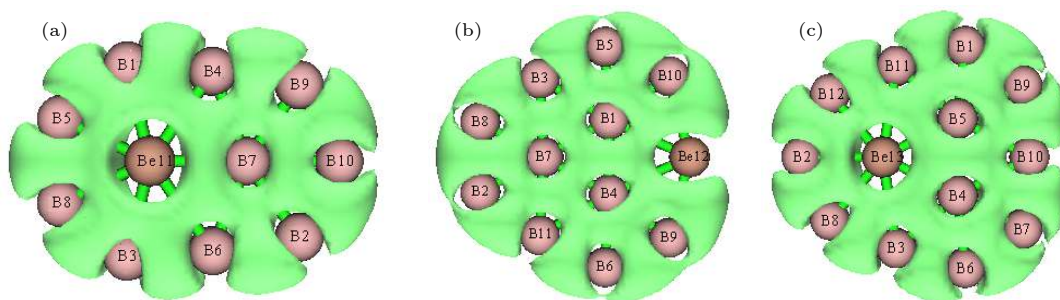
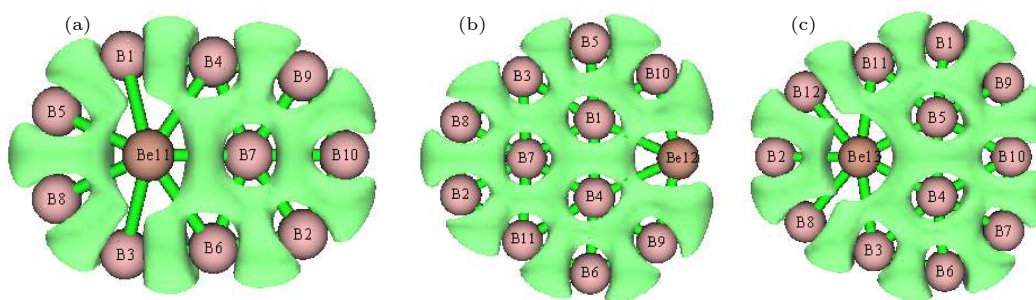
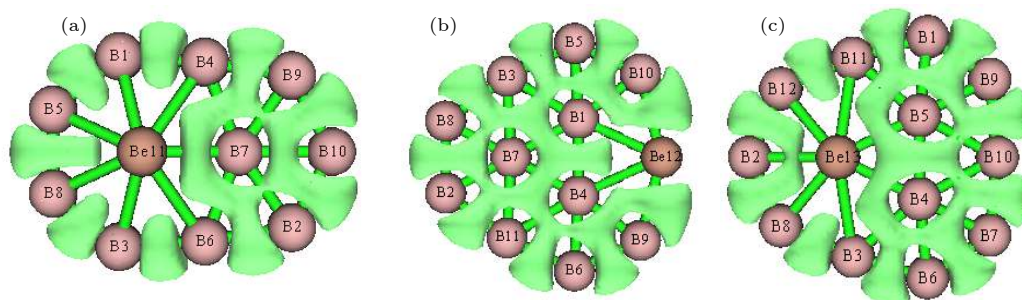
图 6—图 8 是准平面结构团簇 BeB₁₀, BeB₁₁, BeB₁₂ 价电子的定域化轨道函数 (LOL)^[39], 定域化轨道函数能够很好地描述电子离域特征. 在相同的等值面数值下, 等值面较肥说明电子离域较容易, 等值面较细说明电子离域相对困难一些. 图 6 为等值面数值等于 0.5 时的 LOL, 在相同的等值面数值

下, BeB₁₁ 的等值面图在外环外面都有连通的区域, 电子离域性强于其他两个团簇. 由图 6 还可以得到, 在 Be 原子周围有较宽的空白区域, 说明电子不容易离域到 Be 原子周围, 该结论也说明 Be 原子的电子发生了转移. 图 7 为等值面数值等于 0.56 时的 LOL, 在相同的等值面数值下, BeB₁₀ 和 BeB₁₂ 等值面图在 Be-B 键之间断开, 说明 BeB₁₁ 电子离域性强于其它两个团簇. 图 8 为等值面数值等于 0.6 时的 LOL, 在相同的等值面数值下, 等值面图在 Be-B 键之间断开, 且 BeB₁₀ 和 BeB₁₂ 断开的区域大于 BeB₁₁, 也说明 BeB₁₁ 电子离域性强于其它两个团簇. 具有准平面结构的 BeB₁₀, BeB₁₁, BeB₁₂ 有望成为二维硼材料的基本单元, 进一步合成为硼烯或其它二维材料, 考虑到这些准平面团簇的电子离域特性, 可应用到分子器件或分子开关中.

3.4 团簇的极化性质和光谱特性

3.4.1 极化性质

为了进一步理解团簇的极化性质, 计算了体系的极化率, 包括各向同性极化率平均值 α 、单个原子的平均极化率 $\bar{\alpha}$ 、各向异性极化率 $\Delta\alpha$ 、第一超极化率 β_0 以及第一超极化率在偶极矩方向上的投影值 β_{proj} . α 即通常讲的分子的极化率, 也称线性光学系数. 各向异性极化率描述体系对不同方向射

图 6 定域化轨道函数 LOL, 等值面数值为 0.5 (a) BeB_{10} ; (b) BeB_{11}^- ; (c) BeB_{12} Fig. 6. Localized orbital locator, the isovalue is set to 0. 5: (a) BeB_{10} ; (b) BeB_{11}^- ; (c) BeB_{12} .图 7 定域化轨道函数 LOL, 等值面数值为 0.56 (a) BeB_{10} ; (b) BeB_{11}^- ; (c) BeB_{12} Fig. 7. Localized orbital locator, the isovalue is set to 0. 56: (a) BeB_{10} ; (b) BeB_{11}^- ; (c) BeB_{12} .图 8 定域化轨道函数 LOL, 等值面数值为 0.6 (a) BeB_{10} ; (b) BeB_{11}^- ; (c) BeB_{12} Fig. 8. Localized orbital locator, the isovalue is set to 0.6. (a) BeB_{10} ; (b) BeB_{11}^- ; (c) BeB_{12} .

来的电场的响应, 数值越大说明对外电场的各向异性响应越强. 第一超极化率也称分子的二阶非线性光学 (NLO) 系数, 主要衡量分子的非线性光学特性. β_0 在偶极矩方向上的投影值可以通过电场诱导二次谐波产生实验测量出来, 可以将计算值和实验值对比分析. 由表 4 可知, 阴离子的极化率大于相应中性团簇的极化率, 说明阴离子团簇原子间的成键相互作用比相应中性团簇原子间的成键相互作用强, 更容易被外加电场极化. 对于每个原子的平均极化率, 平面或准平面结构的值大于其它结构, 说明其它结构的电子结构较稳定, 电子离域效应较小; 而平面或准平面结构的电子离域效应较

大. 另外, BeB_{11}^- 的每个原子的平均极化率大于 BeB_{10} 和 BeB_{12} 的, 进一步验证前面 LOL 结论, BeB_{11}^- 的离域性强于 BeB_{10} 和 BeB_{12} 的离域性. BeB_{13} 的各向异性极化率最小, BeB_{14}^- 的各向异性极化率最大, 说明 BeB_{13} 对外电场的各向异性响应最弱, 而 BeB_{14}^- 对外电场的各向异性响应最强. 由表 4 可知, BeB_{12} 和 BeB_{13} 具有较小的第一超极化率, 说明很弱的非线性光学响应; BeB_{13}^- 和 BeB_{14}^- 具有较大的第一超极化率, 说明较强的非线性光学响应. 由表 4 可得到不管是中性还是阴离子的 BeB_{15} , 手性对称的结构具有基本一致的极化率数值.

表 4 $\text{BeB}_n^{0/-}$ ($n = 10-15$) 的极化率
Table 4. Polarizabilities of $\text{BeB}_n^{0/-}$ ($n = 10-15$).

	各项同性平均极化率 α	每个原子的平均极化率 $\bar{\alpha}$	各项异性极化率 $\Delta\alpha$	第一超极化率 β_0	偶极矩方向上的投影值 β_{prj}
BeB_{10}	167.32	15.21	124.78	133.79	-59.10
BeB_{10}^-	196.08	17.83	142.11	216.95	-113.85
BeB_{11}	153.17	12.76	63.19	319.45	155.00
BeB_{11}^-	203.90	16.99	139.92	233.54	199.10
BeB_{12}	196.31	15.10	145.51	24.98	6.10
BeB_{12}^-	223.77	17.21	164.05	254.97	-254.97
BeB_{13}	174.08	12.43	48.62	61.41	-26.71
BeB_{13}^-	210.56	15.04	119.68	941.20	-901.01
BeB_{14}	191.44	12.76	73.13	450.89	-450.89
BeB_{14}^-	260.09	17.34	203.63	958.78	-958.78
$\text{BeB}_{15} \text{ I}$	215.11	13.44	122.84	601.71	-597.78
$\text{BeB}_{15} \text{ II}$	215.12	13.44	122.87	604.10	-600.31
$\text{BeB}_{15}^- \text{ I}$	235.61	14.73	130.97	516.03	-223.98
$\text{BeB}_{15}^- \text{ II}$	235.62	14.73	130.93	517.15	-224.33

3.4.2 红外光谱特性

图 9 表示 $\text{BeB}_n^{0/-}$ ($n = 10-15$) 的红外光谱, 由于手性对称的 BeB_{15} 具有相同的红外光谱, 图中只给出了结构 I 的光谱, 同理阴离子 BeB_{15}^- 也只给出结构 I 的谱图. 这些团簇的最小谐振频率已列于前面表 2 中, 由表 2 以及图 9 可知, 这些团簇具有不同的最小谐振频率和最大谐振频率. 由此可得, 团簇结构对谐振频率影响较大, 因为这些振动模来源于团簇中原子的伸缩振动或弯曲振动, 原子排列结构的不同将导致不同的振动模. 由计算结果可知, 所有团簇的红外谱中都没有简并的振动模, 主要是因为这些团簇结构具有较低的对称性; 另外, 除了 BeB_{12}^- 有 4 个红外非活性模外, 其他团簇的振动模都具有红外活性, 但部分振动模的活性很弱.

红外光谱中, 这些团簇的最强峰位于不同位置. 由图 9 可得, 除了 $n = 11, 13$, 阴离子团簇的最强峰与相应的中性团簇的最强峰相比都发生了移动 (往高频方向移动), 而 $n = 11, 13$ 时往低频方向移动. 由图 9 可以得到, 对于同样大小的团簇, 其中性和阴离子团簇的红外光谱具有不同的特征峰, 另外, 不同大小的中性团簇、阴离子团簇也具有不同的特征峰; 特别地, 对于平面或准平面结构, 在小于 200 cm^{-1} 的低频区有一个较强的吸收峰. 这些不同的特征峰可用于鉴别这些结构, 可以与未来的实验对比分析.

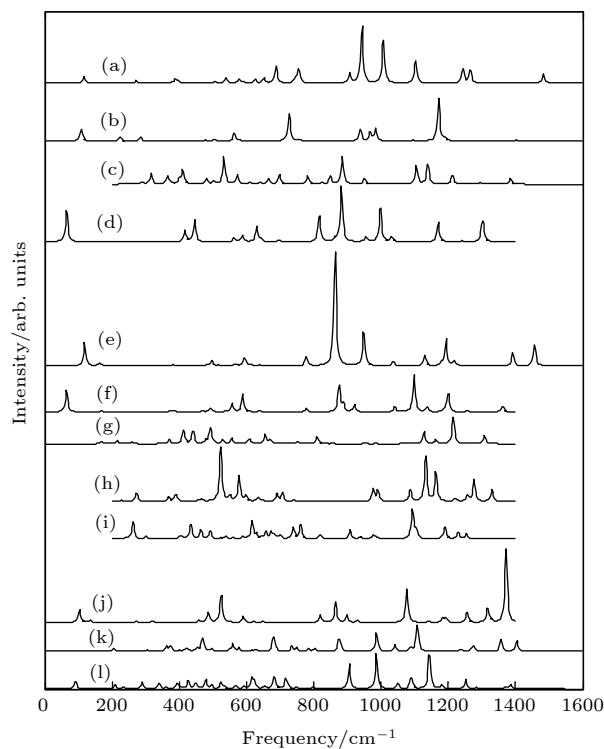


图 9 红外光谱 (a) BeB_{10} ; (b) BeB_{10}^- ; (c) BeB_{11} ; (d) BeB_{11}^- ; (e) BeB_{12} ; (f) BeB_{12}^- ; (g) BeB_{13} ; (h) BeB_{13}^- ; (i) BeB_{14} ; (j) BeB_{14}^- ; (k) $\text{BeB}_{15} \text{ I}$; (l) $\text{BeB}_{15}^- \text{ I}$

Fig. 9. Calculated infrared spectra: (a) BeB_{10} ; (b) BeB_{10}^- ; (c) BeB_{11} ; (d) BeB_{11}^- ; (e) BeB_{12} ; (f) BeB_{12}^- ; (g) BeB_{13} ; (h) BeB_{13}^- ; (i) BeB_{14} ; (j) BeB_{14}^- ; (k) $\text{BeB}_{15} \text{ I}$; (l) $\text{BeB}_{15}^- \text{ I}$.

3.4.3 紫外可见光谱

在前面计算的基础上, 采用 TD-PBE0/def2-TZVP 方法研究了团簇的紫外可见光谱 (前 36 个

激发态的激发能 E 、波长 λ 和振子强度 f). 图 10 和图 11 分别显示了闭壳层结构和开壳层结构的紫外可见光谱图, 表 5 给出了部分激发态参数, 由于手性对称结构具有相同的紫外可见光谱和激发态参数, 图 10 中和表 5 中只给出了结构 I 的光谱和激发态参数. 由表 5 可知, 除了 BeB_{14}^- 外, 这些团簇振子强度最大的激发态的波长位于紫外波段. 由于最强的吸收峰并不仅仅来源于振子强度最大的激发态, 由图 10 也可以得出, 最强的吸收峰只是大致位于振子强度最大的激发态的波长位置.

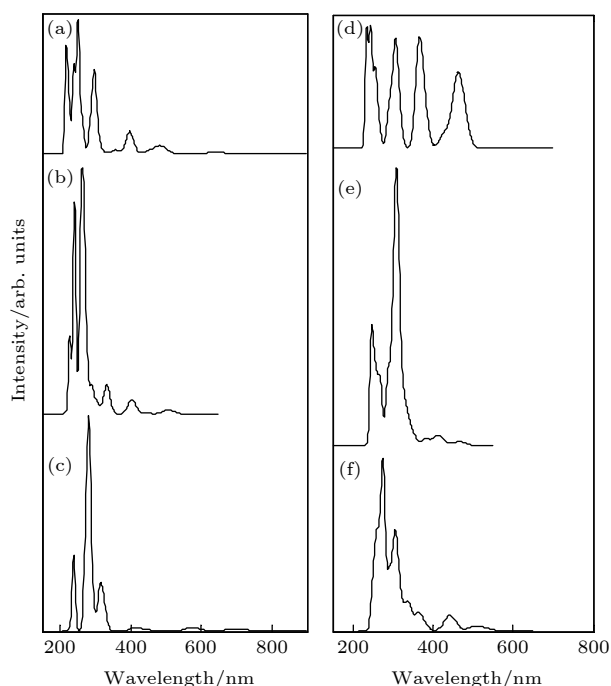


图 10 紫外可见光谱 (a) BeB_{10} ; (b) BeB_{11}^- ; (c) BeB_{12}^- ; (d) BeB_{13}^- ; (e) BeB_{14}^- ; (f) $\text{BeB}_{15} \text{ I}$

Fig. 10. Calculated UV-Vis spectra: (a) BeB_{10} ; (b) BeB_{11}^- ; (c) BeB_{12}^- ; (d) BeB_{13}^- ; (e) BeB_{14}^- ; (f) $\text{BeB}_{15} \text{ I}$.

由表 5 可知, 闭壳层结构团簇的最大激发波长 (第一激发态) 都位于可见光波段, 其中 BeB_{11}^- 的第一激发态为禁阻 (振子强度为 0) 的激发态. BeB_{10} , BeB_{11}^- , BeB_{12}^- , BeB_{13}^- , BeB_{14}^- , $\text{BeB}_{15} \text{ I}$ 的第一激发态分别来源于 $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ 结合 $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}+1$, $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ 结合 $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}$ 的电子跃迁. 因此, HOMO-LUMO 能隙的大小能反映 BeB_{10} , BeB_{11}^- , BeB_{13}^- , BeB_{14}^- 第一激发态的激发能 (波长), 由前面计算结果可知, BeB_{10} , BeB_{11}^- , BeB_{13}^- , BeB_{14}^- 的 E_g 分别为 2.94, 3.48, 3.33 和 3.80 eV, 由

能量与波长成反比, 正好反映第一激发态的波长变化趋势 (748, 548, 582 和 468 nm). 对于开壳层结构团簇, 由表 5 可知, 最大激发波长 (第一激发态) 都位于红外光波段, 其中 BeB_{14}^- 的第一激发态为禁阻的激发态. 另外, 由表 5 可得出 BeB_{12}^- 有最大的第一激发波长 (3201 nm), 由计算结果可知, BeB_{12}^- 的第 1 激发态来源于 $\alpha\text{-HOMO} \rightarrow \alpha\text{-LUMO}$ 的电子跃迁, 表 3 中 BeB_{12}^- 具有最小的 $\alpha\text{-HOMO-LUMO}$ 能隙 (1.67 eV) 正好反映这一结果.

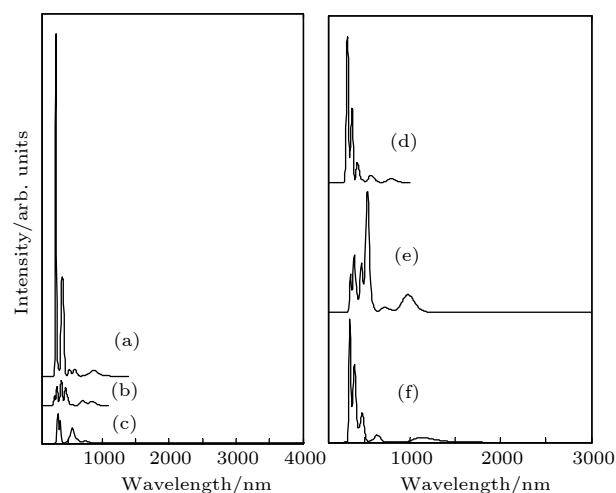


图 11 紫外可见光谱 (a) BeB_{10}^- ; (b) BeB_{11}^- ; (c) BeB_{12}^- ; (d) BeB_{13}^- ; (e) BeB_{14}^- ; (f) $\text{BeB}_{15} \text{ I}$

Fig. 11. Calculated UV-Vis spectra: (a) BeB_{10}^- ; (b) BeB_{11}^- ; (c) BeB_{12}^- ; (d) BeB_{13}^- ; (e) BeB_{14}^- ; (f) $\text{BeB}_{15} \text{ I}$.

由图 10 和表 5 可得, 对于闭壳层结构团簇, 紫外可见光谱的第一个吸收峰都位于可见光波段. 图 10 中 BeB_{10} 和 BeB_{13}^- 的第一个吸收峰由于太弱都未能显示出来, 分别位于 748 nm 和 582 nm. 除了 BeB_{11}^- , 这些闭壳层结构团簇的第一个吸收峰位置都对应第一激发态的波长位置; 而 BeB_{11}^- 由于第一激发态是禁阻的激发态, 其第一吸收峰对应第二激发态的波长. 由图 11 和表 5 可得, 对于开壳层结构团簇, 紫外可见光谱的第一个吸收峰都位于红外光波段. 图 11 中 BeB_{12}^- 的第一个吸收峰由于太弱未能显示出来, 位于 3201 nm. 除了 BeB_{10}^- , BeB_{14}^- , $\text{BeB}_{15} \text{ I}$, 这些开壳层结构团簇的第一个吸收峰位置都对应第一激发态的波长位置; 而 BeB_{10}^- 的第一吸收峰来源于前 5 个激发态, BeB_{14}^- 由于第 1—3 激发态是禁阻的激发态, 其第一吸收峰来源于第 4—6 激发态, $\text{BeB}_{15} \text{ I}$ 第一吸收峰来源于第

表 5 $\text{BeB}_n^{0/-}$ ($n = 10-15$) 的激发特性
Table 5. The excitation properties of $\text{BeB}_n^{0/-}$ ($n = 10-15$).

	振子强度最大的激发态的波长/nm (振子强度, 第几激发态)	第一激发态的波长/nm (振子强度)	第一个吸收峰位置/nm (对应第几激发态)
BeB_{10}	252 (0.2108, 22)	748 (0.0003)	748 (1)
BeB_{10}^-	313 (0.1205, 34)	1038 (0.0001)	887 (5)
BeB_{11}	331 (0.0077, 22)	859 (0.0022)	859 (1)
BeB_{11}^-	242 (0.3008, 27)	548 (0)	510 (2)
BeB_{12}	282 (0.2870, 22)	702 (0.0038)	702 (1)
BeB_{12}^-	346 (0.0119, 32)	3201 (0.0003)	3201 (1)
BeB_{13}	308 (0.0377, 31)	800 (0.0015)	800 (1)
BeB_{13}^-	234 (0.0875, 36)	582 (0.0003)	582 (1)
BeB_{14}	311 (0.1049, 15)	468 (0.0041)	468 (1)
BeB_{14}^-	533 (0.0472, 14)	1984 (0)	982 (4—6)
$\text{BeB}_{15} \text{ I}$	339 (0.0295, 33)	1292 (0.0006)	1122 (1—2)
$\text{BeB}_{15}^- \text{ I}$	276 (0.0954, 24)	531 (0.0027)	531 (1)

一和第二激发态. 电子吸收光子从基态跃迁到振子强度不为零的激发态, 然后从高激发态跃迁到低激发态 (非辐射跃迁), 最后从最低激发态跃迁回基态并发射光; 由前述分析可得, 这些闭壳层结构团簇第一激发态回到基态对应波长都在可见光区域, 因此在可见光波段存在发射光谱. 具有准平面结构的 BeB_{10} , BeB_{11}^- , BeB_{12} 有望成为二维硼材料的基本单元, 进一步合成为硼烯或其它二维材料, 应用到发光材料中.

4 总 结

本文采用密度泛函理论方法结合粒子群优化算法 CALYPSO 软件搜索了掺 Be 硼团簇 $\text{BeB}_n^{0/-}$ ($n = 10-15$) 的基态结构. 进一步讨论了基态结构的基态性质和红外光谱等光谱性质. 研究表明: 1) $\text{BeB}_{10}^{0/-}$, BeB_{11}^- , $\text{BeB}_{12}^{0/-}$, BeB_{14}^- 具有平面或准平面结构; BeB_{11} 具有半三明治结构; BeB_{13} 具有圆锥结构; BeB_{13}^- 具有笼型结构; BeB_{14} 具有压扁的管状结构; 中性或阴离子 BeB_{15}^- 都具有手性对称结构. 2) 由 NPA 分析可得掺杂 Be 原子将部分电子转移给硼原子. 3) 从这些团簇的平均结合能分析可得到, 随着 n 的增加, 中性或阴离子团簇的稳定性增强; 另外, 阴离子比相应中性团簇的稳定性强. 4) 通过对准平面结构 BeB_{10} , BeB_{10}^- , BeB_{12} 团簇的 AdNDP 分析, σ 键促进了整个分子的稳定性, π 键进一步稳定了整个分子; 另外, 这三个团簇满足 6 个 π 电子 Hückel 规则 ($4m + 2$), 具

有芳香性的团簇. 5) 通过极化率分析, 平面或准平面的每个原子的平均极化率大于其它结构, 说明平面或准平面结构的电子离域效应较大; BeB_{13}^- , BeB_{14}^- 具有较大的第一超极化率, 说明具有较强的非线性光学响应. 6) 通过红外光谱分析, 这些团簇具有较多特征峰, 可与实验值进行对比. 7) 通过对团簇的紫外可见光谱分析可得, 闭壳层结构团簇在可见光区域都有吸收峰, 开壳层结构团簇在红外光区域都有吸收峰. 该研究丰富了掺杂硼团簇的结构, 对于硼纳米新材料的制备具有一定的理论指导意义.

参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [4] Boustani I 1997 *Phys. Rev. B* **55** 16426
- [5] Zhai H J, Wang L S, Alexandrova A N, Boldyrev A I 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 7917
- [6] Zhai H J, Kiran B, Li J, Wang L S 2003 *Nat. Mater.* **2** 827
- [7] Kiran B, Bulusu S, Zhai H J, Yoo S, Zeng X C, Wang L S 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102** 961
- [8] Bean D E, Fowler P W 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15569
- [9] Chen Q, Wei G F, Tian W J, Bai H, Liu Z P, Zhai H J, Li S D 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 18282
- [10] Sergeeva A P, Popov I A, Piazza Z A, Li W L, Romanescu C, Wang L S, Boldyrev A I 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 1349
- [11] Jian T, Chen X, Li S D, Boldyrev A I, Li J, Wang L S 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 3550
- [12] Piazza Z A, Hu H S, Li W L, Zhao Y F, Li J, Wang L S 2014 *Nat. Commun.* **5** 3113

- [13] Casillas R, Baruah T, Zope R R 2013 *Chem. Phys. Lett.* **557** 15
- [14] Pham H T, Duong L V, Pham B Q, Nguyen M T 2013 *Chem. Phys. Lett.* **577** 32
- [15] Lü J, Wang Y, Zhu L, Ma Y 2014 *Nanoscale* **6** 11692
- [16] Zhai H J, Zhao Y F, Li W L, Chen Q, Bai H, Hu H S, Piazza Z A, Tian W J, Lu H G, Wu Y B, Mu Y W, Wei G F, Liu Z P, Li J, Li S D, Wang L S 2014 *Nat. Chem.* **6** 727
- [17] Bai H, Chen Q, Zhai H J, Li S D 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 941
- [18] Li S X, Zhang Z P, Long Z W, Qin S J 2017 *RSC Advances* **7** 38526
- [19] Dong H, Hou T, Lee S T, Li Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 9952
- [20] An Y, Zhang M, Wu D, Fu Z, Wang T, Xia C 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 12024
- [21] Bai H, Bai B, Zhang L, Huang W, Mu Y W, Zhai H J, Li S D 2016 *Sci. Rep.* **6** 35518
- [22] Shakerzadeh E, Biglari Z, Tahmasebi E 2016 *Chem. Phys. Lett.* **654** 76
- [23] Tang C, Zhang X 2016 *Int. J. Hydrogen Energy* **41** 16992
- [24] Li S, Zhang Z, Long Z, Chen D 2019 *ACS Omega* **4** 5705
- [25] Li S X, Zhang Z P, Long Z W, Qin S J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 103102 (in Chinese) [李世雄, 张正平, 隆正文, 秦水介 2017 物理学报 **66** 103102]
- [26] Popov I A, Li W L, Piazza Z A, Boldyrev A I, Wang L S 2014 *J. Phys. Chem. A* **118** 8098
- [27] Liang W Y, Das A, Dong X, Cui Z H 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 16202
- [28] Wang W, Guo Y D, Yan X H 2016 *RSC Advances* **6** 40155
- [29] Saha R, Kar S, Pan S, Martinez G G, Merino G, Chattaraj P K 2017 *J. Phys. Chem. A* **121** 2971
- [30] Lü J, Wang Y, Zhu L, Ma Y 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 084104
- [31] Adamo C, Barone V 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 6158
- [32] Weigend F, Ahlrichs R 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 3297
- [33] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B et al. 2016 Gaussian 16 (Rev. A.03). Gaussian: Inc., Wallingford CT
- [34] Zubarev D Y, Boldyrev A I 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 5207
- [35] Lu T, Chen F 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [36] Humphrey W, Dalke A, Schulten K 1996 *J. Mol. Graphics* **14** 33
- [37] Cheng L 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 104301
- [38] Mayer I 1983 *Chem. Phys. Lett.* **97** 270
- [39] Schmider H L, Becke A D 2000 *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **527** 51

Ground state structures and properties of Be atom doped boron clusters $\text{BeB}_n^{0/-}(n = 10-15)^*$

Li Shi-Xiong^{1)†} Chen De-Liang¹⁾ Zhang Zheng-Ping²⁾ Long Zheng-Wen³⁾

1) (*School of Physics and Electronic Science, Guizhou Education University, Guiyang 550018, China*)

2) (*College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

3) (*College of Physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

(Received 19 May 2020; revised manuscript received 29 June 2020)

Abstract

A theoretical study of geometrical structures and electronic properties of Be atom doped boron clusters $\text{BeB}_n^{0/-}(n = 10-15)$ is performed using the CALYPSO approach for the global minimum search followed by density functional theory calculations. It is found that the global minima obtained for the $\text{BeB}_{10}^{0/-}$, BeB_{11}^- , $\text{BeB}_{12}^{0/-}$, and BeB_{14}^- clusters correspond to the quasi-planar or planar structures. However, the global minima obtained for the BeB_{11} , BeB_{13} , BeB_{13}^- , BeB_{14} clusters correspond to the half-sandwich, cone, cage, squashed tubular structures, respectively. Interestingly, both the neutral and anionic $\text{BeB}_{15}^{0/-}$ clusters have the axially chiral isomers which are chiral with degenerate enantiomers. Natural population analyses reveal that partial charge on Be atom transfer to boron atoms. The average binding energy values of $\text{BeB}_n^{0/-}(n = 10-15)$ indicate that anionic clusters are overall more stable than the corresponding neutral ones, and both neutral and anionic clusters show the same trend that the stability increases gradually with the increase of B atoms number n . Chemical bonding analyses of closed-shell BeB_{10} , BeB_{11}^- , BeB_{12} clusters reveal that the σ bonds stabilize whole molecular skeleton, and delocalized π bonds render the structure more stable. Furthermore, the three quasi-planar closed-shell clusters possess 3 delocalized π bonds, which quite surprisingly follow the $4m + 2$ Hückel rule for aromaticity. Average polarizability of single atom for each quasi-planar or planar structure is larger than other structures, it indicates that quasi-planar or planar structure has stronger electron delocalization. Specifically, BeB_{13}^- and BeB_{14}^- with large first static hyperpolarizability can lead to the remarkable NLO response. The calculated spectra indicate that $\text{BeB}_n^{0/-}(n = 10-15)$ have the meaningful characteristic peaks which can be compared with future experimental values. Our work enriches the database of geometrical structures of doped boron clusters and can provide much insight into the new doped boron clusters.

Keywords: Be atom doped boron clusters, ground state structures, electronic structure, spectra

PACS: 31.15.ae, 36.40.Mr, 36.20.Kd, 31.15.ap

DOI: 10.7498/aps.69.20200756

* Project Supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11804065) and the Central Guiding Local Science and Technology Development Foundation of China (Grant No. QK ZYD[2019]4012).

† Corresponding author. E-mail: leesxoptics@163.com