

过渡金属掺杂硼团簇几何结构、电子及热力学特性研究

李成刚^{1,2}, 崔颖琦¹, 田浩¹, 邵琴琴¹, 张洁¹, 申梓刚³, 任保增²

(1. 郑州师范学院物理与电子工程学院, 河南 郑州 450044)

(2. 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

(3. 郑州师范学院教务处, 河南 郑州 450044)

[摘要] 基于卡里普索结构预测程序, 在密度泛函理论 PBE0/6-311+G(d) 水平下对 MB_{18}^- ($M=V, Cr, Mn, Fe$) 团簇的几何结构、电子及热力学特性进行了系统研究. 结构优化发现, MB_{18}^- ($M=V, Cr$ 和 Mn) 的基态为顶端带有 B_2 单元的管型结构(C_{2v} , C_s 和 C_s 点群对称), FeB_{18}^- 的基态呈现鼓型结构(C_2 点群对称). 在此结构基础上, 分析了体系的电荷转移、磁性和键级等电子特性. 此外, 拟合出了体系的光电子能谱、红外和拉曼光谱, 并对主要特征峰进行了归属分析. 最后, 分析了体系的热力学特性, 讨论了温度对热力学参数的影响.

[关键词] 密度泛函理论, 卡里普索, 几何结构, 电子特性, 热力学特性

[中图分类号] G641.12 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2022)04-0035-08

Study on Geometric Structures, Electronic and Thermodynamics Properties of Transition Metal Doped Boron Clusters

Li Chenggang^{1,2}, Cui Yingqi¹, Tian Hao¹, Shao Qinqin¹,
Zhang Jie¹, Shen Zigang³, Ren Baozeng²

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China)

(2. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

(3. Academic Affairs office, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: Based on the CALYPSO searching method and density functional theory, the geometric structures, electronic and thermodynamic properties are investigated systemically at the PBE0/6-311+G(d) level for MB_{18}^- ($M=V, Cr, Mn, Fe$) clusters. Structural searching found that a metal-centred tubular with a B_2 unit over the B_{18} drum is the global minimum for MB_{18}^- ($M=V, Cr, Mn$) clusters with C_{2v} , C_s and C_s point symmetry. However, FeB_{18}^- with C_2 symmetry exhibits a drum-shaped structure. Based on the lowest energy structures, the electronic properties are analyzed by calculating the charge transfer, magnetic moments and bond order. In addition, the photoelectron spectra, infrared spectra and Raman spectra are predicted and could be used to identify the structures of these isomers from experiments. At last, thermodynamic properties are studied, the temperature dependence of C_v and S are discussed for the lowest energy structures of MB_{18}^- ($M=V, Cr, Mn, Fe$) clusters.

Key words: density functional theory, CALYPSO, geometric structures, electronic properties, thermodynamic properties

团簇是介于微观粒子与大块儿固体之间的特殊物质, 可看作为单体向宏观相转变的一个过渡态, 是凝聚态物理发展的一个重要方向^[1-5]. 硼的缺电子性使其易与其它元素形成较强共价键. 近十几年来, 基于实验的光电子能谱和理论的第一性原理计算, 美国布朗大学王来生教授和山西大学李思殿教授课题组对

收稿日期: 2022-06-03.

基金项目: 国家自然科学基金项目(11904328, 12104416)、河南省高等学校青年骨干教师培养计划项目(2018GGJS163)、郑州师范学院青年骨干教师培养计划项目(QNGG-211361)、郑州师范学院本科教学改革研究项目(JXGG-20773)、郑州师范学院优秀基层教学组织建设项目(物理与电子工程学院物理学教研室).

通讯作者: 崔颖琦, 博士, 讲师, 研究方向: 半导体纳米量子点成核及生长机理. E-mail: zznllm@163.com

硼团簇的几何结构及各种特性进行了深入研究,发现了大量的平面或准平面、管状硼环及硼球烯等结构的硼团簇^[6-9]. 研究发现,通过掺杂的方式不仅能产生新颖的结构,而且伴随着新奇的物理和化学特性. 因此,基于掺杂的方式,一系列结构新颖的金属掺杂硼基纳米材料被陆续发现^[10-13]. 其中,结合密度泛函理论和卡利普索(crystal structure analysis by particle swarm optimization, CALYSO)结构预测程序,我们课题组陆续展开一系列的工作,例如:对于过渡金属掺杂 MB_{16}^- ($M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) 体系,优化得到了高对称性管状($C_{2v}, C_{4v}, C_{4v}, D_{8d}, D_{8d}$) 结构^[14], 分别利用 Ni、Co、V 和 Nb 掺杂 B_{20}^- 体系,优化得到了高对称性的管状和鼓状结构^[1,15-17]. 在众多纯硼团簇中, B_{18}^- 拥有 C_{3v} 点群对称的类平面结构^[18], 广大科研工作者对金属单原子掺杂 B_{18}^- 团簇的结构及特性进行了系统研究^[19-23]. 例如,基于密度泛函理论,Jian 和 Li 等分别研究了 RhB_{18}^- 和 CoB_{18}^- 团簇的基态结构,结果发现, RhB_{18}^- 具有最低能量几乎简并的鼓状和类平面型结构^[19]; CoB_{18}^- 团簇中 Co 与周围的 7 个 B 原子紧密堆积,形成具有 C_{2v} 对称性的完美平面结构^[20]. 随后,Wei 等研究了 $IrB_n^{0/-}$ ($n = 10-20$) 体系的几何结构及结构的演化规律^[21], 具体分析了 IrB_{18}^- 类平面结构的高稳定性主要来源于 Ir 原子 5d 轨道和周围硼原子 2p 轨道之间的强共价相互作用. 目前为止,对过渡金属原子 V, Cr, Mn 和 Fe 掺杂 B_{18}^- 团簇的几何结构、电子和热力学特性的研究未见报道. 本文中,在前期工作的基础上,基于目前国际上普遍采用的卡利普索结构预测程序和密度泛函理论,对过渡金属掺杂 MB_{18}^- ($M = V, Cr, Mn, Fe$) 团簇的几何结构进行系统搜索,研究了掺杂体系的电荷转移、磁性和键级等电子特性,分析了光电子能谱、红外和拉曼光谱及热力学特性. 相信我们的研究结果能为 MB_{18}^- ($M = V, Cr, Mn, Fe$) 团簇的实验和理论研究提供参考.

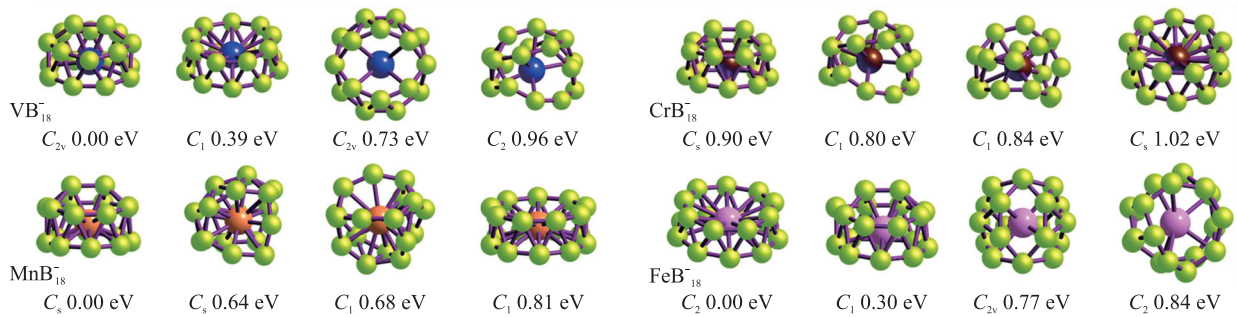
1 计算方法

为了确定 MB_{18}^- ($M = V, Cr, Mn, Fe$) 团簇的基态结构,采用了目前流行的卡利普索结构预测程序^[22-24]. 整个结构搜索过程可以分成两步:首先,利用 PBE 泛函和 3-21G 基组对初始结构进行优化,对于每一个搜索对象,根据设置的代数(共 50 代)和步长(每步 30 个结构),可以搜索出相应数目(1 500 个)的结构,再从上述结构中收集 50 个能量差超过 0.3 eV 的结构. 其次,根据收集到的 50 个结构,利用高精度的 PBE0 泛函, M 和 B 原子采用 6-311+G(d) 全电子基组继续优化^[25-26], 最终得到研究对象的基态和亚稳态结构. 卡利普索预测程序的详细介绍可以参考我们前期的部分工作^[15-17]. 同时,众多科研工作者也利用该程序对晶体和团簇结构进行了合理预测^[27-32], 其合理性已得到广泛验证. 此外,优化过程中考虑了自旋多重度($S_M = 1, 3, 5, 7; 2, 4, 6, 8$) 和不设置对称性限制,所有的计算都在 Gaussian09 程序下运行^[33].

2 结果讨论

2.1 MB_{18}^- ($M = V, Cr, Mn, Fe$) 团簇结构

首先通过卡利普索结构预测程序,优化得到了 B_{18}^- 基态结构及 MB_{18}^- ($M = V, Cr, Mn, Fe$) 团簇的一系列基态和亚稳态结构,优化结果见图 1. 结果发现,本文优化得到的 B_{18}^- 基态结构同前期研究结论(C_{3v} 点群对称)完全吻合^[18], 这表明卡利普索结构预测程序和所用泛函基组的合理性. 其次, MB_{18}^- ($M = V, Cr, Mn$) 团簇的基态结构为顶端带有 B_2 单元的管型结构,掺杂原子 M 均位于管(两个 B_8 环)的中心,对应的点群对称性分别为: C_{2v} 、 C_s 和 C_s . FeB_{18}^- 团簇的基态结构为 Fe 原子位居中心的鼓型结构(C_2 点群对称). 上述结果同已报道的 CoB_{18}^- 平面结构(C_{2v} 点群对称)、 RhB_{18}^- 管状结构(D_{9d} 点群对称)和 IrB_{18}^- 准平面结构(C_s 点群对称)完全不同. 其中, MB_{18}^- ($M = V, Cr, Mn$) 体系,由于 B_{18}^- 管子管径太大,中心原子的半径和质量太小, B 和中心掺杂 M(V、Cr、Mn) 原子之间不足形成有效轨道重叠,因此,可以认为在前期已报到的文献[14]中 MB_{16}^- 鼓型结构的基础上外围多了两个 B 原子. 对于 FeB_{18}^- , 由于 Fe 原子具有相对大的半径和质量,因此, Fe 和 B 原子之间可以形成有效的轨道重叠, Fe 可以和 B_{18}^- 管可形成稳定的鼓型结构. 此外,图 2 给出了 MB_{18}^- ($M = V, Cr, Mn, Fe$) 团簇的分子轨道能级,对应的 HOMO-LUMO 能隙分别为 3.04 eV、2.35 eV、3.84 eV 和 1.69 eV. 对比发现,掺杂体系的 HOMO-LUMO 较 B_{18}^- 的 HOMO-LUMO 能隙(1.49 eV) 大,说明掺杂后体系的稳定性提高了.



蓝色、棕色、橙色、粉色和绿色分别表示 V, Cr, Mn, Fe, B 原子

图 1 MB₁₈⁻ (M=V, Cr, Mn, Fe) 团簇的基态及亚稳态结构、点群对称及相对能量

Fig. 1 The lowest energy and low-lying structures MB₁₈⁻ (M=V, Cr, Mn, Fe) clusters along with the point group symmetry and relative energies

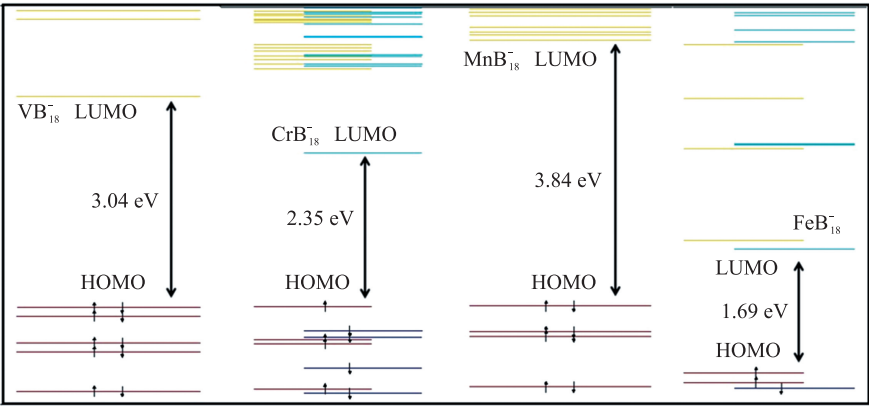


图 2 MB₁₈⁻ (M=V, Cr, Mn, Fe) 团簇基态对应的分子轨道能级图

Fig. 2 Molecular orbital energy levels of the lowest energy structures of MB₁₈⁻ (M=V, Cr, Mn, Fe) clusters

2.2 电荷转移

本节利用自然布局分布 (natural population analysis, NPA) 和自然电子组态 (natural electron configuration, NEC) 方法分析了团簇内部电荷转移信息, 具体结果见表 1.

表 1 掺杂体系基态结构中 M 原子的净电荷及自然电子组态

Table 1 The atomic net charges $Q(e)$ of M atoms and natural electron configuration (NEC) of the lowest energy structures of MB₁₈⁻ (M=V, Cr, Mn, Fe) clusters

	电荷 $Q(M)$		NEC (B) $2s^2 2p^1$	NEC: V: $3d^3 4s^2$, Cr: $3d^5 4s^1$, Mn: $3d^5 4s^2$, Fe: $3d^6 4s^2$
	自然布局分布 NPA	巴德电荷 Bader		
VB ₁₈ ⁻	4.293	1.206	$2s^{0.61-0.70} 2p^{2.17-2.48}$	$3d^{4.04} 4s^{0.01} 4p^{0.01}$
CrB ₁₈ ⁻	3.324	0.981	$2s^{0.61-0.72} 2p^{2.09-2.31}$	$3d^{5.74} 4s^{0.21} 4p^{1.29}$
MnB ₁₈ ⁻	2.917	0.746	$2s^{0.63-0.74} 2p^{2.05-2.29}$	$3d^{7.34} 4s^{0.01} 4p^{0.01}$
FeB ₁₈ ⁻	0.638	0.414	$2s^{0.69-0.73} 2p^{2.18-2.38}$	$3d^{7.22} 4s^{0.23} 4p^{0.54}$

对比数据发现, 自然布局分布和巴德电荷 (Bader charge analysis) 分析方法下掺杂原子的净电荷均为正值, 说明 V、Cr、Mn 和 Fe 原子均作为电荷的捐献者, 而 B 原子作为电子的接受者, 即电子分别从 V、Cr、Mn 和 Fe 原子转移到 B 原子上, 这与 V、Cr、Mn 和 Fe 原子的电负性 (V: 1.63 eV, Cr: 1.66 eV, Mn: 1.65 eV 和 Fe: 1.83 eV) 小于硼原子的电负性 (B: 2.04 eV) 相吻合^[34]. 此外, 随着掺杂原子电负性的增大, 对应原子拥有的正电荷逐渐减小. 该特征符合电负性越小, 原子对电子的吸引力越弱, 转移电子的数量越多. 众所周知, 自由 B、V、Cr、Mn 和 Fe 原子的电子排布为: $1s^2 2s^2 2p^1$ 、 $[Ar] 3d^3 4s^2$ 、 $[Ar] 3d^5 4s^1$ 、 $[Ar] 3d^5 4s^2$ 和 $[Ar] 3d^6 4s^2$, 掺杂后 B 原子的 B-2s 轨道失去电子, B-2p 轨道得到电子; M-3d 得到电子, M-4s 失去电子. 这说明, 电子从 B-2s 和 M-4s 轨道转移到 B-2p 和 M-3d 轨道, 硼原子和掺杂过渡金属原子之间存在

强烈的 *spd* 轨道杂化. 此外,对于掺杂体系的钒原子,3*d* 轨道得到大约 1*e* 电子,而 4*s* 轨道上的 2 个价电子几乎全部转移到其它轨道,即:3*d* 轨道得到一个电子,4*s* 轨道失去二个电子,所以,VB₁₈⁻中 V 的价态约为 +1 价. 以此类推,在 MB₁₈⁻(M=V,Cr,Mn,Fe)中,V 和 Fe 的价态约为 +1 价,而 Cr 和 Mn 的价态约为 0 价.

2.3 磁性分析

图 2 发现,VB₁₈⁻和 MnB₁₈⁻团簇的分子轨道能级中 α 和 β 的电子数目相同,一个轨道上填充 2 个电子,成对的 α 和 β 使用同一个轨道,使得电子轨道排布形成闭壳层. 因此,VB₁₈⁻和 MnB₁₈⁻团簇不具有磁性. 对于具有开壳层的 CrB₁₈⁻和 FeB₁₈⁻体系,电子占据不同的 α 和 β 轨道. 对于 CrB₁₈⁻,电子在 α 上的占据轨道数比在 β 上的占据轨道数多 1 个(α :58, β :57),每个轨道对应 1 个玻尔磁子,因此,CrB₁₈⁻团簇具有 1 μ B 的总磁矩. 对于 FeB₁₈⁻,电子在 α 上的占据轨道数比在 β 上的占据轨道数多 3 个(α :60, β :57),同样,每个轨道对应 1 个玻尔磁子,因此,FeB₁₈⁻团簇的总磁矩为 3 μ B. 为了方便研究每个原子的自旋磁矩对总磁矩的贡献,图 3 中给出了每个原子的自旋磁矩. 很明显,掺杂原子提供的原子自旋磁矩最大(0.7 μ B 和 2.5 μ B),而剩余硼原子对总自旋磁矩的贡献非常小. 总之,掺杂 Cr 和 Fe 原子对总磁矩的贡献远大于周围硼原子对总磁矩的贡献. 而且,FeB₁₈⁻在高密度磁性材料和自旋电子器件等方面具有潜在的应用价值.

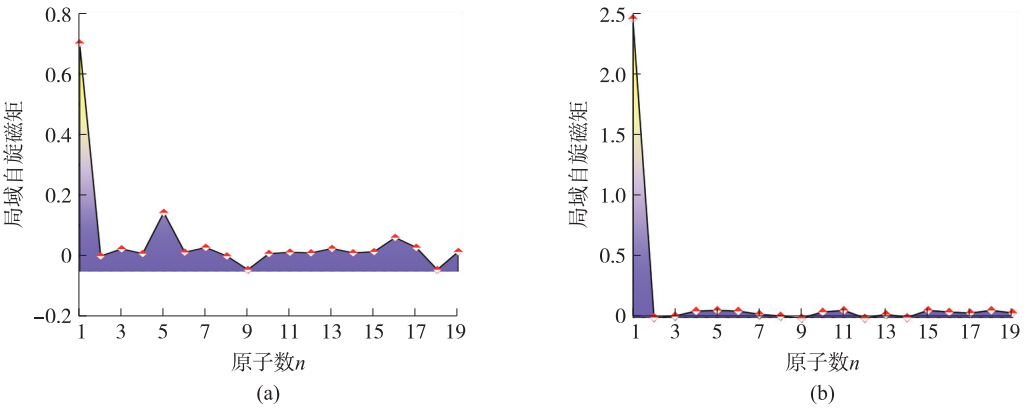


图 3 CrB₁₈⁻和 FeB₁₈⁻团簇中各原子的局域自旋磁矩

Fig. 3 The local spin magnetic moments of CrB₁₈⁻ and FeB₁₈⁻ clusters

2.4 键级分析

为了分析不同团簇的相对稳定性,基于 Multiwfn 软件^[35] 计算了 MB₁₈⁻(M=V,Cr,Mn,Fe)基态结构中原子间的平均键长和 Wiberg 键级,具体结果见表 2. 前期的研究发现,键长越长,对应的键级越小,相应原子间的作用力越弱. 本文中,对于具有相似管状结构的 MB₁₈⁻(M=V,Cr,Mn),基态结构中下环 B₈ 中两相邻 B-B 之间键的强度最强,管上端 B₂ 单元 B-B 之间键的强度次之,然后是上环 B₈ 中 B-B 之间键的强度,再次是两个 B₈ 环之间 B-B 键的强度,最后是 M-B 键的强度最弱. 对比不同 V,Cr 和 Mn 原子掺杂体系,除上下两环之间 B-B 键外,Mn 原子掺杂体系中 M-B 和 B-B 键的强度最大. 原因可能在于,在 V,Cr 和 Mn 掺杂体系中,Mn 原子的半径和质量相对较大,Mn 和 B 原子之间轨道重叠较多,相互作用较强,因此,Mn-B 键的强度最大. 对于 FeB₁₈⁻,上环和下环中 B-B 键强度>上下环之间 B-B 键强度>Fe-B 键强度. 总之,M-B 之间键的强度最弱,下环 B_n 中两相邻 B-B 之间键的强度最强.

表 2 MB₁₈⁻(M=V,Cr,Mn,Fe)团簇基态结构对应的平均键长和 Wiberg 键级

Table 2 The average bond length and Wiberg bond order of B-B and M-B of the lowest energy structure of MB₁₈⁻(M=V,Cr,Mn,Fe) clusters

	VB ₁₈ ⁻		CrB ₁₈ ⁻		MnB ₁₈ ⁻		FeB ₁₈ ⁻	
	键长	Wiberg 键级	键长	Wiberg 键级	键长	Wiberg 键级	键长	Wiberg 键级
B ₂ 单元 B-B	1.636	0.864	1.637	0.851	1.634	0.871		
M-B	2.251	0.481	2.232	0.485	2.217	0.504	2.461	0.291
上环 B-B	1.617	0.777	1.609	0.782	1.603	0.793	1.606	0.887
下环 B-B	1.634	0.868	1.615	0.891	1.599	0.919	1.605	0.888
上下环之间 B-B	1.788	0.591	1.805	0.566	1.832	0.542	1.747	0.669

2.5 光电子能谱、红外、拉曼光谱

光电子(photoelectron spectroscopy, PES)技术是研究物质电子结构的重要手段,是鉴别其结构的一个重要方法. 利用 Multiwfn 软件拟合出了 MB_{18}^- ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) 团簇的光电子能谱,拟合结果见图 4,期望拟合的光电子能谱为实验研究提供一定的理论支持.

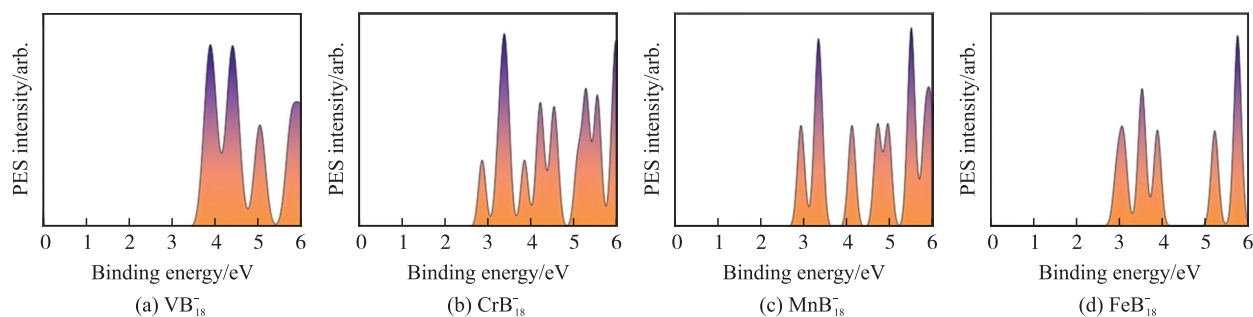


图 4 (a) VB_{18}^- 、(b) CrB_{18}^- 、(c) MnB_{18}^- 和 (d) FeB_{18}^- 团簇基态结构对应的光电子能谱

Fig. 4 Simulated PES spectra of the lowest energy structures for (a) VB_{18}^- , (b) CrB_{18}^- , (c) MnB_{18}^- and (d) FeB_{18}^- clusters

根据获得的基态结构,计算并拟合出了体系的红外和拉曼光谱. 从图 5 和 6 可以看出,红外和拉曼光谱的主要特征峰集中在 $200 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内. 对于管状结构的 VB_{18}^- , CrB_{18}^- 和 MnB_{18}^- 团簇,通过对比其红外和拉曼光谱发现,3 种掺杂体系的主要特征峰很接近,并表现出相同的振动模式. 对于红外光谱,3 体系的主要特征峰分别在 494.67 cm^{-1} , 466.60 cm^{-1} 和 428.88 cm^{-1} 处,表现为所有硼原子随中心 M 原子的摇摆振动. 对于拉曼谱,主要特征峰分别在 718.35 cm^{-1} , 712.39 cm^{-1} 和 708.30 cm^{-1} 处,表现为所有的硼原子围绕管中心 M 原子典型径向呼吸振动模式,而中心的 M 原子几乎不动. 对于鼓型结构的 FeB_{18}^- ,红外和拉曼光谱的特征峰很接近,分别在 771.27 cm^{-1} 和 775.28 cm^{-1} 处,红外的振动模式对应于所有硼原子的左右摇摆振动模式(中心 Fe 原子几乎静止不动),拉曼的振动模式对应于上下环中所有硼原子沿着 B-B 键方向的呼吸振动模式.

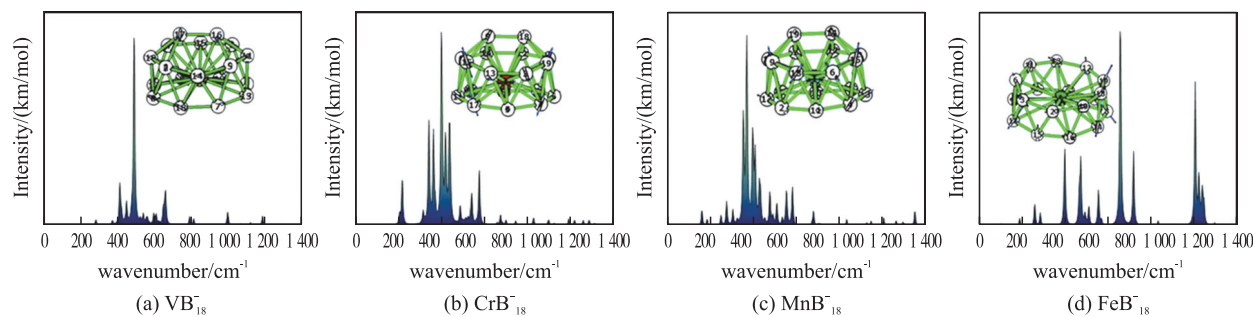


图 5 (a) VB_{18}^- 、(b) CrB_{18}^- 、(c) MnB_{18}^- 和 (d) FeB_{18}^- 团簇基态结构对应的红外光谱和最强峰的振动模式图

Fig. 5 IR spectra and vibrational mode of the strongest peak for (a) VB_{18}^- , (b) CrB_{18}^- , (c) MnB_{18}^- and (d) FeB_{18}^- clusters

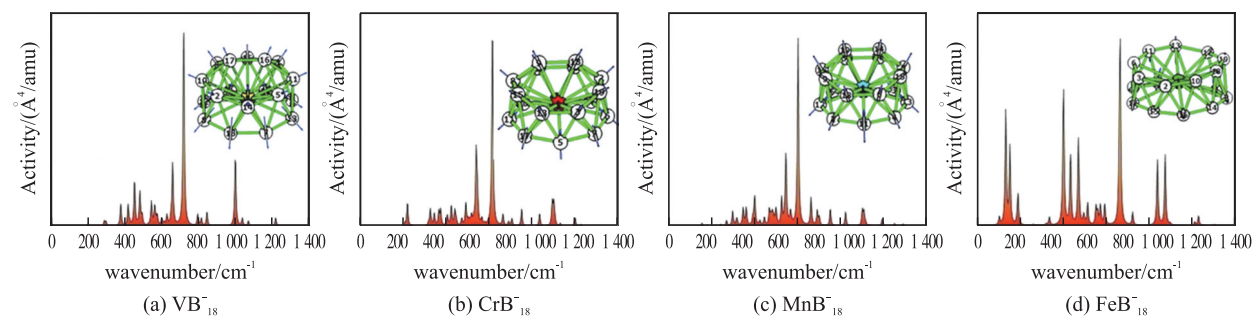


图 6 (a) VB_{18}^- 、(b) CrB_{18}^- 、(c) MnB_{18}^- 和 (d) FeB_{18}^- 团簇基态结构对应的拉曼光谱和最强峰的振动模式图

Fig. 6 Raman spectra and vibrational mode of the strongest peak for (a) VB_{18}^- , (b) CrB_{18}^- , (c) MnB_{18}^- and (d) FeB_{18}^- clusters

2.6 热力学性质

本节中,在温度 298.15 K,大气压 1.013×10^5 Pa 下,计算得到了 MB_{18}^- ($\text{M}=\text{V},\text{Cr},\text{Mn},\text{Fe}$) 团簇的热力学参数:定容热容 C_v 、标准熵 S 和标准生成焓 ΔH (见表 3). 对于标准生成焓 ΔH ,其定义为:

$$\Delta H=E(\text{MB}_{18}^-)-E(\text{M})-18E(\text{B}^-).$$

(1)

所有参数的计算结果见表 3,从中可以发现,所有团簇对应的生成焓均为负值,说明生成的团簇都是放热反应,热力学上都是稳定的. 其次,随着掺杂原子序数增大,摩尔定容热容和标准熵也逐渐增大. 此外,为了探究温度对定容热容 C_v 和标准熵 S 的影响,计算了不同温度(100 K,200 K,300 K,400 K,500 K,600 K,700 K,800 K)下定容热容 C_v 和标准熵 S 的值,具体结果见表 4 和图 7. 结果发现,定容热容 C_v 和标准熵 S 随着温度的升高而增加,定容热容 C_v 和温度 T 之间存在二次函数关系,标准熵 S 和温度 T 之间存在近似线性关系.

表 3 MB_{18}^- ($\text{M}=\text{V},\text{Cr},\text{Mn},\text{Fe}$) 团簇基态结构对应的热力学参数

Table 3 Calculated thermodynamics parameters of MB_{18}^- ($\text{M}=\text{V},\text{Cr},\text{Mn},\text{Fe}$) clusters

团簇	生成焓 $\Delta H/\text{eV}$	定容热容 $C_v/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	标准熵 $S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
VB_{18}^-	-94.98	224.85	406.81
CrB_{18}^-	-92.55	229.03	425.85
MnB_{18}^-	-91.66	231.87	427.04
FeB_{18}^-	-92.21	244.08	489.38

表 4 不同温度下的定容热容 C_v 和标准熵 S

Table 4 Thermodynamics parameters of C_v and S at different temperatures($T:\text{K}$, C_v and $S:\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

T		100	200	300	400	500	600	700	800
VB_{18}^-	定容热容 C_v	44.16	136.66	224.85	289.74	332.47	361.39	381.42	395.68
	标准熵 S	269.55	331.99	406.81	484.70	555.82	620.41	678.76	731.56
CrB_{18}^-	定容热容 C_v	48.14	143.04	229.03	291.91	333.55	361.91	381.65	395.75
	标准熵 S	282.45	348.86	425.85	504.66	576.13	640.86	699.26	752.09
MnB_{18}^-	定容热容 C_v	51.97	148.11	231.87	292.95	333.70	361.67	381.27	395.33
	标准熵 S	278.58	348.42	427.04	506.39	577.98	642.70	701.05	753.82
FeB_{18}^-	定容热容 C_v	79.31	167.74	244.08	301.24	339.78	366.32	384.93	398.28
	标准熵 S	317.44	404.52	489.38	571.72	644.90	710.59	769.58	822.79

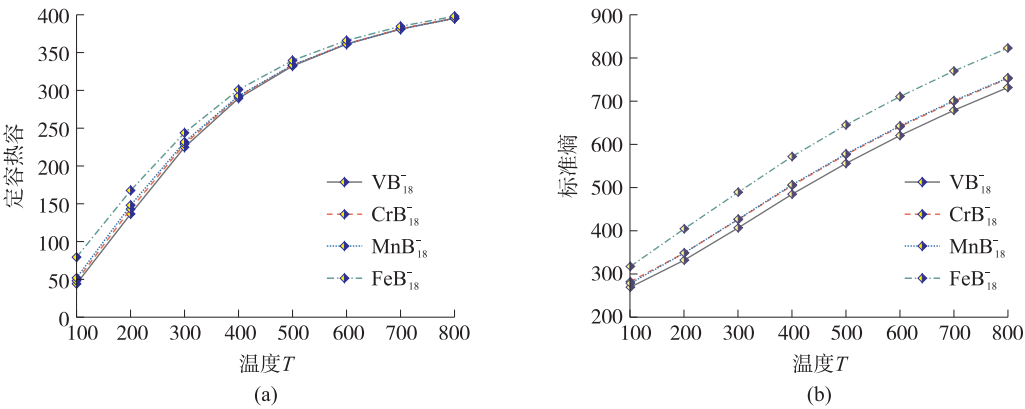


图 7 MB_{18}^- ($\text{M}=\text{V},\text{Cr},\text{Mn},\text{Fe}$) 团簇的热力学参数(C_v 和 S)随温度变化曲线

Fig. 7 Temperature dependence of the C_v and S for MB_{18}^- ($\text{M}=\text{V},\text{Cr},\text{Mn},\text{Fe}$) clusters

3 结论

运用密度泛函理论和卡利普索结构预测程序相结合,在 PBE0/6-311+G(d) 水平下对过渡金属原子 V, Cr, Mn 和 Fe 原子掺杂 B_{18}^- 团簇的几何结构、电子和热力学特性进行了系统研究. 结构优化发现, MB_{18}^- ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}$ 和 Mn) 团簇为顶端带有 B_2 单元的管状结构, FeB_{18}^- 团簇则呈现鼓状结构. 电荷转移分析表明, 电荷从 V, Cr, Mn, Fe 原子向周围硼原子转移. 在内部轨道上, 电子从 B-2s 和 M-4s 轨道转移到 B-2p 和 M-3d 轨道, 硼原子和掺杂过渡金属原子之间存在强烈的 *spd* 轨道杂化. 磁性分析发现, 闭壳层的 VB_{18}^- 和 MnB_{18}^- 不具有磁性, 开壳层的 CrB_{18}^- 和 FeB_{18}^- 总自旋磁矩分别为 1 μB 和 3 μB . 其中, Cr 和 Fe 原子对总磁矩的贡献远大于

周围硼原子对总磁矩的贡献. 键长和键级分析发现, $M-B$ 之间键的强度最弱, 下环 B_n 中两相邻 $B-B$ 之间键的强度最强. 此外, 红外和拉曼光谱的主要特征峰集中在 $200 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 结构相似的 MB_{18}^- ($M=V, Cr, Mn$) 团簇的 IR 和 Raman 谱的特征峰很接近, 而且不同团簇的特征峰对应相同的振动模式. 最后, 热力学性质分析表明, 所有研究体系在热力学上都是稳定的, 随着掺杂原子序数的增大, 定容热容和标准熵随之增大. 而且, 定容热容和标准熵随着温度的升高而增加, 定容热容 C_v 和温度 T 之间存在二次函数关系, 标准熵 S 和温度 T 之间存在近似线性关系.

[参考文献]

- [1] 李成刚, 张洁, 申梓刚, 等. NiB_{20} 团簇的结构、电子和光谱特性研究[J]. 光学学报, 2020, 40(20): 144-149.
- [2] 侯欠欠, 方志刚, 秦渝, 等. 探究团簇 Fe_4P 的催化活性[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2021, 44(4): 17-24.
- [3] 杨广丽, 岳瑞英, 赵健, 等. 吸附在 $TiO_2(110)$ 表面的 $Au_{(n-1)}Ag(n=1-5)$ 团簇的第一性原理研究[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2016, 39(2): 38-43.
- [4] 王丽, 岳瑞英, 朱小蕾. 平面 $B_nCPt(n=1-5)$ 团簇的结构、稳定性和成键性质的密度泛函理论研究[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2017, 40(4): 74-79.
- [5] 岳瑞英, 杨广丽, 朱小蕾. 平面 $B_nCP(n=1-6)$ 团簇的结构和稳定性的理论研究[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2016, 39(4): 126-131.
- [6] ZHAI H J, WANG L S, ALEXANDROVA A N, et al. Photoelectron spectroscopy and ab initio study of B_3^- and B_4^- anions and their neutrals[J]. Journal of physics chemistry A, 2003, 107: 9319-9328.
- [7] PIAZZA Z A, LI W L, ROMANESCU C, et al. A photoelectron spectroscopy and ab initio study of B_{21}^- : negatively charged boron clusters continue to be planar at 21[J]. The journal of chemical physics, 2012, 136: 104310.
- [8] CHEN Q, ZHANG SY, BAI H, et al. Cage-like B_{41}^+ and B_{42}^{2+} : new chiral members of the borospherene family[J]. Angewandte chemie international edition, 2015, 54: 8160.
- [9] ZHAI H J, ZHAO Y F, LI W L, et al. Observation of an all boron fullerene[J]. Nature communications, 2014, 6: 727-731.
- [10] ROMANECU C, GALEEV T R, LI W L, et al. Aromatic metal-centered monocyclic boron rings: $Co @ B_8^-$ and $Ru @ B_9^-$ [J]. Angewandte Chemie International Edition. 2011, 123: 9506.
- [11] GALEEV T R, ROMANESCU C, LI W L, et al. Valence isoelectronic substitution in the B_8^- and B_9^- molecular wheels by an Al dopant atom: umbrella-like structures of AlB_7^- and AlB_8^- [J]. The journal of chemical physics, 2011, 135: 104301.
- [12] POPOV I A, LI W L, PIAZZA Z A, et al. Complexes between planar boron clusters and transition metals: a photoelectron spectroscopy and ab initio study of CoB_{12}^- and RhB_{12}^- [J]. Journal of physical chemistry A, 2014, 118: 8098-8105.
- [13] POPOV I A, JIAN T, LOPEZ G V, et al. Cobalt-centred boron molecular drums with the highest coordination number in the CoB_{16}^- cluster[J]. Nature communications, 2015, 6: 8654.
- [14] LI C G, SHEN Z G, ZHENG J, et al. Analysis of the structures, stabilities and electronic properties of MB_{16}^- ($M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) clusters and assemblies[J]. New journal of chemistry, 2020, 44: 5109-5119.
- [15] 李成刚, 赵永哲, 崔颖琦, 等. CoB_{20} 团簇的几何结构、电子和光谱特性[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2021, 43(3): 523-537.
- [16] LI C G, LI H J, CUI Y Q, et al. A density functional investigation on the structures, electronic, spectral and fluxional properties of VB_{20}^- cluster[J]. Journal of molecular liquids, 2021, 339: 116764.
- [17] LI C G, CUI Y Q, LI J X, et al. Probing the structural, electronic and spectral properties of a NbB_{20}^- cluster[J]. Molecular physics, 2021, 119(10): 1910744.
- [18] SERGEEVA A P, AVERKIEV B B, ZHAI H J, et al. All-boron analogues of aromatic hydrocarbons: B_{17}^- and B_{18}^- [J]. The journal of chemical physics, 2011, 134: 224304.
- [19] JIAN T, LI W L, CHEN X, et al. Competition between drum and quasi-planar structures in RhB_{18}^- : motifs for metallo-boronnanotubes and metallo-borophenes[J]. Chemical science, 2016, 7: 7020-7027.
- [20] LI W L, JIAN T, CHEN X, et al. The planar CoB_{18}^- cluster as a motif for metallo-borophenes[J]. Angewandte chemie, 2016, 128: 7484-7489.
- [21] WEI D H, REN M X, LU C, et al. A quasi-plane IrB_{18}^- cluster with high stability[J]. Physical chemistry chemical physics, 2020, 22: 5942-5948.

- [22] WANG Y C, LV J, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization[J]. Physical review B, 2010, 82:094116.
- [23] WANG Y C, LV J, ZHU L, et al. CALYPSO: a method for crystal structure prediction[J]. Computer physics communications, 2012, 183:2063–2070.
- [24] WANG Y C, MIAO M S, LVJ, et al. An effective structure prediction method for layered materials based on 2D particle swarm optimization algorithm[J]. Journal of chemical physics, 2012, 137:224108.
- [25] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. Journal of chemical physics, 1993, 98: 5648–5652.
- [26] KRISHNAN R, BINKLEY J S, SEEGER R, et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions[J]. Journal of chemical physics, 1980, 72(1): 650–654.
- [27] LU C, MIAO M S, MA Y M. Structural evolution of carbon dioxide under high pressure[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135:14167–14171.
- [28] ZHAO Y R, XU Y Q, CHEN P, et al. Structural and electronic properties of medium-sized beryllium doped magnesium BeMg_n clusters and their anions[J]. Results in physics, 2021, 26:104341.
- [29] TAN L P, DIE D, ZHENG B X. Growth mechanism, electronic properties and spectra of aluminum clusters[J]. Spectrochim acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy, 2022, 267:120545.
- [30] JIN S Y, CHEN B L, KUYANG X Y, et al. Structural and electronic properties of medium-sized Aluminum-doped boron clusters AlB_n and their anions[J]. Journal of physics chemistry C, 2019, 123:6276–6283.
- [31] PENG J F, JIN W Y, KUANG X Y, et al. Two-dimensional Fe_8N nanosheets: ferromagnets and nitrogen diffusion[J]. The journal of physical chemistry letters, 2021, 12:8453–8459.
- [32] LU C, GONG W G, LI Q, et al. Elucidating stress-strain relations of ZrB_{12} from first-principles studies[J]. Journal of physical chemistry letters, 2020:9165–9170.
- [33] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. 2016 Gaussian 09(Revision Ed. 01) [R]. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2016.
- [34] 周公度, 段连运. 结构化学基础[D]. 北京: 北京大学出版社, 2002.
- [35] LU T, CHEN L Y. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of computational chemistry, 2012, 33:580–592.

[责任编辑: 顾晓天]