

Mg_mB_n 团簇层状结构的密度泛函理论研究

陈玉红, 康 龙, 罗永春, 张材荣, 武志敏

(兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 用密度泛函理论(DFT)中的杂化密度泛函 B3LYP 方法, 在 6-31G*水平上对 Mg₂B₆、Mg₄B₁₀、Mg₆B₁₃ 和 Mg₈B₁₆ 团簇的层状结构进行了几何结构优化, 并在同一水平上计算了其电子结构、振动特性和成键特性。结果表明: 团簇中 Mg-B 键长在 0.225~0.235 nm, B-B 键长在 0.154~0.191 nm; Mg 原子的自然电荷在+1.24~+1.45e 之间, B 原子的自然电荷在-0.29~-1.10e 之间; Mg₄B₁₀ 团簇有相对较高的动力学稳定性。

关键词: Mg_mB_n 团簇; 密度泛函理论; 结构与性质; 超导电性

中图分类号: O561.1; O641

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0115-05

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^[1], 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^[1~3]。2001 年 1 月, 东京 Aoyama Gakum 大学的 Jun 教授宣布了 MgB₂ 的高温超导电性能, 并在著名的学术刊物《自然》杂志上报道了这一发现^[4]。MgB₂ 具有简单化学组成和晶格结构, 而超导转变温度 T_c 达到 39 K, 一时引起物理学界普遍的关注和兴趣, 并成为超导研究新的热点。几年以来, 世界各国的研究人员使用各种现代化的研究手段, 对 MgB₂ 超导体的物理性质进行了实验和理论研究^[5~14]。目前, 对 MgB₂ 团簇的研究工作主要集中在分子和小团簇方面, Yang 等^[15]分别采用 QCISD/6-311G* 和 CCSD(T)/cc-pVTZ 2 种方法对 MgB₂ 分子的稳定结构和振动特性进行了研究。文献 [16] 运用密度泛函理论的 B3LYP/6-31G* 方法对 Mg_mB_n (m=1, 2; n=1~4) 团簇的几何结构、振动特性与电荷特性等进行了研究。Tzeli 等^[17]研究了 MgB₂ 分子的 36 个状态的几何结构、原子化能和偶极矩等。Masao^[18]用 DV-Xa 方法研究了 MgB₂ 的电子结构, 认为在 Mg 和 B 之间发生了电荷转移, B 的负电荷为 -0.39e, MgB₂ 是简单的离子型结构 Mg²⁺B₂⁻。Dasari 等^[19]用 DFT 方法研究了 Mg₃₆B₆₀、Mg₃₀B₆₀、Mg₃₂B₆₀ 笼状结构和 MgB₂ 纳米管结构, 指出 MgB₂ 纳米管键结构具金属性。MgB₂ 的晶体为层状结构, 对其层状结构团簇的研究对于理解其局域成键特性, 以及从微观

到宏观的过渡具有重要作用, 而这方面的研究未见报道。为此, 本研究从 MgB₂ 的晶体结构出发, 用密度泛函理论的 B3LYP/6-31G* 方法对 Mg_mB_n 团簇的层状结构与性质进行了探讨。

1 研究方法

MgB₂ 的晶体结构为 AlB₂ 型六方结构^[4,20], 即由石墨蜂窝型结构的 B 原子层间插入六角密集排列的 Mg 原子层构成, 空间群为 P6/mmm。由于本工作的目的在于模拟 MgB₂ 的层状结构, 而不是搜索团簇势能面得到全局最稳定结构, 所以设计了 Mg₂B₆、Mg₄B₁₀、Mg₆B₁₃ 和 Mg₈B₁₆ 团簇的层状初始结构。综合考虑算量和精度, 采用密度泛函理论中的杂化密度泛函 B3LYP/6-31G* 方法, 在甘肃超算中心曙光天潮 TC4000L 集群系统上, 用 Gaussian 98 程序对团簇的结构进行了优化。同时对优化后结构的振动特性、成键特性和电荷特性等进行了计算。

2 结果与讨论

2.1 几何结构

优化后的 Mg₂B₆、Mg₄B₁₀、Mg₆B₁₃ 和 Mg₈B₁₆ 团簇层状结构分别如图 1 所示, 图中同时还给出了团簇的结合能(E_T)。优化后的 Mg_mB_n 团簇层状结构都包括 2 个 Mg 原子层和 1 个 B 原子层, B 原子层为六元环结构。频率分析表明, 计算得到的 Mg₂B₆、Mg₄B₁₀ 和 Mg₆B₁₃ 团簇振动频率均为正值, 表明各团簇结构均为势能面上的极小点; 而 Mg₈B₁₆ 团簇存在虚频, 故其不是势能面上

收稿日期: 2008-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(10547007,10647006)、甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室开放基金(SKL05008)、甘肃省自然科学基金(3ZS062-B25-022)和兰州理工大学优秀青年教师培养资助计划(Q200317)资助项目

作者简介: 陈玉红, 男, 1972 年生, 博士生, 副教授, 兰州理工大学, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973783, E-mail: chenyh@lut.cn

的极小点, 本工作不对其进行讨论, 其余构型的几何参数列于表1。计算结果表明, 团簇层间Mg-B键长在0.225~0.235 nm之间, 层内B-B键长在0.154~0.191 nm之间, Mg-Mg键长在0.297~0.299 nm。这与文献[16]给出的MgB₂小团簇中B-B键键长0.153~0.182 nm、B-Mg键键长0.221~0.231nm, 及文献[19]用DFT方法研究得到的Mg₃₆B₆₀、Mg₃₀B₆₀和Mg₃₂B₆₀笼状结构中B-B键键长0.1567~0.1808 nm、B-Mg键键长

0.2239~0.2364 nm完全相符; 与实验结构分析^[20]得出的晶体中B-B原子间距0.1782 nm相符, 但比B-Mg原子间距0.2506 nm略小。计算给出团簇中B-Mg-B键角约为76.6°~85.0°, Mg-B-Mg键角约为99.8°~102.8°, B-B-B键角约为100.8°~140.2°。与晶体^[20]B-Mg-B、Mg-B-Mg键角约90°, B-B-B键角120°比较, 团簇中B-Mg-B键角减小、Mg-B-Mg键角增大, 这是由于团簇B-Mg键长比晶体中原子间距小, 即团簇表面效应作用的结果。

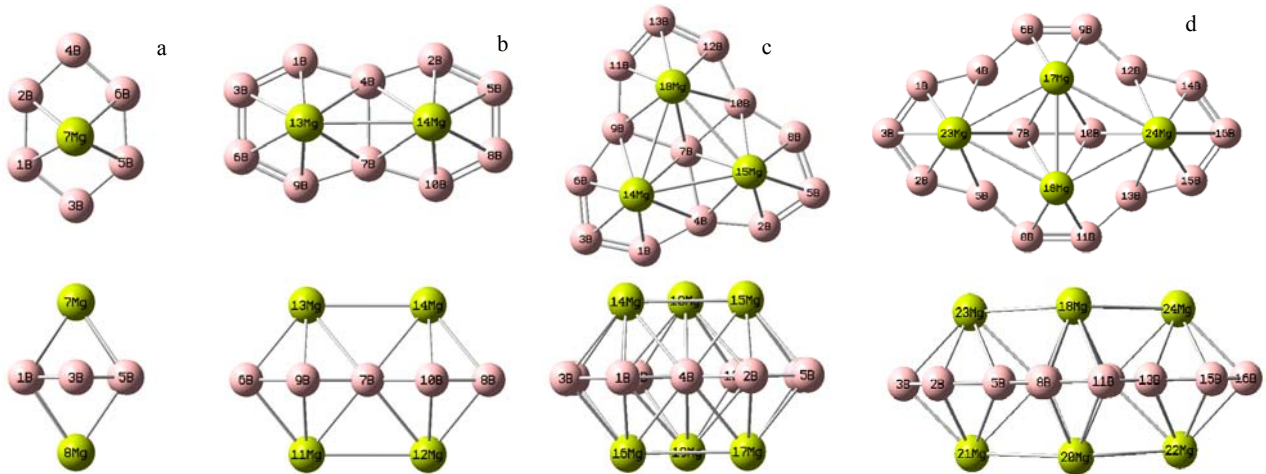


图 1 Mg_mB_n 团簇优化后的层状结构

Fig.1 The tier-like structure of optimized Mg_mB_n clusters: (a)-14939.058 eV, (b)-28534.158 eV (c)-41453.136 eV, and (d)-54369.958 eV

表 1 Mg_mB_n 团簇优化后的几何参数和自然电荷

Table 1 Geometrical parameters and natural charge of optimized Mg_mB_n clusters

| Cluster | Symmetry | Multiplicity | Bond length/nm | | Bond angle/(°) | | Natural charge/e | |
|---------------------------------|-----------------|--------------|----------------|-------|----------------|-------|------------------|-------|
| Mg ₂ B ₆ | C _{2v} | 1 | R(1,2) | 0.162 | A(2,1,3) | 127.7 | Mg | 1.45 |
| | | | R(1,3) | 0.156 | A(1,3,5) | 100.8 | 1B | -0.53 |
| | | | R(1,7) | 0.225 | A(1,7,6) | 76.6 | 3B | -0.43 |
| | | | R(2,7) | 0.235 | A(7,6,8) | 99.8 | 4B | -0.31 |
| Mg ₄ B ₁₀ | D _{2h} | 1 | R(1,3),R(3,6) | 0.155 | A(3,1,4) | 137.3 | Mg | 1.24 |
| | | | R(1,4) | 0.166 | A(11,1,13) | 102.8 | 1B | -0.33 |
| | | | R(1,11) | 0.232 | A(1,3,6) | 115.6 | 3B | -0.44 |
| | | | R(4,7) | 0.191 | A(1,4,2) | 145.8 | 4B | -0.95 |
| Mg ₆ B ₁₃ | C _{3h} | 2 | R(13,14) | 0.299 | A(1,11,9) | 77.0 | | |
| | | | R(1,3) | 0.154 | A(3,1,4) | 140.2 | Mg | 1.25 |
| | | | R(1,4) | 0.165 | A(1,3,6) | 106.3 | 1B | -0.29 |
| | | | R(4,7) | 0.186 | A(1,4,2) | 146.7 | 3B | -0.49 |
| | | | R(1,14) | 0.231 | A(1,14,9) | 85.0 | 4B | -1.08 |
| R(14,15) | 0.297 | A(14,1,16) | 100.2 | 7B | -1.10 | | | |

电荷布居是理解成键性质的关键。用自然键轨道(Natural Bond Orbital, NBO)方法在B3LYP/6-31G*水平上分析了Mg_mB_n团簇层状结构的电荷布居特性和

成键性质。NBO分析给出各原子的自然电荷列于表1。可以看出, 在Mg和B相互作用形成团簇的过程中, 发生原子间的电荷转移, 这种电荷转移的作用使得团簇

中B原子呈负电性, Mg原子显正电性; Mg原子的自然电荷在1.24~1.45e之间, B原子的自然电荷在-0.29~-1.10e之间。进一步分析发现, 靠近团簇中心的B原子自然电荷布局数较大, 形成一个负电中心, 这与文献[16]给出的结果相同。Mg₈B₁₆团簇中心的7B、10B原子的自然电荷为-1.26e, 靠近中心的4B、5B、12B、13B原子的自然电荷为-0.87e, 形成一个很强的负电中心, 从而使中心原子之间存在很强的静电斥力, 所以Mg₈B₁₆团簇不能形成稳定的层状结构。对分子轨道的分析有助于理解成键性质, 图2给出了Mg₂B₆、Mg₄B₁₀和Mg₆B₁₃团簇层状结构的部分分子轨道图。分析表明, 团簇中B原子主要是sp杂化轨道参与成键, Mg原子主要是s轨道参与成键。层内Mg原子之间主要是s轨道形成的σ键, B原子之间主要是sp杂化轨道形成的π键。层间作用主要是B原子sp杂化轨道与Mg原子的s轨道形成的σ键。另外, 团簇B原子之间都包含sp杂化轨道形成的离域大π键, 如Mg₂B₆团簇的HOMO-3轨道、Mg₄B₁₀团簇的HOMO-5轨道和Mg₆B₁₃团簇的HOMO-3轨道。B原子层聚集了大量的电子(平均自然电荷布局为-0.53e), 同时B原子之间存在的离域大π键, 这些为MgB₂的超导特性提供了可能。

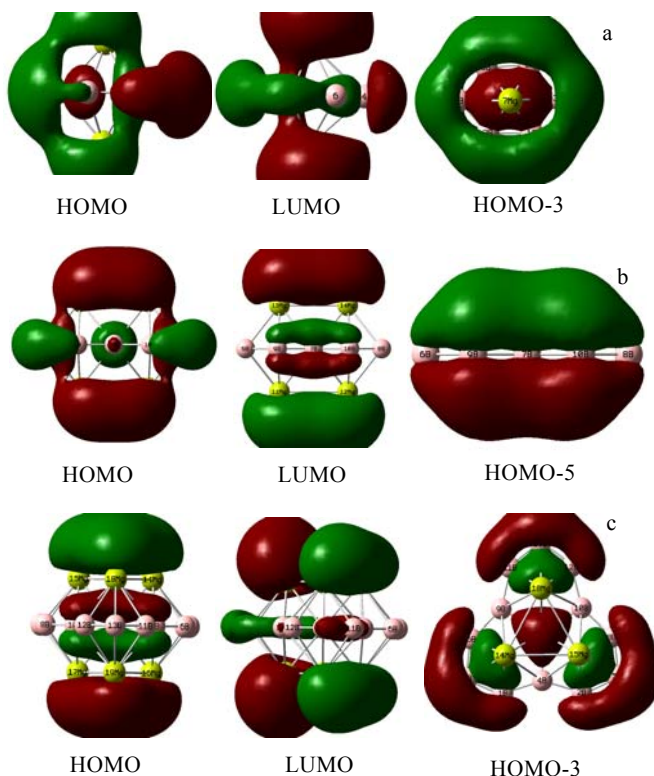


图2 Mg_mB_n 团簇的部分分子轨道图

Fig.2 partial molecular orbitals for the Mg_mB_n clusters: (a) Mg_2B_6 , (b) Mg_4B_{10} , and (c) Mg_6B_{13}

2.2 IR和Raman谱

用B3LYP/6-31G*方法, 在结构优化的基础上计算了Mg₂B₆、Mg₄B₁₀和Mg₆B₁₃团簇层状结构的IR和Raman谱(如图3所示)。计算结果表明: Mg₂B₆团簇总共有18个振动模式, IR的最强吸收峰位于1061.25 cm⁻¹, 其振动模式是3B-1B、3B-5B和4B-2B、4B-6B键的伸缩振动, Raman谱的最强峰位于295.26 cm⁻¹, 其振动模式是B-Mg键的伸缩振动。Mg₄B₁₀团簇总共有36个振动模式, IR的最强吸收峰位于150.17 cm⁻¹, 其振动模式是B原子面的弯曲振动, Raman谱的最强峰位于226.38 cm⁻¹, 其振动模式是Mg-Mg键的伸缩振动。Mg₆B₁₃团簇总共有51个振动模式, IR的最强吸收峰位于1215.17 cm⁻¹, 其振动模式是2个B-B键伸缩振动的简并, Raman谱的最强峰位于1162.81 cm⁻¹, 其振动模式也是B-B键的伸缩振动。

2.3 动力学稳定性

动力学稳定性是描述体系的激发、反应等与电子有关动力学行为的物理量, 主要取决于与电子结构有关的量, 如团簇的电离势(VIE)、能隙(E_g)、总束缚能(E_{BT})、平均束缚能(E_{av})和费米能级(E_F)等。用B3LYP方法在6-31G*水平上对Mg_mB_n团簇的VIE、 E_g 、 E_{BT} 、 E_F 和 E_{av} 进行了计算。所采用的计算公式为:

$$VIE = E_{Mg_mB_n} - E_{Mg_mB_n^+} \quad (1)$$

$$E_g = E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO}) \quad (2)$$

其中 $E_{Mg_mB_n}$ 为Mg_mB_n团簇的结合能, $E_{Mg_mB_n^+}$ 为团簇同一构型阳离子Mg_mB_n⁺的结合能; $E(\text{HOMO})$ 为最高占据轨道的能量, $E(\text{LUMO})$ 为最低未占据轨道的能量。 E_F 定义为最高占据轨道的能量。 E_{BT} 为团簇总能量与团簇中全部原子能量和之差。Mg_mB_n团簇的VIE、 E_g 、 E_{BT} 、 E_{av} 和 E_F 的数值见表2。由表2可以看出, 团簇的 E_F 、 E_g 和VIE随团簇尺寸变化显示出很好的相关性, Mg₄B₁₀团簇存在较小的费米能、较大的电离势和能隙, 具有相对较高的动力学稳定性。

表2 Mg_mB_n团簇的VIE、 E_g 、 E_{BT} 、 E_{av} 和 E_F

Table 2 VIE, E_g , E_{BT} , E_{av} and E_F of Mg_mB_n clusters (eV)

| Cluster | VIE | E_g | E_{BT} | E_{av} | E_F |
|---------------------------------|-------|-------|----------|----------|--------|
| Mg ₂ B ₆ | 5.316 | 0.961 | 25.123 | 3.140 | -4.308 |
| Mg ₄ B ₁₀ | 6.236 | 1.762 | 48.026 | 3.430 | -4.822 |
| Mg ₆ B ₁₃ | 6.170 | 1.205 | 65.676 | 3.457 | -4.800 |

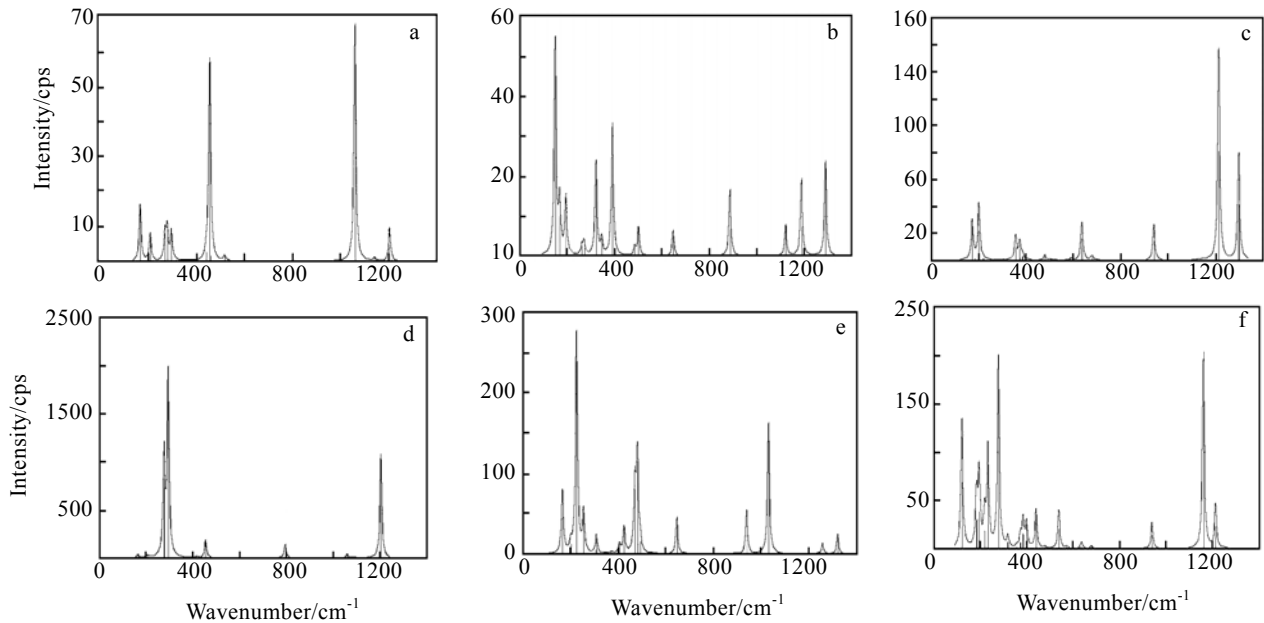
图 3 $Mg_m B_n$ 团簇层状结构的IR和Raman谱

Fig.3 The IR (a, b, c) and Raman (d, e, f) spectra of tier-like structure of $Mg_m B_n$ clusters: (a, d) $Mg_2 B_6$, (b, e) $Mg_4 B_{10}$, and (c, f) $Mg_6 B_{13}$

3 结 论

1) 优化后的 $Mg_m B_n$ 团簇层状结构都包括2个Mg原子层和1个B原子层，B原子层为六元环结构。层间Mg-B键长在0.225~0.235 nm之间，层内B-B键长在0.154~0.191 nm之间，Mg-Mg键长在0.297~0.299 nm之间。

2) 团簇中Mg原子的自然电荷在+1.24~+1.45e之间，B原子的自然电荷在-0.29~-1.10e之间，而且靠近团簇中心的B原子自然电荷布局数较大，形成一个负电中心。B原子主要是sp杂化轨道参与成键，Mg原子主要是s轨道参与成键。

3) $Mg_4 B_{10}$ 团簇有相对较高的动力学稳定性。

致 谢：感谢甘肃省超级计算中心提供计算条件。

参考文献 References

- [1] Wang Ganghou(王广厚). *Progress in Physics(物理学进展)*[J], 1994, 14: 121
- [2] Wang Ganghou(王广厚). *Progress in Physics(物理学进展)*[J], 2000, 20: 251
- [3] Sarah D, Thomas V, Mortimer J *et al. J Chem Phys*[J], 2002, 116: 1536
- [4] Jun N, Norimasa N. *Nature*[J], 2001, 410: 63
- [5] Islam A K M A, Islam F N, Kabir S. *J Phys Condens Matter*[J], 2001, 13: L641
- [6] Gaitonde D M, Modak P, Rao R S *et al. Bull Mater Sci*[J], 2003, 26: 137
- [7] Uchiyama H, Shen K M, Lee S *et al. Phys Rev Lett*[J], 2002, 88: 157002/1
- [8] Modak P, Rao R S, Godwal B K *et al. Pramana J Phys*[J], 2002, 58: 881
- [9] Cui C X, Lui D B, Shen Y T *et al. Acta Mater*[J], 2004, 52: 5757
- [10] Pablo D L M, Miguel C, Gustavo T. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2002, 169: 168
- [11] Tajima S, Masui T, Uchiyama H *et al. Current Applied Physics*[J], 2002, 2: 315
- [12] Xu M, Xiao Z, Wang Z. *Surface Science*[J], 2003, 541: 14
- [13] Yan Shicheng(闫世成), Yan Guo(闫 果), Lu Yafeng(卢亚锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2006, 35(12): 1892
- [14] Han Huanqing(韩欢庆), Lu Huimin(卢惠民), Qiu Dingfan(邱定蕃). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2006, 35 (10): 1602
- [15] Yang C L, Zhang X, Han K L. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*[J], 2004, 677: 11
- [16] Chen Yuhong(陈玉红), Zhang Cairong(张材荣), Ma Jun(马军). *Acta Phys Sin(金属学报)*[J], 2005, 54: 166
- [17] Tzeli D, Mavridis A. *Journal of Physical Chemistry A*[J], 2005, 109(47): 10663

[18] Masao N, *Physica C*[J], 2003, (388~389): 137

Structure (Theochem)[J], 2006, 771: 111

[19] Dasari L V K P, Eluvathingal D J. *Journal of Molecular*

[20] Islam A K M A, Islam F N. *Phys C*[J], 2001, 363: 189

Density Functional Theory of Tier-Like Structure of Mg_mB_n Clusters

Chen Yuhong, Kang Long, Luo Yongchun, Zhang Cairong, Wu Zhimin

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-Ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The equilibrium geometries, the electronic structures, the vibration properties and the bond properties of the tier-like structures of Mg_2B_6 , Mg_4B_{10} , Mg_6B_{13} and Mg_8B_{16} clusters have been studied by the hybrid density functional B3LYP on the 6-31G* level. The calculated results show that the bond lengths are about 0.225~0.235 nm for Mg-B and 0.154~0.191 nm for B-B; the natural charge of B atoms is about -0.29~-1.10 e by population analysis and about +1.24~+1.45 e for Mg atoms; and the dynamic stabilities of Mg_4B_{10} clusters are higher than that of other clusters.

Key words: Mg_mB_n clusters; density functional theory; structure and property; superconductivity

Biography: Chen Yuhong, Candidate for Ph. D., Associate Professor, Department of Physics, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973783, E-mail: chenyh@lut.cn