

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2023.001

## 碱金属掺杂 $B_{18}^{0-}$ 团簇结构和特性研究

翟会丽<sup>1</sup>, 马光辉<sup>1</sup>, 李成刚<sup>2,3</sup>

(1. 郑州财经学院 智能工程学院, 郑州 450045; 2. 郑州师范学院 物理与电子工程学院, 郑州 450041;  
3. 郑州大学 化工学院, 郑州 450001)

**摘要:** 硼基纳米材料因其独特分子结构和化学键成为团簇科学研究的重点。基于卡利普索结构预测程序和密度泛函理论, 在 PBE0/6-311+G(d) 水平下系统分析了碱金属  $M_2$  ( $M=Li, Na, K$ ) 原子掺杂  $B_{18}^{0-}$  团簇的结构和特性。结构搜索发现, 所有全局极小结构均呈现管状结构。除  $Li_2B_{18}$  ( $C_1$  点群对称) 外, 其他高对称结构 ( $D_{9d}$  点群对称) 中 2 个掺杂碱金属原子均位居管两侧的对称轴线上。基于全局极小结构的稳定性分析表明,  $K_2B_{18}$  和  $Li_2B_{18}^-$  团簇在各自体系中拥有相对高的稳定性。电荷研究发现, 掺杂体系中电荷从碱金属  $M$  原子向硼原子转移。磁性分析表明, 闭壳层电子结构体系 ( $Li_2B_{18}$ 、 $Na_2B_{18}$  和  $K_2B_{18}$ ) 总磁矩为 0, 开壳层电子结构体系 ( $Li_2B_{18}^-$ 、 $Na_2B_{18}^-$  和  $K_2B_{18}^-$ ) 分别拥有 1  $\mu B$  的总磁矩。分析偶极矩和极化率发现, 高对称性结构对应的偶极矩和第一超极化率为 0。此外, 基于 Multiwfn 软件, 拟合出了体系的光电子能谱、红外谱和拉曼谱。最后, 讨论了体系的温度和热力学参数 (定容热容  $C_v$  和标准熵  $S$ ) 之间的关系。

**关键词:** 结构预测; 卡利普索; 密度泛函理论; 特性

中图分类号: O6

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2024)11-120-11

## Study on structures and properties of alkali metals doped $B_{18}^{0-}$ clusters

ZHAI Huili<sup>1</sup>, MA Guanghui<sup>1</sup>, LI Chenggang<sup>2,3</sup>

(1. School of Intelligent Engineering, Zhengzhou College of Finance and Economics, Zhengzhou 450045, P. R. China;  
2. School of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, P. R. China;  
3. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, P. R. China)

**Abstract:** Boron-based nanomaterials have attracted significant attention in cluster science due to their unique molecular structures and chemical bonding. In this study, we systematically investigated the structures and properties of  $M_2$  ( $M=Li, Na, K$ ) doped  $B_{18}^{0-}$  clusters at the PBE0/6-311+G(d) level using the CALYPSO structure prediction program combined with density functional theory. Structure predictions found that all doped systems exhibit tubular configurations. Except for  $Li_2B_{18}$ , which has  $C_1$  point group symmetry, the global minimum structures of the other clusters adopt a  $D_{9d}$  point group symmetry tubular shape, with the two  $M$  atoms localized

收稿日期: 2023-03-14 网络出版日期: 2023-06-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11904328, 12104416); 河南省高等学校重点科研项目计划 (21A460023); 郑州师范学院本科教学改革研究项目 (JXGG-20773)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (11904328, and 12104416), the Key Scientific Research Project Plan of Henan Provincial Higher Education Institutions (21A460023), and the Undergraduate Teaching Reform Research Project of Zhengzhou Normal University (JXGG-20773).

作者简介: 翟会丽 (1978—), 女, 副教授, 主要从事工程材料、智能制造研究, (E-mail)zhaihuili0304@163.com。

通信作者: 李成刚, 男, 副教授, (E-mail)zznu\_lcg@163.com。

along the axis of the tubular structure. Stability analyses indicated that  $K_2B_{18}$  and  $Li_2B_{18}^-$  clusters exhibit relatively strong stability in the neutral and anionic series, respectively. Charge transfer analysis revealed that electrons are transferred from the M atoms to the base boron fragment. Magnetic properties analysis indicated that the total magnetic moment is zero for the closed-shell structures of  $Li_2B_{18}$ ,  $Na_2B_{18}$  and  $K_2B_{18}$  clusters. However, the open-shell structures of  $Li_2B_{18}^-$ ,  $Na_2B_{18}^-$  and  $K_2B_{18}^-$  clusters exhibit magnetic moments of 1  $\mu_B$ . Dipole moment and polarizability analyses showed that both the dipole moment and the first hyperpolarizability are zero for the highly symmetrical structures. Additionally, simulated photoelectron spectra, IR spectra and Raman spectra, generated using Multiwfn software, provide a theoretical basis for further experiments. At last, the relationships between thermodynamic parameters ( $C_v$  and  $S$ ) and temperature were discussed.

**Keywords:** structure prediction; CALYPSO; density functional theory; properties

硼是一种典型的缺电子元素,具有原子半径小、电离能高、配位数大等特点,硼及其化合物表现出明显不同的结构、化学成键和物理化学性质,成为目前团簇科学的研究重点<sup>[1-3]</sup>。广泛的理论和实验研究发现,小尺寸和中等尺寸硼团簇,阳性、中性和阴性分别在硼原子数  $n < 16$ 、20 和 25 范围内呈现平面和类平面结构<sup>[4-8]</sup>。随着团簇尺寸增大,陆续发现了碗状、管状、笼状和富勒烯型结构的硼基纳米材料<sup>[4,7,9-11]</sup>。众多研究发现,利用原子掺杂方式可有效调控硼团簇的结构及各种特性,为寻找新颖构型和特性的纳米材料提供了方向<sup>[12-21]</sup>。例如:不同金属 M (M=Al、Rh、Ir、Co、Ru 和 Ta) 掺杂  $B_8^{0/-}$ 、 $B_9^{0/-}$ 、 $B_{10}^{0/-}$  和  $B_{18}$  团簇后形成的平面轮状结构<sup>[12-15]</sup>, Al 掺杂  $B_9^{0/-}$  和  $B_{10}^{0/-}$  后的伞状结构<sup>[16]</sup>, Co 掺杂  $B_{16}$  后的鼓型结构<sup>[17]</sup>,  $B_{20}$  团簇中掺杂 Li、Na、K、Mg 和 Ca 后形成的双环状结构<sup>[18]</sup>, Ti 和 Sc 掺杂  $B_{22}$  后的笼状<sup>[19]</sup>, 2 个 Li 原子掺杂  $B_{24}$  后的三环管状<sup>[20]</sup>,  $FeB_{18}$  及  $FeB_{20}$  呈现的富勒烯型结构等<sup>[21]</sup>。总之,金属原子掺杂硼基纳米材料表现出的高对称性、高稳定性和优异特性为设计新颖结构和特性的硼基纳米团簇提供了方向。

$B_{18}^{0/-}$  团簇结构已被实验和理论验证,2 种团簇均拥有  $C_{3v}$  点群对称结构<sup>[22-23]</sup>。目前,众多科研工作者已对金属原子掺杂  $B_{18}^{0/-}$  团簇进行了深入研究<sup>[24-30]</sup>。Li 等<sup>[24]</sup>基于实验的光电子能谱和量子化学计算,研究确定了  $CoB_{18}^-$  团簇的全局极小为 Co 位居三角形  $B_{18}^-$  团簇内部的平面结构。化学键分析发现,Co 原子和周围的硼原子之间形成很强的共价键相互作用。受平面结构  $CoB_{18}^-$  团簇启发,基于第一性原理计算,Li 等<sup>[25]</sup>对 Ni 掺杂  $B_{18}$  团簇的结构和特性进行了研究,得到了同  $CoB_{18}^-$  结构相似的  $C_{2v}$  点群平面构型,其中 Co 原子位居  $B_7$  环的中心。Jian 等<sup>[26]</sup>通过实验测得了  $RhB_{18}$  团簇的全局极小为鼓状 ( $D_{9d}$  点群对称) 和类平面 ( $C_s$  点群对称) 结构,并从理论上对 2 个结构的特征进行了分析,为 5d、6d、镧系和铜系原子掺杂硼基纳米材料的研究提供了方向性指导。最近,基于卡利普索结构预测程序,Li 等<sup>[27]</sup>、Jin 等<sup>[28]</sup> 和 Tian 等<sup>[29]</sup> 分别对 Mo、Al 和 Mg 原子掺杂中性和阴性  $B_n^{0/-}$  ( $n=10\sim 20$ ) 团簇的结构和电子特性进行了系统研究,分别发现了一系列平面、类平面、半夹心、鼓状和管状结构。其中,  $MoB_{18}$  的全局极小呈现鼓状结构,其高稳定性主要来源于 Mo-4d 和 B-2p 轨道之间电子的杂化及  $B_{18}$  结构中的 B-B  $\sigma$  键作用<sup>[27]</sup>。高稳定性  $AlB_{18}^-$  具有  $C_{2v}$  点群对称的环状平面结构。化学键分析表明,其稳定性主要来源于高的 HOMO-LUMO 能隙和 2 个芳香性的  $\pi$  键<sup>[28]</sup>。管状  $MgB_{18}$  高稳定性来源于 Mg 原子和  $B_{18}$  管之间的相互作用<sup>[29]</sup>。李成刚等<sup>[30]</sup>对过渡金属钒原子掺杂  $B_{18}^-$  团簇的结构和电子特性进行了研究,通过卡利普索结构搜索程序和密度泛函理论 (density functional theory, DFT), 优化得到了  $VB_{18}^-$  团簇,其结构由一个管和位于管上方的  $B_2$  单元构成;分析了电荷转移和成键特性,并拟合出了体系的光电子能谱、红外和拉曼光谱。除了单原子掺杂  $B_{18}^{0/-}$  团簇外,最近陆续报道了双原子掺杂  $B_{18}^{0/-}$  团簇的研究<sup>[15,31]</sup>。例如,基于 DFT, Pham 等<sup>[15]</sup>对 2 个 4d 和 5d 过渡金属原子掺杂  $B_{18}^{0/-}$  团簇的结构和特性进行了研究。结果发现,掺杂结构呈现陀螺构型,其中 2 个掺杂原子分别位居  $B_{18}$  管两侧的对称轴上。Dong 等<sup>[31]</sup>对 2 个碱金属 Na 原子掺杂  $B_{18}^{0/-}$  团簇进行了研究。掺杂体系的结构相对原硼团簇发生了较大改变,分别形成了具有高对称性 ( $D_{9d}$  点群对称) 的管状结构,其中 2 个  $B_9$  环构成管,2 个掺杂的 Na 原子分别在管外侧的对称轴上。两者的区别主要在原子之间 Na-B 和 B-B 键长和相互作用。该研究为金属掺杂硼基管状结构的研究提供了重要参考。本文中,基于  $Na_2B_{18}^{0/-}$  团簇研究的策

略,首先通过卡利普索结构预测程序和DFT,对 $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ )团簇的结构和特性进行了系统研究。在获得全局极小结构的基础上,分析了掺杂体系的稳定性、电子、光谱和热力学特性。通过对比同族碱金属原子掺杂 $B_{18}^{0-}$ 硼基材料的结构和特性变化规律,为碱金属原子掺杂硼基纳米材料的实验和理论研究提供理论基础和依据。

## 1 计算方法

结构搜索工作在吉林大学马琰铭教授课题组研发的基于粒子群优化算法的卡利普索结构预测程序(crystal structure analysis by particle swarm optimization, CALYSPO)基础上进行<sup>[32-33]</sup>,对体系的全局极小和低能异构体结构进行搜索。众多科研工作者已对该程序进行过广泛验证<sup>[34-39]</sup>。程序运行大致如下:1)基于不同的自旋多重度( $2s+1=2,4,6$ ),选用PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函和低精度的3-21G基组;2)根据研究对象,设置对应参数及程序运行的代数和步长;3)运行程序,得到一定量的初始结构(结构的个数由设置的代数和步长决定);4)从初始结构中选取能量差超过0.3 eV的50个结构,再选用高精度的PBE0泛函和6-311+G(d)基组进行优化<sup>[40-41]</sup>,最终确定体系的全局极小和低能异构体结构。整个优化过程在Gaussian09程序下进行<sup>[42]</sup>。为了确定全局极小结构的合理性,利用ORCA下的B3LYP-D3/def2-TZVP方法对PBE0/6-311+G(d)下的全局极小和低能异构体结构进行了重新优化<sup>[43]</sup>。

## 2 结果讨论

### 2.1 结构

基于Gaussian下的PBE0/6-311+G(d)和ORCA下的B3LYP-D3/def2-TZVP方法,确定了 $B_{18}^{0-}$ 和 $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ )团簇的全局极小和低能异构体结构,具体结果见图1。图1中, $a$ 、 $b$ 、 $c$ 和 $d$ 分别表示PBE0/6-311+G(d)水平下能量从高到低的结构排列。首先,每个团簇中自旋多重度最低时( $2s+1=2$ )的能量最大,本文的研究均在自旋多重度为 $2s+1=2$ 下进行。其次, $B_{18}^{0-}$ 和 $Na_2B_{18}^{0-}$ 团簇的全局极小结构同已报道的构型完全相同<sup>[22-23,31]</sup>,再次证明了本研究中采用的计算方法的合理性。第三,虽然不同方法下前4个结构的能量出现反转,但是,2种方法下的全局极小结构完全相同(能量最大)。第四,所有掺杂体系完全重构了 $B_{18}^{0-}$ 团簇的 $C_{3v}$ 点群对称的类平面结构,均呈管状结构。除 $Li_2B_{18}$ 中掺杂的2个Li原子分别位居管对称轴线的异侧外,其他团簇中,2个M原子均位居管对称轴线上,呈现高对称 $D_{9d}$ 点群对称结构。不同管状结构之间的差异在于M-B和B-B键之间的键长大小和相互作用强弱不同,具体参数见图2和表1。

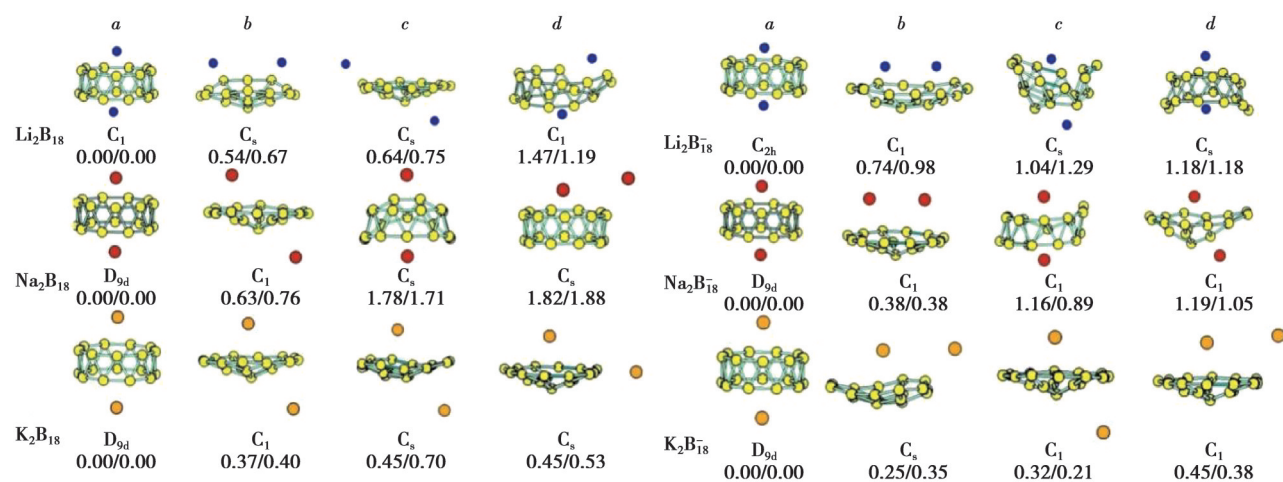


图1  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ )团簇的全局极小和低能异构体结构、点群对称和PBE0/6-311+G(d)和B3LYP-D3/def2-TZVP方法下的相对能量(eV),B、Li、Na和K原子分别用黄色、蓝色、红色和橙色小球表示

Fig. 1 Global minimal structure and low-energy isomers of  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) clusters, along with the point group symmetry and relative energy (eV) at PBE0/6-311+G(d) and B3LYP-D3/def2-TZVP levels. B, Li, Na and K atoms are marked in yellow, blue, red and orange, respectively

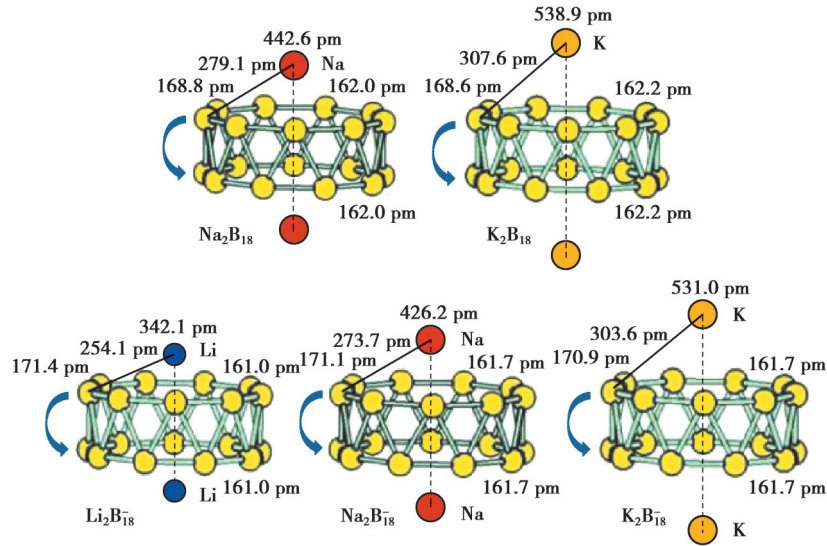


图 2  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) 团簇的全局极小结构参数, B、Li、Na 和 K 原子分别用黄色、蓝色、红色和橙色小球表示  
 Fig. 2 Structural parameters of global minimum structures of  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) clusters. B, Li, Na and K atoms are marked in yellow, blue, red and orange, respectively

表 1  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) 团簇全局极小结构的对称性、平均结合能、掺杂能、HOMO-LUMO 能隙和 Wiberg 键级  
 Table 1 Symmetry,  $E_b$ ,  $E_d$ , HOMO-LUMO gaps ( $E_{gap}$ ) and Wiberg bond orders of the global minimum structures of  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) clusters

团簇	对称性	$E_b$	$E_d$	$E_{gap}$	Wiberg 键级			
					B-B <sub>上</sub>	B-B <sub>下</sub>	B-B <sub>上下</sub>	M-B
$Li_2B_{18}$	$C_1$	4.96	6.20	2.32	0.833~0.855	0.816~0.864	0.764~0.779	0.059~0.229
$Na_2B_{18}$	$D_{9d}$	4.93	5.43	2.36	0.854	0.854	0.783	0.123
$K_2B_{18}$	$D_{9d}$	4.97	6.17	2.61	0.875	0.875	0.795	0.102
$Li_2B_{18}^-$	$C_{2h}$	4.63	4.61	1.31	0.874	0.874	0.722	0.158
$Na_2B_{18}^-$	$D_{9d}$	4.62	3.48	1.28	0.886	0.886	0.735	0.136
$K_2B_{18}^-$	$D_{9d}$	4.68	3.66	1.25	0.909	0.909	0.746	0.109

由图 2 可知,随着掺杂原子序数增大, M-M 和 M-B 原子之间的距离增大,上下各环中 B-B 之间的间距变大,而上下环之间的 B-B 距离变小。同时,相对于中性体系,阴性体系下 M-M 和 M-B 原子之间间距较小,上下各环中 B-B 之间间距较小,上下环之间的 B-B 间距较大。最后,表 1 中 Wiberg 键级的计算结果同键长相对应,同类别体系下,原子间键长越长,键能越小。

### 2.2 稳定性

对体系的稳定性可通过 HOMO-LUMO 能隙 ( $E_{gap}$ )、平均结合能 ( $E_b$ ) 和掺杂能 ( $E_d$ ) 分析,其中,  $E_b$  和  $E_d$  公式如下。

$$\begin{cases} E_b(M_2B_{18}^{0-}) = [18E(B^{0-}) + 2E(M) - E(M_2B_{18}^{0-})] / 20, \\ E_d(M_2B_{18}^{0-}) = E(B_{18}^{0-}) + 2E(M) - E(M_2B_{18}^{0-}). \end{cases} \quad (1)$$

式中,  $E$  为各团簇对应的能量值,计算结果见表 1。  $K_2B_{18}^{0-}$  团簇在各自体系中的平均结合能最大,说明 K-B 键比 Li-B 和 Na-B 的键强,不易被破坏。从  $E_d$  和  $E_{gap}$  数据发现,  $K_2B_{18}$  和  $Li_2B_{18}^-$  团簇的能量值较大,意味着  $K_2B_{18}$  和  $Li_2B_{18}^-$  团簇在各自体系中的稳定性较高。

### 2.3 电子特性

#### 2.3.1 电荷转移

采用 PBE0 泛函和 6-311+G(d) 基组对  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) 团簇全局极小结构进行了自然布局 (natural

population analysis, NPA)分析,结果见表2。数据发现,2个M原子均带正电,所有B原子均带负电,说明掺杂体系中电荷从M原子向B原子转移,此特征符合电负性大小关系(B原子:2.04 eV;Li、Na、K原子:1.0、0.93、0.83 eV)<sup>[44]</sup>。而且,对于本研究体系,随着掺杂原子序数增大,转移的电荷数增加。

表2  $M_2B_{18}^{0/-}$  (M=Li, Na, K)团簇全局极小结构中 $M_1$ 和 $M_2$ 电荷、 $M_1$ 、 $M_2$ 和B原子的局域磁矩、总磁矩  
Table 2 Charges on  $M_1$  and  $M_2$ , the local magnetic moments of  $M_1$ ,  $M_2$  and B atoms and the total magnetic moment of the global minimum structures of  $M_2B_{18}^{0/-}$  (M=Li, Na, K) clusters

团簇	电荷/e		局域磁矩/ $\mu B$			总磁矩/ $\mu B$
	$M_1$	$M_2$	$M_1$	$M_2$	B	
$Li_2B_{18}$	0.268	0.093	0.000	0.000	0.000	0.00
$Na_2B_{18}$	0.230	0.230	0.000	0.000	0.000	0.00
$K_2B_{18}$	0.536	0.536	0.000	0.000	0.000	0.00
$Li_2B_{18}^-$	0.160	0.160	0.006	0.006	0.994	1.00
$Na_2B_{18}^-$	0.222	0.222	0.007	0.007	0.993	1.00
$K_2B_{18}^-$	0.588	0.588	0.017	0.017	0.983	1.00

### 2.3.2 磁性分析

闭壳层体系( $Li_2B_{18}$ 、 $Na_2B_{18}$ 和 $K_2B_{18}$ )的每个轨道上均填充2个电子,电子两两配对,总自旋磁矩为0,即发生了“磁矩猝灭”现象,体系不具有磁性。而开壳层体系( $Li_2B_{18}^{0/-}$ 、 $Na_2B_{18}^{0/-}$ 和 $K_2B_{18}^{0/-}$ )中,电子占据不同的 $\alpha$ 和 $\beta$ 轨道,对应的电子占据数分别为(49,48)(57,56)和(65,64),电子在 $\alpha$ 轨道上的占据数比在 $\beta$ 轨道数上的占据数多1个。由于每个轨道对应一个玻尔磁子,因此,上述体系均拥有1  $\mu B$ 的总磁矩。此外,图3给出了掺杂体系中每个原子的局域磁矩,对比发现,同一体系中,2个碱金属原子的局域磁矩均相等,所有硼原子的局域磁矩也均相等。而且,每个原子的局域磁矩均为正值,意味着M和B原子对总磁矩起增强作用,总磁矩主要来自于B原子局域磁矩的贡献。此外,对于 $M_2B_{18}^-$  (M=Li, Na, K)体系,随着掺杂原子序数增大,掺杂原子的局域磁矩也增大。主要有以下3个原因:首先,从结构上看,由于电子角动量的对称性,高对称性结构( $C_{2h}$ ,  $D_{9d}$ ,  $D_{9d}$ 点群对称)团簇对称位置上M原子的局域磁矩相同。对称性的升高会减小电子带宽,增强原子的局域磁矩。其次,从转移电荷数量分析,电荷转移数越多,原子之间的磁性越强,原子的局域磁矩越大。最后,从原子间键长来看,Li、Na、K原子与周围B原子间的距离分别为0.254 1、0.273 7、0.303 6 nm,键长越短,说明原子间轨道的波函数交叠越大,电子越多参与成键,磁性越低。因此,Li原子具有较小局域磁矩,K原子具有较大局域磁矩。

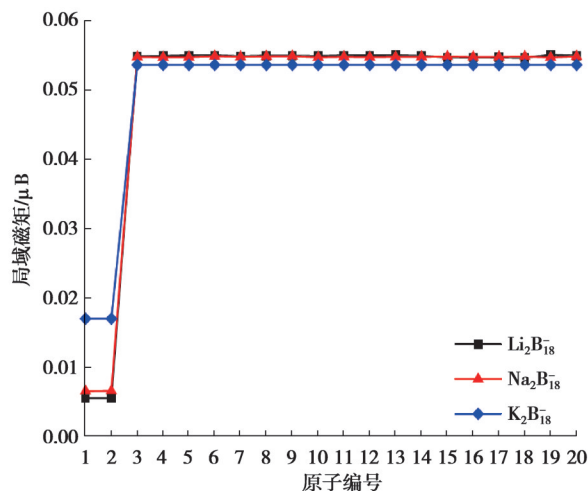


图3  $M_2B_{18}^-$  (M=Li, Na, K)团簇全局极小结构中M和B原子的局域磁矩

Fig. 3 Local spin magnetic moments of M and B atoms for the global minimum structures of  $M_2B_{18}^-$  (M=Li, Na, K) clusters

### 2.3.3 偶极矩和极化性质

偶极矩表征物质分子中正负电荷的分布情况及运行规律,是判断物质是否存在极性及其度量团簇极性大小的常用方法之一。一般说来,偶极矩的大小和对称性有密切关系,对称性越高,偶极矩越小。偶极矩  $\mu$  计算公式如下。

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (2)$$

式中,  $\mu_x$ 、 $\mu_y$  和  $\mu_z$  分别表示  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  轴方向上的偶极矩分量。由表 3 发现,高对称性结构( $D_{9d}$  点群对称)的偶极矩为 0,而低对称性  $Li_2B_{18}$  ( $C_1$  点群对称)团簇的偶极矩为 0.277 Debye ( $\mu_x = -0.129$ ,  $\mu_y = -0.143$ ,  $\mu_z = 0.139$ )。其中, $Y$  轴方向上正负电中心偏移距离最大, $X$  轴方向上正负电中心偏移距离最小,意味着  $Y$  轴对偶极矩的贡献大, $X$  轴对偶极矩的贡献小。

极化率表征体系对外场的响应。本节计算了各向同性平均极化率  $\alpha$ 、单个原子平均极化率  $\bar{\alpha}$  和各向异性极化率  $\Delta\alpha$ 。

$$\begin{cases} \bar{\alpha} = \frac{1}{3N} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \\ \Delta\alpha = \sqrt{\frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)]}. \end{cases} \quad (3)$$

式中:  $\alpha_{xx}$ 、 $\alpha_{yy}$  和  $\alpha_{zz}$  分别为张量对角元;  $N$  代表团簇尺寸,具体计算结果见表 3。首先,阴性体系的平均极化率大于中性体系的平均极化率。而且,该值随着掺杂原子序数的增大而增大。其中,平均极化率越小说明团簇结构结合越紧密,原子间的相互作用越强,形变程度越小。相反地,  $K_2B_{18}^-$  的平均极化率最大,说明其在外场作用下最难保持原有的电子云形状,形变程度最大,非线性光学效应强,易被外场极化。总体系的形变程度大小为:  $K_2B_{18}^- > Na_2B_{18}^- > Li_2B_{18}^- > K_2B_{18} > Na_2B_{18} > Li_2B_{18}$ 。各向异性极化率表征团簇在外电场中的响应程度,值越大说明体系构型越易受到外场影响。计算结果发现,  $K_2B_{18}^-$  拥有最大的各向异性极化率,对外场的响应最强,最易受到外场的影响。最后,类似于偶极矩,高对称结构的第一超极化率  $\beta$  为 0,低对称  $Li_2B_{18}$  团簇具有较大的第一超极化率,说明其具有较强的非线性光学响应。

表 3  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) 团簇全局极小结构的偶极矩和极化率参数

Table 3 The dipole moment and polarizability of the global minimum structures of  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) clusters

团簇	$\alpha/nm^3$	$\alpha_{xx}/nm^3$	$\alpha_{yy}/nm^3$	$\alpha_{zz}/nm^3$	$\bar{\alpha}/nm^3$	$\Delta\alpha/nm^3$	$\mu/D$	$\beta$
$Li_2B_{18}$	0.264 966	0.303 128	0.293 980	0.197 790	0.013 25	0.101 117	0.276	58.107
$Na_2B_{18}$	0.270 746	0.302 801	0.302 807	0.206 632	0.013 54	0.096 172	0.000	0.000
$K_2B_{18}$	0.283 148	0.311 243	0.311 248	0.226 954	0.014 16	0.084 291	0.000	0.000
$Li_2B_{18}^-$	0.365 087	0.400 946	0.264 811	0.429 505	0.018 25	0.193 047	0.000	0.000
$Na_2B_{18}^-$	0.373 852	0.434 198	0.434 215	0.253 144	0.018 69	0.181 063	0.000	0.000
$K_2B_{18}^-$	0.437 391	0.502 605	0.502 590	0.306 979	0.021 87	0.195 618	0.000	0.000

## 2.4 光谱特性

### 2.4.1 光电子能谱(photoelectron spectroscopy, PES)

为了辅助全局极小结构的实验表征,基于广义的库普曼定理<sup>[45]</sup>,利用 Multiwfn 软件<sup>[46]</sup>,拟合出了  $B_{18}^-$  和  $M_2B_{18}^-$  ( $M=Li, Na, K$ ) 团簇在 0~6 eV 的 PES,拟合结果见图 4。其中,所有峰均采用 0.2 eV 高斯半宽进行模拟,每个能谱图中的第一个峰值所对应的电子结合能为团簇负离子的垂直解离能(vertical detachment energies, VDE),后面的峰对应于来自较低能量轨道跃迁。首先,  $B_{18}^-$  团簇光电子能谱的理论拟合谱和实验谱符合很好<sup>[23]</sup>,说明拟合的  $M_2B_{18}^-$  ( $M=Li, Na, K$ ) 团簇光电子能谱是可靠的,该软件的合理性在前期的工作中已得到验证<sup>[3,30,34-35]</sup>。  $Li_2B_{18}^-$  团簇的光电子能谱有 4 个明显的尖峰,分别位于 2.06、2.90、3.77、5.71 eV 处。  $Na_2B_{18}^-$  团簇的光电子能谱有 4 个明显的尖峰,分别位于 1.71、2.72、3.52、5.42 eV 处。  $K_2B_{18}^-$  团簇的光电子能谱有 5 个明显的尖峰,分别位于 1.22、2.49、3.22、5.06、5.96 eV 处。

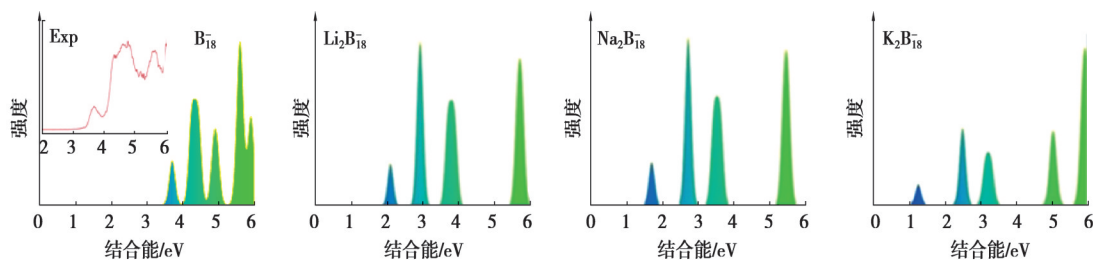


图4 拟合  $B_{18}^-$  和  $M_2B_{18}^-$  ( $M=Li, Na, K$ ) 团簇全局极小结构的光电子能谱

Fig. 4 Simulated PES of the global minimum structure of  $B_{18}^-$  and  $M_2B_{18}^-$  ( $M=Li, Na, K$ ) clusters

#### 2.4.2 红外(IR)和拉曼(Raman)光谱

基于全局极小结构,利用 Multiwfn 软件,拟合出了  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) 团簇对应的 IR 谱和 Raman 谱(图 5)。由于同族原子的掺杂,所有体系的振动模式均为 54 个。主要特征峰集中在  $0\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ , 阴性团簇最强特征峰对应的频率高于中性团簇最强特征峰对应的频率,即多了一个电子后,最强振动峰对应的频率发生了蓝移。 $Li_2B_{18}$  团簇中 IR 谱的最强特征峰位于  $327.82\text{ cm}^{-1}$  处,表现为 2 个 Li 原子和临近  $B_6$  环间的摇摆振动; Raman 谱的最强特征峰位于  $527.80\text{ cm}^{-1}$  处,表现为所有原子的呼吸振动模式。对比发现,  $Na_2B_{18}$  和  $K_2B_{18}$  团簇的 IR 和 Raman 最强特征峰振动模式完全相同: IR 谱的最强特征峰 ( $164.46\text{ cm}^{-1}$  和  $149.87\text{ cm}^{-1}$ ) 对应 2 个 Na(K) 沿 Z 轴的上下往复振动,而所有硼原子的振动和 Na(K) 原子的振动相反; Raman 谱的最强特征峰 ( $522.43\text{ cm}^{-1}$  和  $517.53\text{ cm}^{-1}$ ) 的振动为管中所有硼原子的呼吸振动,而 2 个 Na(K) 原子几乎保持静止。对于阴性体系,  $M_2B_{18}^-$  团簇的 IR 谱的最强特征峰分别位于  $473.67$ 、 $530.56$  和  $481.04\text{ cm}^{-1}$  处,表现为所有硼原子的左右摇摆振动; Raman 谱的最强特征峰分别位于  $702.23$ 、 $708.75$  和  $712.78\text{ cm}^{-1}$  处,表现为所有硼原子以  $XOZ$  平面为对称面的伸缩振动模式。其中,上述 2 个最强特征峰振动中的掺杂  $M$  ( $M=Li, Na, K$ ) 原子几乎保持静止不动。总的来看,阴性团簇较中性团簇的 IR 和 Raman 谱最强特性峰频率高,即多了一个电子后, IR 和 Raman 最强振动峰对应的频率发生了蓝移。此外,团簇在低频段内红外活性好,在高频段内拉曼活性好。

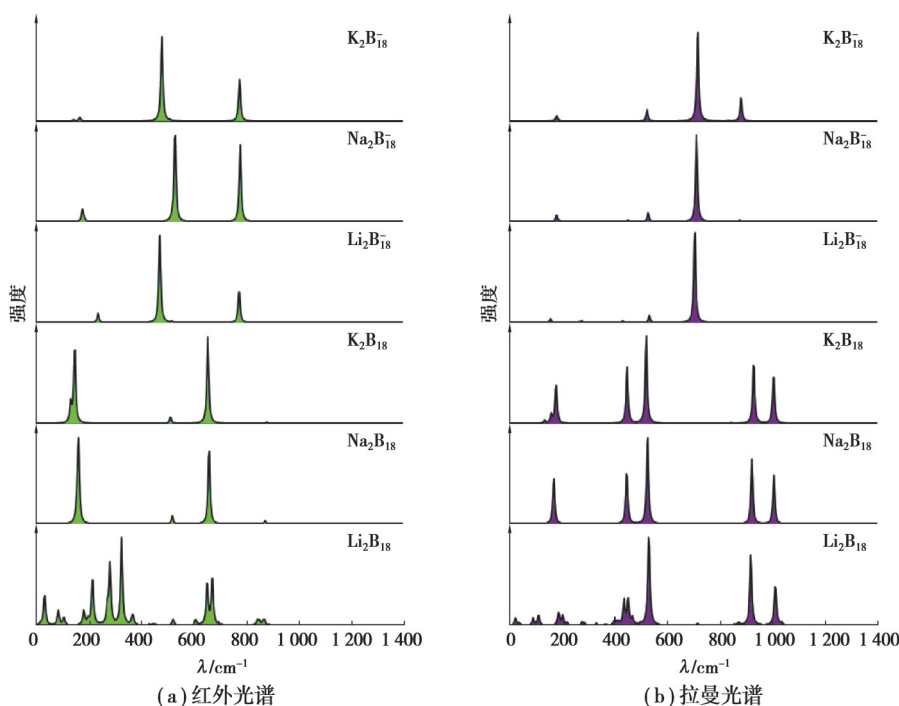


图5 拟合  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) 团簇全局极小结构的红外和拉曼光谱

Fig. 5 Simulated IR and Raman spectra of the global minimum structures of  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) clusters

通过图 6 中不同 IR 和 Raman 主要特征峰对应原子的振动模式看,每个特征峰产生的原因在于原子的不同振动方向和振幅,而且振动模式和对称性有关。

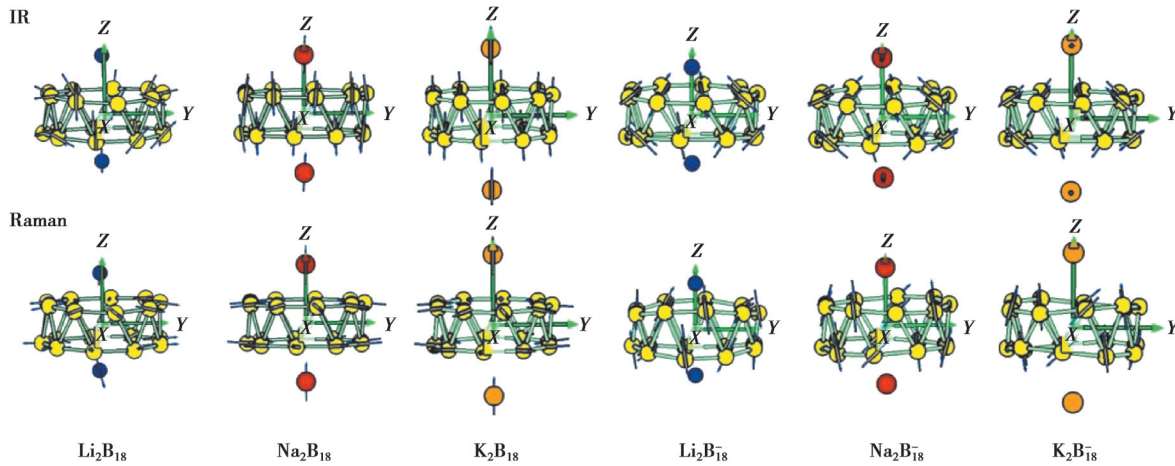


图 6  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) 团簇全局极小结构中的最强特征峰对应原子的振动方向

Fig. 6 Direction of motion of the atoms in active peaks for the global minimum structures of  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) clusters

### 2.5 热力学性质

为了探究  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) 团簇中温度对定容热容  $C_v$  和标准熵  $S$  的影响,分别计算了不同温度  $T$  (100、200、300、400、500、600、700、800 K) 下的定容热容  $C_v$  和标准熵  $S$ 。从表 4 和图 7 发现,随着温度的升高,定容热容  $C_v$  和标准熵  $S$  增加。从增加的趋势看,  $C_v$  和  $T$  之间存在二次函数关系,  $S$  和  $T$  之间存在近似线性关系,具体函数关系如下:

$$C_v = -13.9689 + 1.0754T - 6.7566 \times 10^{-4}T^2, \tag{4}$$

$$S = 270.2618 + 0.7538T. \tag{5}$$

式中,对应的测定系数  $R^2$  分别为 0.9991 和 0.9929。

表 4 不同温度下的定容热容  $C_v$  和标准熵  $S$

Table 4 Constant heat capacities and standard entropies at different temperatures

T/K	$C_v/(J \cdot mol \cdot K^{-1})$						$S/(J \cdot mol \cdot K^{-1})$					
	$Li_2B_{18}$	$Na_2B_{18}$	$K_2B_{18}$	$Li_2B_{18}^-$	$Na_2B_{18}^-$	$K_2B_{18}^-$	$Li_2B_{18}$	$Na_2B_{18}$	$K_2B_{18}$	$Li_2B_{18}^-$	$Na_2B_{18}^-$	$K_2B_{18}^-$
100	85.34	89.18	88.47	92.56	85.97	94.23	325.44	282.81	287.07	307.85	281.86	292.92
200	172.58	175.97	176.17	187.35	183.48	189.29	416.26	376.57	380.71	406.76	377.28	393.40
300	251.18	254.53	254.71	264.86	262.75	267.56	503.35	466.34	470.56	505.19	468.97	488.65
400	312.40	313.87	314.01	323.27	322.16	324.39	588.32	550.22	554.48	588.31	557.11	575.92
500	354.32	355.45	355.57	362.62	362.10	363.61	664.37	626.55	630.84	666.49	635.10	654.33
600	383.34	384.24	384.34	389.71	389.50	390.59	732.93	695.29	699.60	736.37	704.92	724.38
700	403.72	404.43	404.53	408.70	408.64	409.45	794.67	757.15	761.48	798.98	767.51	787.12
800	418.34	418.92	419.01	422.32	422.33	422.96	850.46	813.03	817.37	855.36	823.90	843.59



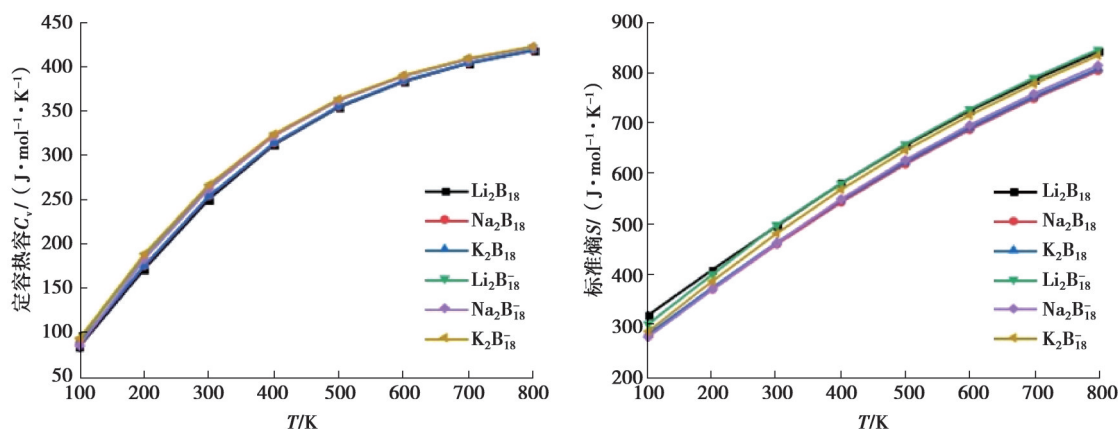


图7  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) 团簇全局极小结构的热力学参数 ( $C_v$  和  $S$ ) 随温度变化曲线

Fig. 7 Temperature dependence of the  $C_v$  and  $S$  for the global minimum structures of  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) clusters

### 3 结束语

基于第一性原理计算,系统研究了  $M_2B_{18}^{0-}$  ( $M=Li, Na, K$ ) 体系的结构、稳定性、电子、光谱和热力学性质。结构优化发现,所有掺杂体系均呈现管状构型,  $Li_2B_{18}$  ( $C_1$  点群对称) 中 2 个 Li 原子位居管异侧不同位置,其他结构 ( $D_{9d}$  点群对称) 中 2 个 M 原子位居管两侧对称轴上。稳定性方面,  $K_2B_{18}$  和  $Li_2B_{18}$  团簇在各自体系中拥有相对高的稳定性。电荷转移分析表明,电荷从碱金属原子向硼原子转移。而且,随着掺杂原子序数增大,电荷转移数增加。对于开壳层电子结构体系 (1  $\mu B$  的总磁矩),随着掺杂原子的原子序数增大,掺杂原子的局域磁矩增大。高对称性结构对应的偶极矩和第一超极化率为 0,  $Li_2B_{18}$  团簇 (较大第一超极化率) 具有较强的非线性光学响应。  $K_2B_{18}^{0-}$  团簇 (较大平均极化率和各向异性极化率) 对外场的响应最强,最易受到外场的影响。光谱分析发现,体系的振动模式均为 54 个,主要特征峰集中在 0~1 400  $cm^{-1}$ , 阴性团簇最强特征峰对应的频率高于中性团簇最强特征峰对应的频率。热力学特性方面,定容热容和标准熵随着温度升高而增加,定容热容和温度之间存在二次函数关系,标准熵和温度之间存在近似线性关系。

### 参考文献

- [1] 石胜云, 温良英, 曹娇, 等. CO 和 Cl<sub>2</sub> 在 TiO<sub>2</sub>(110) 表面的吸附行为[J]. 重庆大学学报, 2019, 42(8): 50-58.  
Shi S Y, Wen L Y, Cao J, et al. Adsorption of both CO and Cl<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>(110) surface[J]. Journal of Chongqing University, 2019, 42(8): 50-58.(in Chinese)
- [2] 柳杨璐, 刘婷婷, 潘复生. 基于第一性原理的镁合金合金相及固溶体研究进展[J]. 重庆大学学报, 2018, 41(10): 30-44.  
Liu Y L, Liu T T, Pan F S. Research progress on intermetallic compounds and solid solutions of Mg alloys based on first-principles calculation[J]. Journal of Chongqing University, 2018, 41(10): 30-44.(in Chinese)
- [3] 李成刚, 申梓刚, 崔颖琦, 等. V<sub>2</sub>Si<sub>n</sub><sup>0-</sup> ( $n=8 \sim 17$ ) 团簇几何结构、稳定性及特性分析[J]. 重庆大学学报, 2024, 47(5): 122-132.  
Li C G, Shen Z G, Cui Y Q, et al. Geometric structures, stabilities and properties of V<sub>2</sub>Si<sub>n</sub><sup>0-</sup> ( $n=8 \sim 17$ ) clusters[J]. Journal of Chongqing University, 2024, 47(5): 122-132.(in Chinese)
- [4] Piazza Z A, Hu H S, Li W L, et al. Planar hexagonal B<sub>36</sub> as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets[J]. Nature Communications, 2014, 5: 3113.
- [5] Chen Q, Wei G F, Tian W J, et al. Quasi-planar aromatic B<sub>36</sub> and B<sub>36</sub><sup>-</sup> clusters: all-boron analogues of coronene[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(34): 18282-18287.
- [6] Wang L S. Photoelectron spectroscopy of size-selected boron clusters: from planar structures to borophenes and borospherenes [J]. International Reviews in Physical Chemistry, 2016, 35(1): 69-142.
- [7] Kiran B, Bulusu S, Zhai H J, et al. Planar-to-tubular structural transition in boron clusters: B<sub>20</sub> as the embryo of single-walled boron nanotubes[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005, 102(4): 961-964.

- [ 8 ] Oger E, Crawford N R M, Kelting R, et al. Boron cluster cations: transition from planar to cylindrical structures[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2007, 46(44): 8503-8506.
- [ 9 ] Duong L V, Pham H T, Tam N M, et al. A particle on a hollow cylinder: the triple ring tubular cluster  $B_{27}^+$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(36): 19470-19478.
- [ 10 ] Pham H T, Duong L V, Tam N M, et al. The boron conundrum: bonding in the bowl  $B_{30}$  and  $B_{36}$ , fullerene  $B_{40}$  and triple ring  $B_{42}$  clusters[J]. *Chemical Physics Letters*, 2014, 608:295-302.
- [ 11 ] Zhai H J, Zhao Y F, Li W L, et al. Observation of an all-boron fullerene[J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(8): 727-731.
- [ 12 ] Li W L, Romanescu C, Galeev T R, et al. Transition-metal-centered nine-membered boron rings:  $M\textcircled{B}_9$  and  $M\textcircled{B}_9^-$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(1): 165-168.
- [ 13 ] Romanescu C, Galeev T R, Li W L, et al. Aromatic metal-centered monocyclic boron rings:  $\text{Co}\textcircled{B}_8^-$  and  $\text{Ru}\textcircled{B}_9^-$ [J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2011, 50(40): 9334-9337.
- [ 14 ] Galeev T R, Romanescu C, Li W L, et al. Observation of the highest coordination number in planar species: decacoordinated  $\text{Ta}\textcircled{B}_{10}^-$  and  $\text{Nb}\textcircled{B}_{10}^-$  anions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(9): 2101-2105.
- [ 15 ] Tan Pham H, Nguyen M T. Formation of the  $M_2B_{18}^q$  teetotum boron clusters with 4d and 5d transition metals  $M = \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ir}$ , and  $\text{Pt}$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 123(38): 8170-8178.
- [ 16 ] 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  $\text{AlB}_7^-$  and  $\text{AlB}_8^-$ [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2011, 135(10): 104301.
- [ 17 ] Popov I A, Jian T, Lopez G V, et al. Cobalt-centred boron molecular drums with the highest coordination number in the  $\text{CoB}_{16}^-$  cluster[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8654.
- [ 18 ] Ariyaratna I R. Ground and electronically excited states of main-group-metal-doped  $B_{20}$  double rings[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2022, 126(4): 506-512.
- [ 19 ] Celaya C A, Buendía F, Miralrio A, et al. Structures, stabilities and aromatic properties of endohedrally transition metal doped boron clusters  $M\textcircled{B}_{22}$ ,  $M = \text{Sc}$  and  $\text{Ti}$ : a theoretical study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(15): 8077-8087.
- [ 20 ] Dong X, Jalife S, Vásquez-Espinal A, et al.  $\text{Li}_2\text{B}_{24}$ : the simplest combination for a three-ring boron tube[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(5): 2143-2147.
- [ 21 ] Tam N M, Pham H T, Duong L V, et al. Fullerene-like boron clusters stabilized by an endohedrally doped iron atom:  $B(n)\text{Fe}$  with  $n = 14, 16, 18$  and  $20$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(5): 3000-3003.
- [ 22 ] Tai T B, Tam N M, Nguyen M T. Structure of boron clusters revisited,  $B_n$  with  $n = 14-20$ [J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, 530: 71-76.
- [ 23 ] Sergeeva A P, Averkiev B B, Zhai H J, et al. All-boron analogues of aromatic hydrocarbons:  $B_{17}^-$  and  $B_{18}^-$ [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2011, 134(22): 224304.
- [ 24 ] Li W L, Jian T, Chen X, et al. The planar  $\text{CoB}_{18}^-$  cluster as a motif for metallo-borophenes[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2016, 55(26): 7358-7363.
- [ 25 ] Li H R, Tian X X, Luo X M, et al. Heteroborospherene clusters  $\text{Ni}_n \in B_{40}$  ( $n = 1-4$ ) and heteroborophene monolayers  $\text{Ni}_2 \in B_{14}$  with planar heptacoordinate transition-metal centers in  $\eta^7\text{-B}_7$  heptagons[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 5701.
- [ 26 ] Jian T, Li W L, Chen X, et al. Competition between drum and quasi-planar structures in  $\text{RhB}_{18}^-$ : motifs for metallo-boronotubes and metallo-borophenes[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(12): 7020-7027.
- [ 27 ] Li P F, Du X D, Wang J J, et al. Probing the structural evolution and stabilities of medium-sized  $\text{MoB}_n^{0/-}$  clusters[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(34): 20000-20005.
- [ 28 ] Jin S Y, Chen B L, Kuang X Y, et al. Structural and electronic properties of medium-sized aluminum-doped boron clusters  $\text{AlB}_n$  and their anions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(10): 6276-6283.
- [ 29 ] Tian Y H, Wei D H, Jin Y Y, et al. Exhaustive exploration of  $\text{MgB}_n$  ( $n = 10-20$ ) clusters and their anions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(13): 6935-6941.
- [ 30 ] 李成刚, 申梓刚, 田浩, 等.  $\text{VB}_{18}^-$  团簇几何结构及电子特性研究[J]. *分子科学学报*, 2022, 38(4): 321-327.  
Li C G, Shen Z G, Tian H, et al. Study of the geometric structure and electronic properties of  $\text{VB}_{18}^-$  cluster[J]. *Journal of Molecular Science*, 2022, 38(4): 321-327.(in Chinese)

- [31] Dong X, Das A, Liang W Y, et al. Stable global tubular boron clusters in  $\text{Na}_2\text{B}_{18}$  and  $\text{Na}_2\text{B}_{18}^-$ [J]. RSC Advances, 2019, 9(8): 4665-4670.
- [32] Wang Y C, Lv J, Zhu L, et al. CALYPSO: a method for crystal structure prediction[J]. Computer Physics Communications, 2012, 183(10): 2063-2070.
- [33] Wang Y C, Miao M S, Lv J, et al. An effective structure prediction method for layered materials based on 2D particle swarm optimization algorithm[J]. Journal of Chemical Physics, 2012, 137(22): 224108.
- [34] Li C G, Cui Y Q, Li J J, et al. Probing the structural, electronic and spectral properties of a  $\text{NbB}_{20}^-$  cluster[J]. Molecular Physics, 2021, 119(10):1910744.
- [35] Li C G, Li H J, Cui Y Q, et al. A density functional investigation on the structures, electronic, spectral and fluxional properties of  $\text{VB}_{20}^-$  cluster[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 339:116764.
- [36] Li C G, Cui Y Q, Tian H, et al. Structures, electronic and thermodynamic properties of  $\text{NiB}_{2n}$  ( $n=7-11$ ) and their anions: a theoretical study[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2022, 122:e26921.
- [37] Li C G, Cui Y Q, Tian H, et al. Quantum chemistry study on the structures and electronic properties of bimetallic  $\text{Ca}_2$ -doped magnesium  $\text{Ca}_2\text{Mg}_n$  ( $n=1-15$ ) clusters[J]. Nanomaterials, 2022, 12(10):1654.
- [38] Li H X, Cheng K G, Wang J C, et al. Probing the structural evolution, electronic and vibrational properties of anionic sodium-doped magnesium clusters[J]. Computational Materials Science, 2023, 226: 112212.
- [39] Zhao Y R, Xu Y Q, Chen P, et al. Structural and electronic properties of medium-sized beryllium doped magnesium  $\text{BeMg}_n$  clusters and their anions[J]. Results in Physics, 2021, 26: 104341.
- [40] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 98 (7): 5648-5652.
- [41] Krishnan R, Binkley J S, Seeger R, et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions[J]. The Journal of Chemical Physics, 1980, 72(1): 650-654.
- [42] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09[M/CD]. Revision C.01. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2009.
- [43] Neese F. The ORCA program system[J]. WIREs Computational Molecular Science, 2012, 2(1): 73-78.
- [44] 周公度, 段连运. 结构化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002: 1-10.  
Zhou G D, Duan L Y. Structural chemistry basis[M]. Beijing: Peking University Press, 2002: 1-10.(in Chinese)
- [45] Tozer D J, Handy N C. Improving virtual Kohn-Sham orbitals and eigenvalues: application to excitation energies and static polarizabilities [J]. The Journal of Chemical Physics, 1998, 109(23): 10180-10189.
- [46] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.

(编辑 吕建斌)