

团簇 V_3BP 电子自旋密度的研究

崔远东 方志刚* 赵振宁 刘 琪 韩建铭

(辽宁科技大学 化学工程学院, 鞍山 114051)

摘 要: 基于密度泛函理论, 对 B3LYP/Lan12dz 赝势基组水平的 V_3BP 的 11 种优化构型通过分析其电子自旋密度分布进行稳定性的研究。结果表明: 团簇 V_3BP 最稳定构型 1⁽⁴⁾ 外围电子自旋密度分布均匀, 对称性好; 内部原子间成键强弱均匀, 对称性好; 最不稳定构型 8⁽²⁾ 外围 α 电子和 β 电子交替分布且分布不均匀, 对称性差且极不平整; 内部原子间成键强度各不相同, 同一类型键原子间成键强弱也不均匀; 团簇 V_3BP 各优化构型的外围电子分布由 α 电子和 β 电子共同组成, 且 α 电子所占比例较大; 构型 2⁽⁴⁾、1⁽²⁾、4⁽²⁾、8⁽²⁾ 内部原子间成键后均为 β 电子过剩, 其余构型内部原子间成键后均为 α 电子过剩。

关键词: 团簇 V_3BP ; 稳定性; 密度泛函理论; 自旋密度分布

中图分类号: O641. 121 **DOI:** 10. 13543/j. bhtxbzr. 2018. 03. 003

引 言

过渡金属原子簇由于其独特的微观结构和物理化学性质而在催化^[1]、磁学^[2]、光学^[3]、新型材料开发^[4]等领域应用广泛。在过渡金属原子簇的基础上引入人类金属硼而形成过渡金属硼团簇是当前材料科学界研究的热点问题。过渡金属硼团簇具有强耐磨性^[5]、抗腐蚀性^[6]、高硬度^[7]等一系列特性, 使其在制备超硬材料^[8]、储氢材料^[9]和耐磨涂层^[10], 以及冶金^[11]等领域备受关注。目前关于过渡金属硼化物 V-B 二元体系的研究已有不少报道, 其中主要以 V-B 化物的性能及其在实际中的应用为主, 如 Prytuliak 等^[12]在研究硼化钒晶种对 YB22C2N 热电性能的反常效应的实验中发现, 与非掺杂钒硼化物的样品相比, 掺杂钒硼化物的样品电阻率大幅下降; Goncharov 等^[13]在对钒硼化物研究时发现生长在未加热衬底的 VB_2 薄膜是一种尺寸在 20 ~ 50 nm 的纳米晶, 具有异常厚(约 200 nm)的生长层, 处于非平

衡状态, 此外基底材料对 VB_2 生长膜的相组成和结构没有影响。二元体系 V-B 化物在开发新型高效电池的应用中也发挥了重要的作用^[14-15]。徐诗浩等^[16-17]对 V_3B_2 过渡金属钒硼化物团簇的结构、成键和磁学性质进行了研究, Terlan 等^[18]研究了表面性质对 VB_2 纳米粒子胶体稳定性的影响。

早在 1971 年, Brown 等^[19]曾通过 X 射线和中子散射确定了铁磁金属化合物 Fe_2B 的电荷和自旋密度分布, 结果表明, 铁原子的电子构型与球对称性有很大偏离。然而到目前为止, 对过渡金属硼化物 V-B 二元体系电子自旋密度分布的研究却未有报道。本课题组前期通过分析过渡金属硼团簇 Sc_3B_2 的电子自旋密度分布来探究对其稳定性的影响^[20]。本文在二元体系 V-B 的基础上再加上 P 原子, 以 V_3BP 为模型, 通过对各原子的电子自旋密度值、原子间的电子自旋密度值和各构型的电子自旋密度分布图以及各优化构型 α 、 β 电子配比的分析来探究对其稳定性的影响, 旨在为 V-B-P 三元体系的研究提供有价值的参考。

1 计算方法

根据化学键理论, 设计了团簇 V_3BP 所有可能的存在构型。利用含相关校正的密度泛函理论(DFT)^[21]在 B3LYP/Lan12dz 水平下对所设计的构型进行全参数优化和频率计算, 获得最稳定的原子簇结构。计算采用 Hay 等^[22]提出的含相对论校正的有效核电势价电子从头计算基组, 即 18-eECP 双

收稿日期: 2017-08-14

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划(201710146000277/201710146000355/201610146033); 辽宁省大学生创新创业训练计划(201710146000097/201610146044); 国家自然科学基金重点项(51634004)

第一作者: 男, 1996 年生, 本科生

* 通信联系人

E-mail: LNFZG@163.com

ξ 基组 (3s, 3p, 3d/2s, 2p, 2d), 对硼和磷采用 Dunning/Huzinaga 双 ξ 基组 (9s, 5p/3s, 2p) 且对磷加极化函数 $\xi_{P,d} = 0.55^{[23]}$ 。所有计算选用 Gaussian09 程序在启天 M7150 微机上完成。

2 结果与讨论

2.1 各优化构型

采用第一章的计算方法, 排除相同构型和含虚频的不稳定构型, 共得 11 种优化构型, 如图 1 所示。其中, 右上角括号内代表多重度, 如 $1^{(4)}$ 中的 4 表示第 1 个构型为四重态, 二、四重态构型能量依次升高, 构型中的数字为各键键长 (单位 nm)。为方便观察, 以最稳定构型 $1^{(4)}$ 为基准, 令其能量为 0, 则构型 $2^{(4)} \sim 3^{(4)}$ 、 $1^{(2)} \sim 8^{(2)}$ 相对于构型 $1^{(4)}$ 的能量依次为 2.626 kJ/mol、55.136 kJ/mol、26.255 kJ/mol、36.757 kJ/mol、47.259 kJ/mol、49.885 kJ/mol、52.510 kJ/mol、78.765 kJ/mol、120.773 kJ/mol、160.156 kJ/mol。

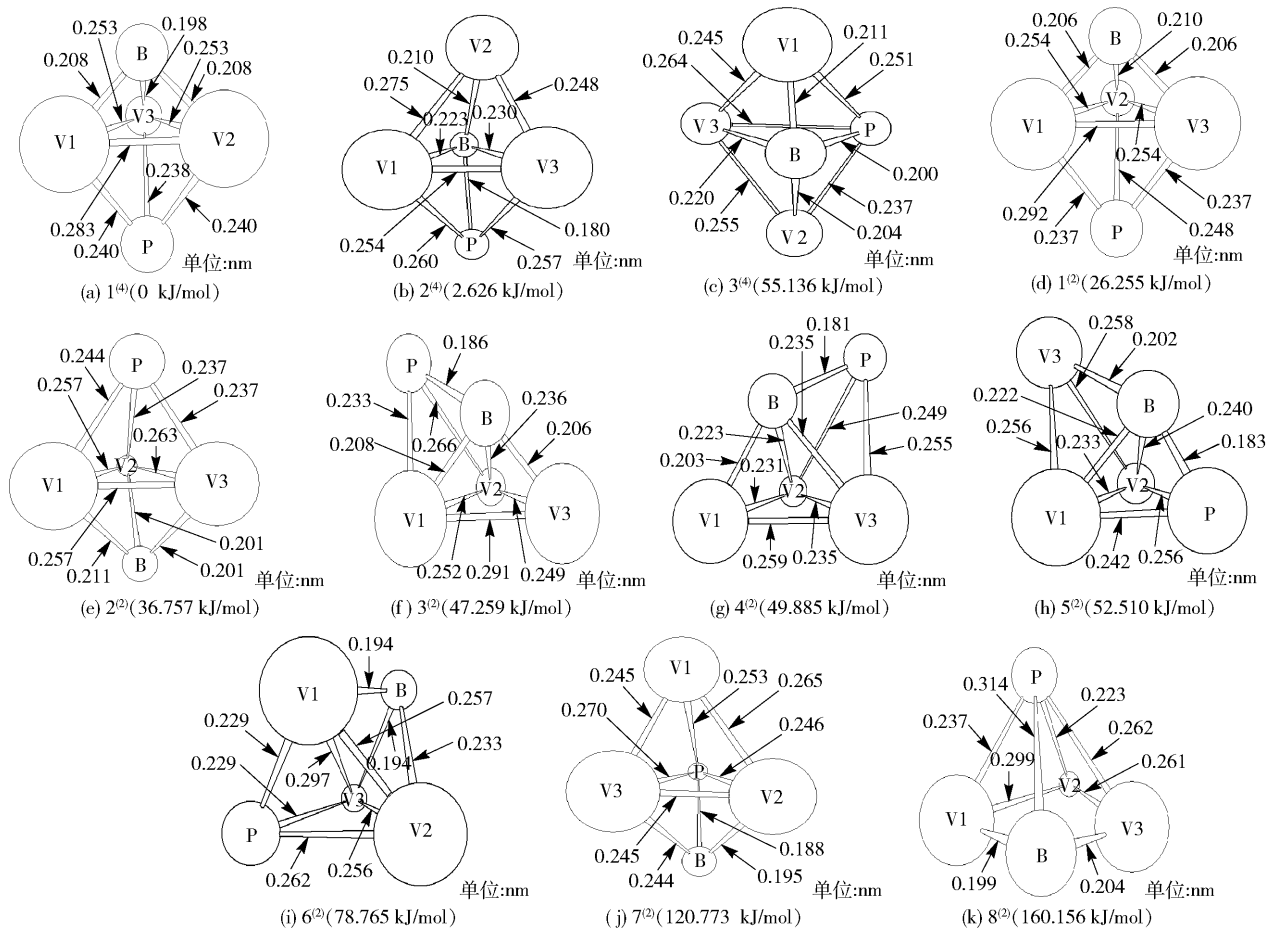


图 1 团簇 V_3BP 优化构型图

Fig. 1 The optimized configurations of the V_3BP cluster

优化后的稳定构型主要以三角双锥 (构型 $1^{(4)}$ 、 $2^{(4)}$ 、 $3^{(4)}$ 、 $1^{(2)}$ 、 $2^{(2)}$ 、 $7^{(2)}$) 和戴帽三角锥 (构型 $3^{(2)}$ 、 $4^{(2)}$ 、 $5^{(2)}$ 、 $6^{(2)}$) 为主, 仅有 1 个四棱锥 (构型 $8^{(2)}$)。三角双锥构型 $1^{(4)}$ 、 $1^{(2)}$ 、 $2^{(2)}$ 均以 V1-V2-V3 为基准面, 以 B 和 P 为锥顶和锥底原子; 构型 $2^{(4)}$ 以 V1-V3-B 为基准面, V2 和 P 为锥顶和锥底原子; 构型 $3^{(4)}$ 以 V3-B-P 为基准面, V1 和 V2 为锥顶和锥底原子; 构型 $7^{(2)}$ 以 V2-V3-P 为基准面, V1 和 B 为锥顶和锥底原子。戴帽三角锥构型 $3^{(2)}$ 、 $4^{(2)}$ 均以 B 为锥顶, P 为帽顶, V1-V2-V3 为基准面; 构型 $5^{(2)}$ 以 B 为锥顶, V3 为帽顶, V1-V2-P 为基准面; 构型 $6^{(2)}$ 以 V1 为锥顶, B 为帽顶, P-V2-V3 为基准面。而四棱锥构型 $8^{(2)}$ 以 P 为锥顶, V1-V2-V3-B 为底面。

2.2 各优化构型电子自旋密度分布

2.2.1 各优化构型原子的电子自旋密度

电子自旋密度分布作为影响构型稳定性的因素之一^[20], 其真实分布的客观合理程度对构型的稳定性分析具有重要的意义。表 1 列出了团簇 V_3BP 各

表 1 团簇 V₃BP 各构型原子的电子自旋密度值
Table 1 Spin density of atoms in each configuration of the V₃BP cluster

构型	电子自旋密度				
	B	P	V1	V2	V3
1 ⁽⁴⁾	-0.186	-0.302	2.978	2.980	-2.470
2 ⁽⁴⁾	-0.211	0.127	3.267	3.109	-3.291
3 ⁽⁴⁾	-0.223	-0.061	3.347	2.790	-2.852
1 ⁽²⁾	-0.717	-0.397	2.594	-3.074	2.594
2 ⁽²⁾	-0.380	-0.247	-2.977	2.301	2.303
3 ⁽²⁾	-0.382	-0.022	1.942	-3.500	2.962
4 ⁽²⁾	0.292	-0.152	-2.964	0.757	3.066
5 ⁽²⁾	-0.288	0.097	1.294	-3.160	3.058
6 ⁽²⁾	0.610	0.252	-1.650	3.433	-1.645
7 ⁽²⁾	-0.364	-0.107	3.396	1.172	-3.098
8 ⁽²⁾	-0.396	-0.410	2.574	2.647	-3.416

优化构型原子的电子自旋密度值,正值代表 α 成单

表 2 团簇 V₃BP 各构型原子间的电子自旋密度值
Table 2 Spin density between atom pairs in the V₃BP cluster

构型	原子间电子自旋密度									
	P-B	P-V1	P-V2	P-V3	B-V1	B-V2	B-V3	V1-V2	V1-V3	V2-V3
1 ⁽⁴⁾	0.012	-0.004	-0.004	0.016	0.023	0.023	-0.048	0.015	0.025	0.025
2 ⁽⁴⁾	-0.013	-0.010	-0.000 1	0.022	0.048	0.029	-0.021	0.041	-0.045	-0.059
3 ⁽⁴⁾	0.019	-0.003	-0.002	0.009	0.058	0.017	-0.043	-0.036	0.084	0.030
1 ⁽²⁾	0.016	0.007	0.009	0.007	-0.010	-0.051	-0.010	0.002	-0.009	0.002
2 ⁽²⁾	0.010	0.023	-0.011	-0.011	-0.001	-0.002	-0.002	-0.007	-0.007	0.062
3 ⁽²⁾	0.038	-0.010	0.011	-0.002	0.017	0.046	-0.013	-0.115	0.030	0.022
4 ⁽²⁾	0.005	0.008	-0.006	-0.026	-0.006	-0.017	0.010	-0.136	-0.067	0.168
5 ⁽²⁾	0.006	-0.016	0.024	0.003	0.014	-0.007	0.003	-0.108	0.092	-0.005
6 ⁽²⁾	-0.017	-0.009	-0.014	-0.009	0.011	0.018	0.011	0.023	0.006	0.024
7 ⁽²⁾	0.030	0.002	-0.010	0.003	-0.011	0.019	-0.036	0.041	0.011	-0.043
8 ⁽²⁾	0.009	-0.008	0.036	0.039	0.051	-0.006	-0.107	-0.009	-0.028	-0.036

由表 1 数据和上述分析可知最稳定构型 1⁽⁴⁾ 的外围电子分布均匀,对称性好。现通过表 2 各原子间的电子自旋密度值来分析其内部原子间的 α 电子和 β 电子重叠情况,以及由此引起的各原子间的成键强弱和均匀程度。从表 2 数据可以分析得出:最稳定构型 1⁽⁴⁾ 中 B 与 V3,P 与 V1、V2 原子间的电子自旋密度均为负值 (B-V3: -0.048; P-V1: -0.004;P-V2: -0.004),说明 B 与 V3,P 与 V1、

电子出现的净概率密度,负值可视为 β 成单电子出现的净概率密度。通过表 1 数据可以看出,各优化构型(除 4⁽²⁾、6⁽²⁾ 外)中 B 原子的电子自旋密度均为负值,所有构型(除 2⁽⁴⁾、5⁽²⁾、6⁽²⁾ 外)中 P 原子的电子自旋密度也均为负值,说明在各优化构型中 B、P 原子上电荷分布基本为 β 电子。整体而言每个构型中均有 1 个 V 原子的电子自旋密度为负值,电荷分布为 β 电子(构型 6⁽²⁾ 有两个 V 原子电子自旋密度为负值且数值相近,分别为: V1, -1.650; V3, -1.645)。构型 1⁽⁴⁾ 的 V1 和 V2 原子的电子自旋密度值基本相同,并根据图 1 可知 B-V1 和 B-V2、P-V1 和 P-V2、V3-V1 和 V3-V2 键长均相同,电荷分布均为 β 电子的 B、V3、P 在同一平面上,由此可知构型 1⁽⁴⁾ 外围电子自旋密度分布均匀,对称性好,能量最低,稳定性最好。

2.2.2 各优化构型原子间的电子自旋密度

为了更好地研究 α 电子、β 电子以及 α 电子和 β 电子重叠部分对团簇 V₃BP 优化构型稳定性的影响,表 2 列出了各优化构型原子间的电子自旋密度值。

V2 原子间成键时 β 电子过剩;P-B、P-V3、B-V1、B-V2 以及 V-V 原子间的自旋密度均为正值,说明它们成键时 α 电子过剩; P-V1 与 P-V2 原子间的电子自旋密度值相同(均为 -0.004),B-V1 与 B-V2 原子间的电子自旋密度值相同(均为 0.023),V1-V3 与 V2-V3 原子间的电子自旋密度值也相同(均为 0.025),说明 P 与 V1、V2,B 与 V1、V2,V3 与 V1、V2 原子间成键强度相同。整体而言,

构型 $1^{(4)}$ 中 B-V1 和 B-V2、P-V1 和 P-V2、V1-V3 和 V2-V3 键长均相同(图 1),再结合图 2 中构型 $1^{(4)}$ 的自旋密度分布图可知最稳定构型 $1^{(4)}$ 内部原子间 α 电子和 β 电子重叠部分分布均匀,同一类型键原子间成键强弱均匀,对称性好。综上所述,最稳定构型 $1^{(4)}$ 的外围电子自旋密度分布均匀,对称性好;内部原子间成键强弱均匀,对称性好。

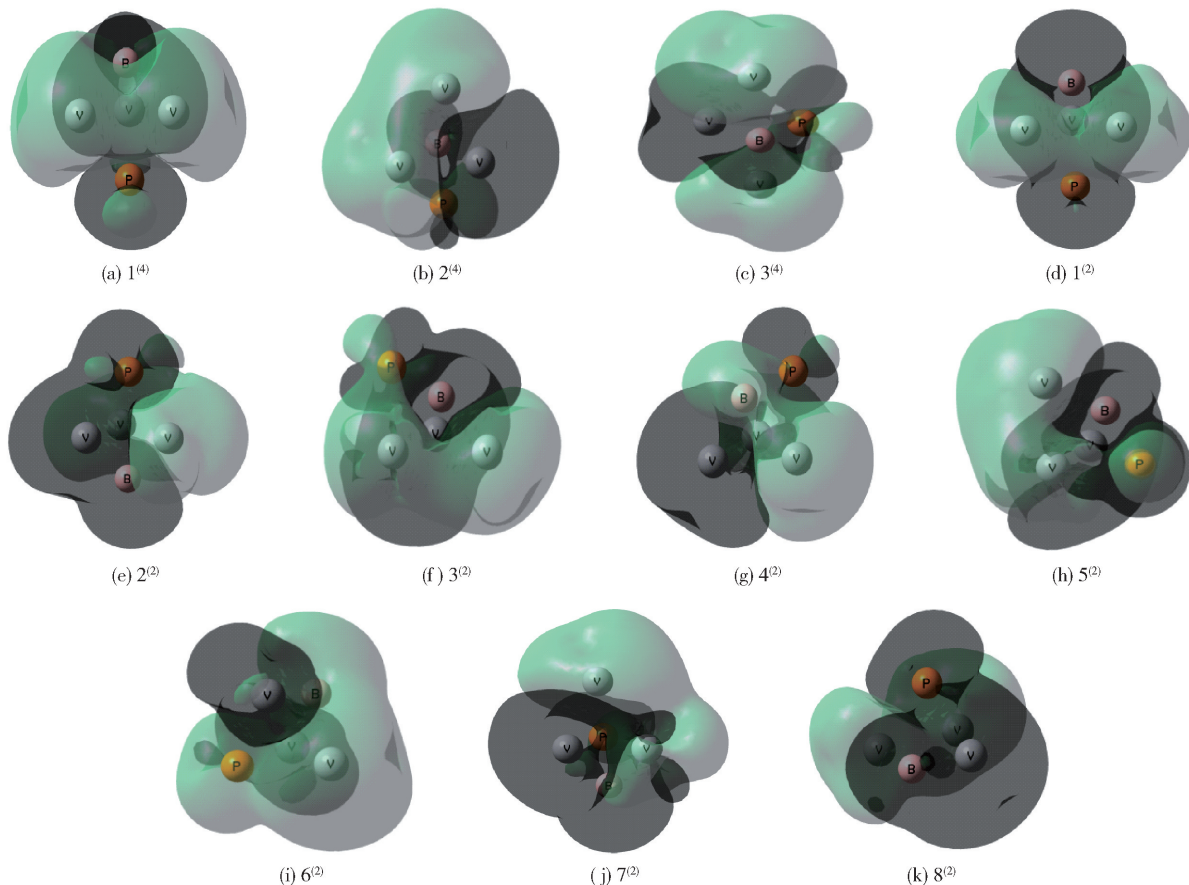
对于最不稳定构型 $8^{(2)}$,结合表 1 数据和图 2 可知其外围 α 电子和 β 电子交替分布且分布不均匀,对称性差,极不规整。从内部成键性质而言,P 与 V 原子间的电子自旋密度值各不相同(P-V1: -0.008;P-V2: 0.036;P-V3: 0.039),说明 P 与 V 原子间成键强度相差较大;B 与 V、V 与 V 原子间电子自旋密度值也各不相同((B-V1: 0.051;B-V2: -0.006;B-V3: -0.107),(V1-V2: -0.009;V1-V3: -0.028;V2-V3: -0.036)),说明 B 与 V 以及 V 自身原子间成键强度均不相同,同一类型键原子间成键不均匀。综上所述,最不稳定构型 $8^{(2)}$

外围 α 电子和 β 电子交替分布且分布不均匀,对称性极差;内部原子间成键强度各不相同,同一类型键原子间成键也不均匀。

2.2.3 各构型稳定性规律分析

为能更直观地分析各优化构型电子自旋密度分布对稳定性的影响,图 2 示出了与图 1 各优化构型相对应的电子自旋密度分布图。为能更好地找出各构型的稳定性规律,将图 2 中各优化构型的电子自旋密度分布图进行分类讨论。

(1) 第一类,最稳定构型 $1^{(4)}$ 和次稳定构型 $2^{(4)}$ 。通过图 2 中 $1^{(4)}$ 和 $2^{(4)}$ 电子自旋密度分布图可知,构型 $1^{(4)}$ 的对称性比构型 $2^{(4)}$ 好。由表 2 数据和 2.2.2 节对构型 $1^{(4)}$ 的分析可知,在构型 $1^{(4)}$ 中 P 与 V1、V2, B 与 V1、V2、V3 与 V1、V2 原子间同一类型键成键强度相同。结合图 1 构型 $1^{(4)}$ 中 B-V1 和 B-V2、P-V1 和 P-V2、V3-V1 和 V3-V2 键长均相同,再结合图 2 构型 $1^{(4)}$ 的自旋密度分布图可知,最稳定构型 $1^{(4)}$ 内部原子间 α 电子和 β 电子重叠部分分布均



灰色代表 α 电子,深灰色代表 β 电子。

图 2 团簇 V_3BP 各优化构型的电子自旋密度分布图

Fig. 2 Spin density distribution map of each configuration in the V_3BP cluster

匀,原子间成键强弱均匀,对称性好。而在构型 $2^{(4)}$ 中 P 与 V 原子间的电子自旋密度值各不相同 ($P-V1: -0.010$; $P-V2: -0.0001$; $P-V3: 0.022$), B 与 V、V 与 V 原子间电子自旋密度值也各不相同 ($(B-V1: 0.048$; $B-V2: 0.029$; $B-V3: -0.021)$, $(V1-V2: 0.041$; $V1-V3: -0.045$; $V2-V3: -0.059)$),说明 P 与 V、B 与 V 以及 V 自身原子间成键强度均不相同,同一类型键原子间成键不均匀。所以与构型 $2^{(4)}$ 相比,构型 $1^{(4)}$ 电子自旋密度分布具有高度对称性,内部原子间 α 电子和 β 电子重叠部分分布均匀,原子间成键强弱均匀,对称性好,从而使构型整体的能量降低。因此,构型 $1^{(4)}$ 的稳定性好于构型 $2^{(4)}$ 。

(2)第二类,二重态较稳定的两种构型,构型 $1^{(2)}$ 和 $2^{(2)}$ 。由图 1 可知构型 $1^{(2)}$ 和 $2^{(2)}$ 的各键键长情况,再结合表 1 可以看出电子自旋密度为负值的原子与电子自旋密度为正值原子间成键键长分别相等,所以此两种电子自旋密度为负值的构型的原子可以看作在同一平面上(构型 $1^{(2)}$ 中 $B-V2-P$ 可看作在同一平面上,构型 $2^{(2)}$ 中 $B-V1-P$ 可看作在同一平面上),又由表 2 数据可知在构型 $1^{(2)}$ 中 P 与 $V1$ 、 $V3$,B 与 $V1$ 、 $V3$, $V2$ 与 $V1$ 、 $V3$ 原子间的电子自旋密度值分别相等 ($P-V1$ 与 $P-V3: 0.007$; $B-V1$ 与 $B-V3: -0.010$; $V2-V1$ 与 $V2-V3: 0.002$),在构型 $2^{(2)}$ 中 P 与 $V2$ 、 $V3$,B 与 $V2$ 、 $V3$, $V1$ 与 $V2$ 、 $V3$ 原子间的电子自旋密度值分别相等 ($P-V2$ 与 $P-V3: -0.011$; $B-V2$ 与 $B-V3: -0.002$; $V1-V2$ 与 $V1-V3: -0.007$),所以构型 $1^{(2)}$ 和 $2^{(2)}$ 内部电子自旋密度分布均匀,原子间成键均匀程度相差不大。但观察图 2 可知,构型 $1^{(2)}$ 外围电子自旋密度分布对称性比构型 $2^{(2)}$ 好,再根据表 1 数据可知,在构型 $1^{(2)}$ 中外围电子分布为 α 电子的 $V1$ 和 $V3$ 原子的电子自旋密度相等,其值均为 2.594;而在构型 $2^{(2)}$ 中外围电子分布为 α 电子的 $V2$ 和 $V3$ 原子的电子自旋密度值不相等, $V2$ 为 2.301, $V3$ 为 2.303,所以由此也可得构型 $1^{(2)}$ 的外围电子自旋密度分布对称性比构型 $2^{(2)}$ 好。综上,相较于构型 $2^{(2)}$ 而言,构型 $1^{(2)}$ 的外围电子自旋密度分布对称性好,内部电子自旋密度均匀,原子间成键强弱均匀,所以构型 $1^{(2)}$ 的稳定性比构型 $2^{(2)}$ 好。

(3)第三类,电子自旋密度分布不明显的构型,构型 $3^{(4)}$ 、 $3^{(2)}$ 、 $4^{(2)}$ 、 $5^{(2)}$ 、 $6^{(2)}$ 、 $7^{(2)}$ 和 $8^{(2)}$ 。从图 2 各构型电子自旋密度分布图可以大致看出构型 $3^{(2)}$ 、

$4^{(2)}$ 、 $5^{(2)}$ 、 $3^{(4)}$ 、 $6^{(2)}$ 、 $7^{(2)}$ 和 $8^{(2)}$ 的对称性在依次减小,根据图 1 各构型的能量可知这几种构型稳定性依次降低。但是根据表 1 构型各原子的电子自旋密度值和表 2 构型各原子间的电子自旋密度值并不能得出上述构型稳定性的大小顺序,原因在于电子自旋密度分布只是影响构型稳定性的因素之一,当构型原子的电子自旋密度值、原子间的电子自旋密度值分布较明显时,用电子自旋密度分布来讨论构型稳定性是可行的;但是对于电子自旋密度分布不明显的构型就不能仅用电子自旋密度分布来讨论,必要时应考虑其他因素对上述构型稳定性的影响。

2.3 各优化构型 α 、 β 电子配比

为能进一步了解团簇 V_3BP 各优化构型的电子自旋密度分布以及各构型中 α 、 β 电子所占比例(其个数占总个数的分数,下同),表 3 列出了团簇 V_3BP 各优化构型中各原子的 α 电子和 β 电子配比和各原子间成键后净电子配比,图 3 为团簇 V_3BP 各构型中原子间成键后净电子的比例。

表 3 团簇 V_3BP 各优化构型的 α 、 β 电子数量比
Table 3 The number ratios of alpha and beta electrons in the optimized configurations of the V_3BP cluster

构型	各原子电子配比/%		各原子间成键后净电子配比/%	
	α 电子	β 电子	α 电子	β 电子
$1^{(4)}$	66.82	33.18	71.28	28.72
$2^{(4)}$	65.00	35.00	48.59	51.41
$3^{(4)}$	66.18	33.82	72.09	27.91
$1^{(2)}$	55.33	44.67	34.96	65.04
$2^{(2)}$	56.09	43.91	69.85	30.15
$3^{(2)}$	55.68	44.32	54.13	45.87
$4^{(2)}$	56.91	43.09	42.54	57.46
$5^{(2)}$	56.34	43.66	51.08	48.92
$6^{(2)}$	56.59	43.41	65.49	34.51
$7^{(2)}$	56.14	43.86	51.46	48.54
$8^{(2)}$	55.29	44.71	41.03	58.97

由表 3 各构型原子的 α 电子和 β 电子配比数据可知,四重态构型 $1^{(4)}$ 、 $2^{(4)}$ 、 $3^{(4)}$ 的 α 电子所占比例均在 65% 以上, β 电子所占比例均在 35% 以下(构型 $2^{(4)}$ 的 α 电子所占比例为 65%, β 电子所占比例为 35%);而二重态构型 $1^{(2)} \sim 8^{(2)}$ 的 α 电子所占比例均处于 55% 以上, β 电子所占比例均在 45% 以下。这说明了团簇 V_3BP 各优化构型的外围电子分布由 α 电子和 β 电子共同组成,自旋

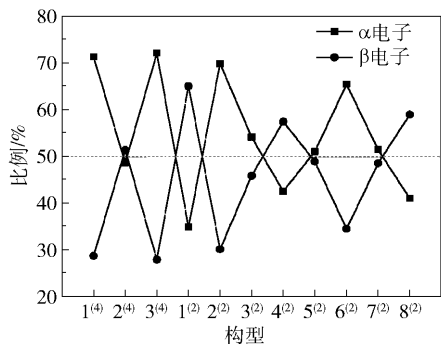


图3 团簇 V_3BP 各构型中原子间成键后净电子的比例

Fig.3 The ratios of net electrons in the atoms of configurations in V_3BP clusters after bonding

向上的 α 电子所占比例比自旋向下的 β 电子大, 且四重态构型 α 电子所占比例比二重态的更高。此结论也可结合各优化构型的电子自旋密度分布图(图2)来印证。

由表3数据结合图3团簇 V_3BP 各构型中原子间成键后净电子的比例可分析得出, 各构型原子间成键后净电子中 α 电子和 β 电子所占比例数值以50%为对称线近似呈对称分布。从图3中可知, 除构型 $2^{(4)}$ 、 $1^{(2)}$ 、 $4^{(2)}$ 、 $8^{(2)}$ 外, 其余构型均是 α 电子所占比例比 β 电子所占比例大, 说明这些构型内部原子间成键后均是 α 电子过剩, 其中尤以构型 $1^{(4)}$ 、 $3^{(4)}$ 、 $2^{(2)}$ 最具代表性, 它们的 α 电子所占比例(分别为71.28%、72.09%、69.85%)均在69%以上。而构型 $2^{(4)}$ 、 $1^{(2)}$ 、 $4^{(2)}$ 、 $8^{(2)}$ 内部原子间成键后均是 β 电子过剩, 以构型 $1^{(2)}$ 最具代表, 其 β 电子所占比例(65.04%)达到了65%以上。

3 结论

团簇的稳定性不仅与构型外围电子自旋密度分布的均匀性、对称性密切相关, 而且还与构型原子间电子自旋密度分布的均匀性、对称性和原子间电子自旋密度的重叠程度以及由此引出的原子间成键强弱和均匀程度均密切相关。构型电子自旋密度分布越均匀, 对称性越好, 原子间成键强度越大, 成键越均匀, 构型的稳定性就越好。团簇 V_3BP 最稳定构型为三角双锥 $1^{(4)}$, 最不稳定构型为四棱锥 $8^{(2)}$ 。团簇 V_3BP 各优化构型的外围电子分布由 α 电子和 β 电子共同组成, 其中 α 电子相对于 β 电子所占比例较大。构型 $2^{(4)}$ 、 $1^{(2)}$ 、 $4^{(2)}$ 、 $8^{(2)}$ 内部原子间成键后均是 β 电子过剩, 而构型 $1^{(4)}$ 、 $3^{(4)}$ 、 $2^{(2)}$ 、 $3^{(2)}$ 、 $5^{(2)}$ 、 $6^{(2)}$ 、 $7^{(2)}$ 内部原子间成键后均是 α 电子过剩。

参考文献:

- [1] LI S W, TUEL A, LAPRUNE D, et al. Transition-metal nanoparticles in hollow zeolite single crystals as bifunctional and size-selective hydrogenation catalysts [J]. Chemistry of Materials, 2014, 27(1): 276-282.
- [2] GHOSH D, PERIYASAMY G, PANDEY B, et al. Computational studies on magnetism and the optical properties of transition metal embedded graphitic carbon nitride sheets[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(37): 7943-7951.
- [3] CHOY W C H, CHAN W K, YUAN Y P. Recent advances in transition metal complexes and light-management engineering in organic optoelectronic devices [J]. Advanced Materials, 2014, 26(31): 5368-5399.
- [4] PING J F, FAN Z X, SINDORO M, et al. Recent advances in sensing applications of two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheets and their composites [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(19): 1605817.
- [5] GUO C, ZHOU J S, CHEN J M, et al. High temperature wear resistance of laser cladding NiCrBSi and NiCrBSi/WC-Ni composite coatings [J]. Wear, 2011, 270(7): 492-498.
- [6] SRINIVASAN K N, MEENAKSHI R, SANTHI A, et al. Studies on development of electroless Ni-B bath for corrosion resistance and wear resistance applications [J]. Surface Engineering, 2010, 26(3): 153-158.
- [7] MOHAMMADI R, TURNER C L, XIE M, et al. Enhancing the hardness of superhard transition metal borides: molybdenum-doped tungsten tetraboride [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(2): 632-637.
- [8] CHUNG H Y, WEINBERGER M B, LEVINE J B, et al. Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure [J]. Science, 2007, 316(5823): 436-439.
- [9] LI F, ZHAO J J, CHEN Z F. Hydrogen storage behavior of one-dimensional TiB_x chains [J]. Nanotechnology, 2010, 21(13): 134006.
- [10] MEDVEDOVSKI E, JIANG J R, ROBERTSON M. Iron boride-based thermal diffusion coatings for tribo-corrosion oil production applications [J]. Ceramics International, 2016, 42(2): 3190-3211.
- [11] PAN W Y, BAO Q W, MAO Y J, et al. Low-temperature synthesis of nanosized metal borides through reaction of lithium borohydride with metal hydroxides or oxides [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 651: 666-672.
- [12] PRYTULIAK A, MARUYAMA S, MORI T. Anomalous

- effect of vanadium boride seeding on thermoelectric properties of $YB_{22}C_2N$ [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(5): 1972–1977.
- [13] GONCHAROV A A, PETUKHOV V V, TERPII D N, et al. Nanostructured films of vanadium borides [J]. *Inorganic Materials*, 2005, 41(7): 696–699.
- [14] LAMBERT T N, DAVIS D J, LIMMER S J, et al. New multi-electron high capacity anodes based on nanoparticle vanadium phosphides [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(34): 9597–9599.
- [15] LICHT S, GHOSH S, WANG B H, et al. Nanoparticle facilitated charge transfer and voltage of a high capacity VB_2 anode [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, 14(6): A83–A85.
- [16] 徐诗浩, 方志刚, 韩建铭, 等. 团簇 V_3B_2 成键及磁学性质研究 [J]. *广西师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 35(3): 89–96.
XU S H, FANG Z G, HAN J M, et al. Bonding and magnetic properties of cluster V_3B_2 [J]. *Journal of Guangxi Normal University (Natural Science)*, 2017, 35(3): 89–96. (in Chinese)
- [17] 徐诗浩, 方志刚, 张成刚, 等. 团簇 V_3B_2 的结构与成键的 DFT 研究 [J]. *辽宁科技大学学报*, 2016, 39(3): 198–202, 208.
XU S H, FANG Z G, ZHANG C G, et al. Study on the structure and bonding of cluster V_3B_2 based on DFT [J]. *Journal of University of Science and Technology Liaoning*, 2016, 39(3): 198–202, 208. (in Chinese)
- [18] TERLAN B, LEVIN A A, BÖRNERT F, et al. Effect of surface properties on the microstructure, thermal, and colloidal stability of VB_2 nanoparticles [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(14): 5106–5115.
- [19] BROWN P J, COX J L. Charge and spin density distributions in the ferromagnetic alloy Fe_3B [J]. *Philosophical Magazine*, 1971, 23(183): 705–725.
- [20] 韩建铭, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇 Sc_3B_2 的稳定性研究 [J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 45(2): 56–62.
HAN J M, FANG Z G, ZHAO Z N, et al. Study on the stability of Sc_3B_2 cluster [J]. *Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science)*, 2017, 45(2): 56–62. (in Chinese)
- [21] ORIO M, PANTAZIS D A, NEESE F. Density functional theory [J]. *Photosynthesis Research*, 2009, 102(2/3): 443–453.
- [22] HAY P J, WADT W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(1): 299–310.
- [23] FANG Z G, HU H Z, GUO J X. Quantum chemical study on geometry and property of cluster Ni_4P [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2006, 25(1): 7–16.

Electron spin density in the V_3BP cluster

CUI YuanDong FANG ZhiGang* ZHAO ZhenNing LIU Qi HAN JianMing

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: Based on density functional theory, the stability of 11 optimized configurations of V_3BP under the B3LYP/Lan12dz pseudopotential basis level has been investigated by analyzing their electron spin density distributions. The result shows that for V_3BP clusters, the most stable configuration is $1^{(4)}$. Its peripheral electron spin density distribution is even and it is symmetrical, with the bonds between the inner atoms being uniform and also symmetrical. The most unstable configuration is $8^{(2)}$. Its peripheral alpha and beta electrons are distributed alternately and unevenly distributed, whilst the symmetry is very poor and extremely irregular. The bonding strength between the inner atoms is different, and the bonding strength between the atoms of the same type is inhomogeneous. The peripheral electronic distribution of the optimized configurations of the cluster V_3BP consists of alpha electrons and beta electrons, with alpha electrons comprising a large proportion. The internal atomic bonds of the configurations which contain $2^{(4)}$ 、 $1^{(2)}$ 、 $4^{(2)}$ 、 $8^{(2)}$ all have an excess of beta electrons, whereas in the remaining configurations, the internal bonds all have an excess of alpha electrons.

Key words: V_3BP cluster; stability; density functional theory; spin density distribution

(责任编辑: 吴万玲)