

NiB₂₀⁻ 团簇的结构、电子和光谱特性研究

李成刚^{1,2}, 张洁^{1*}, 申梓刚¹, 崔颖琦¹, 任保增², 袁玉全³, 胡燕飞³

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 四川轻化工大学物理与电子工程学院, 四川 自贡 643000

摘要 基于卡里普索结构预测方法和密度泛函理论,研究了 Ni 原子掺杂 B₂₀⁻ 团簇的结构、电子和光谱特性。首先在 PBE0/6-311+G(d) 标准下优化得到了 B₂₀⁻ 和 NiB₂₀⁻ 团簇的基态结构, B₂₀⁻ 的基态结构同实验结果符合得很好, NiB₂₀⁻ 的基态为一个 Ni 原子被两个 B₁₀ 环包裹在中间的管状结构;然后基于该基态结构分析了团簇的自然布局分布和自然电子组态、分子轨道等电子特性。结果表明,电荷从 Ni 原子向 B 原子转移, Ni 和 B 原子之间存在强烈的 spd 轨道杂化。最后利用 Multiwfn 程序拟合出了团簇的光电子能谱、红外和拉曼光谱,并分析了主要特征峰的归属,希望为 Ni 原子掺杂硼纳米材料的制备和表征提供重要参考。

关键词 材料; 卡里普索; 密度泛函理论; 电子特性; 光谱特性

中图分类号 O469

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.2016001

Investigation of Structure, Electronic and Spectral Properties of NiB₂₀⁻ Cluster

Li Chenggang^{1,2}, Zhang Jie^{1*}, Shen Zigang¹,

Cui Yingqi¹, Ren Baozeng², Yuan Yuquan³, Hu Yanfei³

¹ College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou, Henan 450044, China;

² School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450001, China;

³ School of Physics and Electronic Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong, Sichuan 643000, China

Abstract In this study, we employed the CALYPSO structure searching method and density functional theory to systematically investigate the structural, electronic and spectral properties of a Ni-doped B₂₀⁻ cluster. The lowest energy structures of B₂₀⁻ and NiB₂₀⁻ were obtained with the PBE0/6-311+G(d) level. The obtained structure of B₂₀⁻ is consistent with previous experimental and theoretical research reports. The NiB₂₀⁻ cluster is composed of a nickel atom sandwiched by two B₁₀ monocyclic rings. Furthermore, the natural population analysis, the natural electron configuration and molecular orbitals were studied based on the lowest energy structures. The results show that charges are transferred from Ni to B atoms and strong spd hybridization occurs in the Ni and B atoms. Finally, we simulated the photoelectron spectroscopy, IR, and Raman spectra, and assigned the main vibrational peaks for further experimental investigation. This research presents a powerful reference for future experimental synthesis and characterization of nickel-doped boron-based nanomaterials.

Key words materials; CALYPSO; density functional theory; electronic properties; spectral properties

OCIS codes 160.6990; 160.4760; 020.1335

1 引 言

介于原子、分子和宏观体系之间的团簇因结构、性质的多样性和奇异性而成为广大科研工作者重点

关注的对象^[1-5]。硼元素小的原子半径、大的配位数和高的电离能等特性,决定了硼团簇具有特殊的结构、电子特性和新颖的化学成键。在过去几十年中,系统的谱学实验和高精度理论计算被广泛应用到硼

收稿日期: 2020-06-05; 修回日期: 2020-06-21; 录用日期: 2020-06-28

基金项目: 国家自然科学基金(11904328)、河南省高等学校青年骨干教师培养计划(2018GGJS163)、河南省科技攻关项目(182102210564)、郑州师范学院 2018 年度校级教学改革研究项目(2018-ZSJGZD-007)

* E-mail: zznu_lcg@163.com

2016001-1

纳米团簇的研究中。目前,平面和类平面硼团簇,以及管状、碗状、笼状结构的硼球烯和硼纳米管的理论和实验研究取得了重大进展^[6-9]。美国布朗大学的王来生教授和山西大学的李思殿教授课题组结合光电子能谱(PES)与第一性原理计算,研究了中小尺寸硼及其掺杂团簇的几何结构、电子特性和化学成键等^[8-12]。他们的工作对今后硼及其掺杂团簇的研究具有重要的指导意义。

实验和理论研究都表明,在硼团簇中掺杂过渡金属可以有效调控硼团簇的几何结构和电子性质。研究人员已发现了许多具有新颖特性的硼基纳米材料^[13-22],例如:Li等^[13-16]发现了最高配位数(CN)可达10的平面内嵌金属硼轮状结构 CoB_8^- 、 RuB_9^- 和 TaB_{10}^- ,以及苯的类似物 CoB_{12}^- 和 RhB_{12}^- (CoB_{12}^- 和 RhB_{12}^- 具有金属原子配位在碗状 B_{12} 片段上方的半三明治夹心结构);Wang课题组^[17-19]经过实验和理论研究后发现 CoB_{16}^- 、 MnB_{16}^- 和 RhB_{18}^- 具有完美双环状结构,其中配位数分别为16、16和18的Co、Mn和Rh位居管子的正中央;Xu等^[20]预测出了 MB_{2n} ($M=\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}$; $n=6, 7, 8$)团簇具有金属原子位居中心的双环管状结构;Li等^[21]基于光电子实验和量子化学计算发现了平面硼球烯 CoB_{18}^- ,其中Co原子位居平面硼团簇的中心,并与周围硼原子构成稳定的 C_{2v} 结构,该结构具有芳香性。本研究团队在前期工作中对过渡金属掺杂 MB_{16}^- ($M=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)团簇的结构和电子特性进行了详细分析,得到了一些具有高对称性(C_{2v} 、 C_{4v} 、 C_{4v} 、 D_{8d} 、 D_{8d})的稳定结构^[22]。 B_{20}^- 具有 C_1 点群对称性的类平面结构^[6],当掺杂金属原子后, B_{20}^- 基态结构会发生明显改变。Lu等^[23]研究了 $\text{B}_{20}\text{Si}^{-/0/+}$ 团簇的结构和性质,发现 B_{20}Si^- 是一个Si原子处于最外围的二维多边形结构;2017年,Li等^[24]通过光电子谱和广泛的全局结构搜索及高精度理论计算发现了具有高配位数(20)的第一个管状分子马达 $\text{Cs B}_2\text{-TaB}_{18}^-$,它由上方的 B_2 单元和基座 $[\text{TaB}_{18}]$ 管子组成。分子动力学研究表明,在一定温度下, B_2 单元在基座 $[\text{TaB}_{18}]$ 上方可以沿着分子轴自由转动,而且每旋转一步, B_2 单元和基座相对旋转 40° 。本研究团队调研后发现,目前人们对过渡金属掺杂 B_{20}^- 团簇的研究甚少,由此产生了一系列问题,比如,其他过渡金属原子掺杂的 B_{20}^- 团簇是否也像Ta原子掺杂一样,基态结构呈现为管状分子马达构型?掺杂后的电子和成键特性

如何改变?

作为过渡金属原子之一的镍由于独特的电子结构及 d 电子层的离域性而被广泛应用于掺杂硼团簇的研究中^[25-26]。Zhao等^[25]通过研究发现了 NiB_{10} 、 NiB_{11}^- 、 NiB_{12} 和 NiB_{13}^+ 倾向构成半夹心结构,而且 NiB_{13}^+ 的最稳定异构体为完美的平面结构,此结构是迄今为止报道的最小的镍掺杂硼墨烯团簇。此外,Li等^[26]还研究了硼墨烯 Ni_nB_{40} ($n=1\sim 4$)团簇的结构和电子特性。到目前为止,关于Ni原子掺杂 B_{20}^- 团簇的几何结构、电子和光谱特性均未发现有公开报道。鉴于此,本研究团队利用目前国际上流行的卡里普索结构预测方法系统搜索了 B_{20}^- 团簇和 NiB_{20}^- 团簇的结构,基于基态结构研究了掺杂体系的电子特性,预测了体系的光电子谱、红外光谱和拉曼光谱,以期 NiB_{20}^- 团簇实验合成提供理论依据,为设计新型的过渡金属掺杂硼纳米材料提供理论参考。

2 计算方法

随着数值计算方法和计算机硬件的发展,理论模拟在预测和探索新颖团簇结构与性质方面展现出了独特的优势。近年来,吉林大学马琰铭教授课题组提出了基于粒子群优化算法的卡里普索结构预测方法^[27-28]。在给定压力和温度的条件下,该方法只根据材料的化学配比就可以预测材料的结构,且该方法的合理性已在理论和实验上得到了证实^[27-30]。此结构预测方法已被广大科研工作者广泛采用,并获得了极大成功。本文的预测过程在PBE0泛函和3-21G基组下进行,共预测出1000个结构,其中70%的结构来源于粒子群优化,剩下的30%皆随机产生。然后从1000个结构中抽取50个能量差超过0.3 eV的结构,在PBE0泛函和6-311+G(d)全电子基组下继续进行优化^[31-33],最后确定体系的基态和亚稳态结构。此外,本文还对结构进行了频率分析,以保证计算得到的每一个稳定构型都对势能量面上的一个局域最小点。本文中所有的计算都是在Gaussian 09程序下运行的^[34]。

3 结果讨论

3.1 B_{20}^- 及 NiB_{20}^- 团簇的结构

本文首先利用卡里普索结构预测方法对 B_{20}^- 和 NiB_{20}^- 团簇的结构进行预测,结果发现, B_{20}^- 基态为 C_1 点群对称的类平面结构,如图1所示,预测结果同实验及前期的理论研究结果完全一致^[6],这

充分说明了卡里普索结构预测方法的合理性。

对于 NiB_{20}^- , 其基态为一个 Ni 原子被两个 B_{10} 环包裹在中间的管状结构。它的 HOMO-LUMO 能隙为 1.52 eV, 比未掺杂 B_{20}^- 时的 HOMO-LUMO 能隙(1.57 eV)小, 说明掺杂没有提高其化学稳定性。此外, B_{20}^- 中 B—B 键的平均键长为 0.166 nm, 而 NiB_{20}^- 中 B—B 键的平均键长为

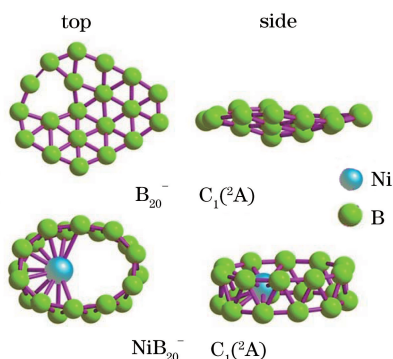


图 1 B_{20}^- 及 NiB_{20}^- 团簇的基态结构、对称性及电子组态
Fig. 1 The lowest energy structures of B_{20}^- and NiB_{20}^- clusters, along with the point group symmetry and electronic state

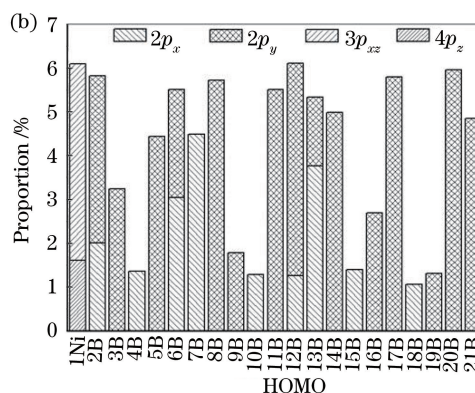
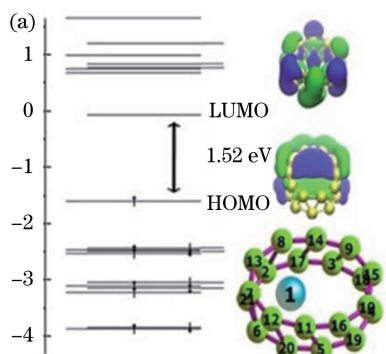


图 2 NiB_{20}^- 团簇的分子轨道能级以及 B 和 Ni 原子对 HOMO 轨道的贡献。

(a) 分子轨道能级; (b) B 和 Ni 原子对 HOMO 轨道的贡献

Fig. 2 Calculated molecular orbital energy level and contributions of B and Ni atoms to HOMO of NiB_{20}^- cluster.

(a) Molecular orbital energy level; (b) contributions of B and Ni atoms to HOMO

对于 NiB_{20}^- 的 HOMO 轨道, 管状硼团簇内部的 Ni 原子提供了 $4p_z$ 和 $3d_{xz}$ 的原子轨道贡献。对于所有的 B 原子, 3B、5B、8B、9B、14B、16B、17B、19B、20B 和 21B 原子中仅有 $2p_y$ 的原子轨道贡献, 而剩余的 B 原子中则包含了 $2p_x$ 和 $2p_y$ 的原子轨道贡献。总之, 由于对称性, 每个原子提供的原子轨道贡献不同, 而且 Ni 和 B 原子之间存在强烈的 spd 轨道杂化。

3.4 光电能谱、红外光谱和拉曼光谱

光电能谱技术是基于光电效应原理, 测量单

0.167 nm, V—B 键的平均键长为 0.218 nm, 配位数为 4。这说明, Ni 原子的掺杂对 B—B 键的平均键长影响不大。

3.2 自然布局分布和自然电子组态

自然布局分布(NPA)和自然电子组态(NEC)是研究团簇内部电荷分布特征的有利工具。计算后发现, Ni 原子拥有 0.826e 个正电荷, 暗示着电荷从 Ni 原子向 B 原子转移, 该特征与 Ni 原子(1.92 eV)比 B 原子(2.04 eV)的电负性小相符^[35]。自由 B 原子和 Ni 原子的电子排布分别为 $2s^2 2p^1$ 和 $3d^8 4s^2$, 当构成 NiB_{20}^- 后, B 的电子组态为 $2s^{0.35-0.36} 2p^{1.08-1.07}$, Ni 的电子组态为 $4s^{0.07} 3d^{4.6} 4p^{0.02}$ 。这说明 B-2s 失去电子, B-2p 得到电子, Ni-3d 失去电子。这就意味着, 电子从 B-2s 和 Ni-3d 向 B-2p 转移, Ni 和 B 原子之间存在强烈的 spd 轨道杂化。

3.3 分子轨道

为进一步理解掺杂体系中原子间的成键特性, 本文利用 Multiwfn 和 VMD 程序分析了团簇的分子轨道^[36], 具体结果见图 2。

色辐射从样品中打出的光电子动能, 从而获得其光电子强度、电子结合能等信息, 并通过以上信息研究原子、分子和凝聚相, 特别是固体表面电子结构的一种技术。对于原子或分子, 利用该技术可以得到其价电子与内层电子的结合能, 据此可进一步得到其分子轨道能级信息。

为了更好地对物质的相关性质进行理论预测, 本文在 PBE0/6-311 + G(d) 水平下利用 Multiwfn 软件拟合出了 NiB_{20}^- 团簇的光电子能谱(PES), 如图 3(b)所示, 希望为以后的实验表征提

供一定的理论依据。分析图 3(a)可以发现,拟合得到的 B_{20}^- 基态结构的光电子能谱与实验、理论结果完全一致^[37],这充分说明了本文所用预测方法的合理性。

红外(IR)光谱和拉曼光谱都属于分子振动光谱。团簇内部原子间相对振动产生的偶极矩和极化率的变化分别对应着红外光谱和拉曼光谱^[38]。本文在 PBE0 水平下模拟了 NiB_{20}^- 的红外光谱,以期后续实验提供理论依据。从图 3(c)中可以看出,在 $200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了很多红外谱峰,红外特征峰主要位于 $289, 328, 523, 559, 614, 651,$

$690, 700, 747, 860, 959, 1170, 1325\text{ cm}^{-1}$ 处,其中最 强峰位于 559 cm^{-1} 处,表现为靠近 1Ni 的 2B、8B、13B、21B、7B、6B、12B、20B、2B、11B 和 5B 原子的上下振动模式,且离得最近的 7B、6B、13B 和 21B 的振动幅度最大,而 Ni 原子几乎保持不动。从图 3(d)可以发现,在 $200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内,拉曼活性较高,主要的拉曼峰为 $18, 161, 378, 415, 512, 559, 590, 614, 762, 860, 959\text{ cm}^{-1}$, 其中最 强峰位于 512 cm^{-1} 处,表现为上方的 10 个 B 原子和下方的 10 个 B 原子以 Ni 原子为中心的典型的径向呼吸振动模式,该峰可以用来表征 NiB_{20}^- 的管状结构。

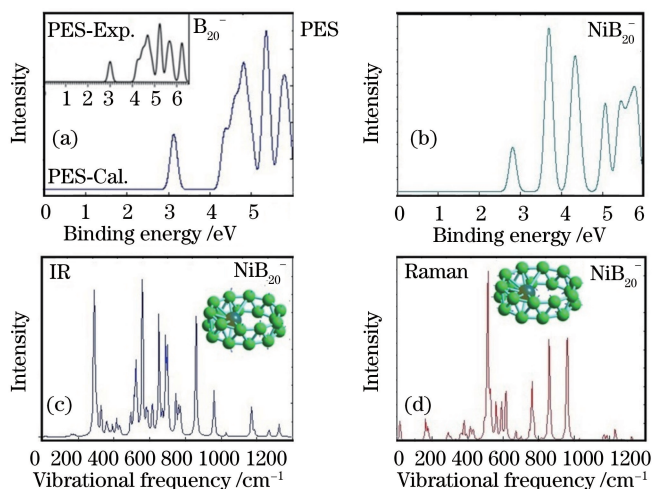


图 3 PBE0/6-311+G(d)水平下 B_{20}^- 光电子能谱的理论和实验对比以及 NiB_{20}^- 的光电子能谱、红外光谱和拉曼光谱。

(a) B_{20}^- 光电子能谱的理论和实验对比; (b) NiB_{20}^- 的光电子能谱; (c) NiB_{20}^- 的红外光谱; (d) NiB_{20}^- 的拉曼光谱

Fig. 3 Comparison of simulated and experimental photoelectron spectra of B_{20}^- cluster, and simulated photoelectron spectrum, infrared and Raman spectra of NiB_{20}^- cluster at PBE0/6-311+G(d). (a) Simulated and experimental photoelectron spectra of B_{20}^- cluster; (b) photoelectron spectrum of NiB_{20}^- cluster; (c) infrared spectrum of NiB_{20}^- cluster; (d) Raman spectra of NiB_{20}^- cluster

4 结 论

基于卡里普索结构预测方法和密度泛函理论,对 B_{20}^- 和 NiB_{20}^- 团簇的结构、电子和光谱特性进行系统研究,主要结论如下:

1) 确定了 B_{20}^- 和 NiB_{20}^- 团簇的基态结构。 B_{20}^- 团簇具有类平面结构,与实验、理论研究结果一致。 NiB_{20}^- 基态具有一个 Ni 原子被两个 B_{10} 环包裹在中间的管状结构。对 B_{20}^- 掺杂 Ni 前后的 HOMO-LUMO 能隙和键长进行对比后发现,掺杂后团簇的稳定性没有提高,掺杂对 B—B 键平均键长的影响不大。

2) 对 NiB_{20}^- 的自然布局分布和自然电子组态进行研究后发现,电荷从 Ni 原子向 B 原子转移;同

时,在原子内部轨道上,电子从 B-2s 和 Ni-3d 向 B-2p 转移, Ni 和 B 原子之间存在强烈的 spd 轨道杂化。

3) 对于 HOMO 轨道, Ni 原子提供 $4p_z$ 和 $3d_{xz}$ 的原子轨道贡献,硼原子提供 $2p_x$ 和 $2p_y$ 的原子轨道贡献。由于对称性,每个原子提供的原子轨道贡献不同。

4) 本文拟合得到了与实验结果相符的 B_{20}^- 的光电子能谱,并给出了 NiB_{20}^- 基态结构的光电子能谱。在 $200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了很多红外和拉曼特征峰,红外最强峰对应靠近 Ni 的 2B、8B、13B、21B、7B、6B、12B、20B、2B、11B 和 5B 原子的上下振动模式,其中离得最近的 7B、6B、13B 和 21B 的振动幅度最大,而 Ni 原子几乎保持不动。拉曼最强

峰对应于上方的 10 个硼原子和下方的 10 个硼原子以 Ni 原子为中心的典型的径向呼吸振动模式。

参 考 文 献

- [1] Zhang S, Liu X Y, Wang Z, et al. Density-functional theory study of the structural, stability and spectrum properties for Mg_2Si_n ($n = 1-9$) clusters [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(3): 0316002.
张帅, 刘旭焱, 王卓, 等. Mg_2Si_n ($n = 1 \sim 9$) 团簇结构、稳定性与光谱性质的密度泛函理论研究 [J]. 光学学报, 2014, 34(3): 0316002.
- [2] Chen F L, Zhai Z Y, Chen G F, et al. Stable structure and spectral properties of Y_n ($n = 2-10$) clusters [J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(8): 0816001.
陈飞龙, 翟中远, 陈贵芳, 等. Y_n ($n = 2 \sim 10$) 团簇的稳定结构及其光谱性能 [J]. 光学学报, 2015, 35(8): 0816001.
- [3] Zhang S, Zhang Y Y, Zhang P, et al. Theoretical study of structural, stability and spectral properties of Ca_2Si_n ($n = 1-9$) clusters [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(11): 1116003.
张帅, 张颖颖, 张萍, 等. Ca_2Si_n ($n = 1 \sim 9$) 团簇结构、稳定性与光谱性质的理论研究 [J]. 光学学报, 2013, 33(11): 1116003.
- [4] Ma D M, Shi W, Li E L, et al. Structure and photoelectron energy spectrum of Ga_2As_n ion clusters [J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(4): 1032-1037.
马德明, 施卫, 李恩玲, 等. Ga_2As_n 离子团簇结构及其光电子能谱研究 [J]. 光学学报, 2009, 29(4): 1032-1037.
- [5] Zhao T F, Leng Y X, Yang L Y, et al. Characteristics of ultraviolet light scattering by soot cluster particles [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(5): 050103.
赵太飞, 冷昱欣, 杨黎洋, 等. 紫外光在烟尘团簇粒子中的散射特性 [J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(5): 050103.
- [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] Liu F, Shen C M, Su Z J, et al. Metal-like single crystalline boron nanotubes: synthesis and *in situ* study on electric transport and field emission properties [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(11): 2197-2205.
- [8] Chen Q, Li W L, Zhao Y F, et al. Experimental and theoretical evidence of an axially chiral borospherene [J]. ACS Nano, 2015, 9(1): 754-760.
- [9] Li H R, Jian T, Li W L, et al. Competition between quasi-planar and cage-like structures in the B_{29}^- cluster: photoelectron spectroscopy and *ab initio* calculations [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(42): 29147-29155.
- [10] Zhai H J, Kiran B, Li J, et al. Hydrocarbon analogues of boron clusters: planarity, aromaticity and antiaromaticity [J]. Nature Materials, 2003, 2(12): 827-833.
- [11] Li W L, Chen Q, Tian W J, et al. The B_{35} cluster with a double-hexagonal vacancy: a new and more flexible structural motif for borophene [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(35): 12257-12260.
- [12] Piazza Z A, Hu H S, Li W L, et al. Planar hexagonal B_{36} as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets [J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 3113.
- [13] Li W L, Romanescu C, Galeev T R, et al. Transition-metal-centered nine-membered boron rings: $M \odot B_9$ and $M \odot B_9^-$ ($M = Rh, Ir$) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 165-168.
- [14] Galeev T R, Romanescu C, Li W L, et al. Observation of the highest coordination number in planar species: decacoordinated $Ta \odot B_{10}^-$ and $Nb \odot B_{10}^-$ anions [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51: 2101-2105.
- [15] Romanescu C, Galeev T R, Li W L, et al. Transition-metal-centered monocyclic boron wheel clusters ($M \odot B_n$): a new class of aromatic borometallic compounds [J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(2): 350-358.
- [16] 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]. The Journal of Physical Chemistry A, 2014, 118(37): 8098-8105.
- [17] 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.
- [18] Jian T, Li W L, Popov I A, et al. Manganese-centered tubular boron cluster- MnB_{16}^- : a new class of transition-metal molecules [J]. The Journal of Chemical Physics, 2016, 144(15): 154310.
- [19] Jian T, Li W L, Chen X, et al. Competition between drum and quasi-planar structures in RhB_{18}^- : motifs for metallo-boron nanotubes and metallo-borophenes [J]. Chemical Science, 2016, 7(12): 7020-7027.

- [20] Xu C, Cheng L J, Yang J L. Double aromaticity in transition metal centered double-ring boron clusters $M@B_{2n}$ ($M=Ti, Cr, Fe, Ni, Zn; n=6, 7, 8$) [J]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 141(12): 124301.
- [21] 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(26): 7484-7489.
- [22] Li C G, Shen Z G, Zhang 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(13): 5109-5119.
- [23] Lu Q L, Luo Q Q, Li Y D, et al. Structure and properties of $B_{20}Si^{-/0/+}$ clusters [J]. The European Physical Journal D, 2018, 72(6): 103.
- [24] Li W L, Jian T, Chen X, et al. Observation of a metal-centered $B_2-Ta@B_{18}^-$ tubular molecular rotor and a perfect $Ta@B_{20}^-$ boron drum with the record coordination number of twenty [J]. Chemical Communications, 2017, 53(10): 1587-1590.
- [25] Zhao X Y, Luo X M, Tian X X, et al. NiB_{10} , NiB_{11}^- , NiB_{12} , and NiB_{13}^+ : half-sandwich complexes with the universal coordination bonding pattern of σ plus π double delocalization[J]. Journal of Cluster Science, 2019, 30(1): 115-121.
- [26] Li H R, Tian X X, Luo X M, et al. Heteroborospherene clusters $Ni_n \in B_{10}$ ($n=1-4$) and heteroborophene monolayers $Ni_2 \in B_{14}$ with planar heptacoordinate transition-metal centers in η^7-B_7 heptagons[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 5701.
- [27] Wang Y C, Lv J, Zhu L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization [J]. Physical Review B, 2010, 82(9): 094116.
- [28] 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.
- [29] Lv J, Wang Y C, Zhu L, et al. Particle-swarm structure prediction on clusters [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 137(8): 084104.
- [30] Baiyin B H, Sun W G, Cui J W, et al. Density-functional theory study of the structural and spectrum properties for Al_nCl ($n=2-14$) clusters [J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(12): 1202001.
白音布和, 孙伟国, 崔家武, 等. Al_nCl ($n=2\sim 14$) 团簇结构与光谱性质的密度泛函理论研究 [J]. 光学学报, 2015, 35(12): 1202001.
- [31] Adamo C, Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model [J]. Journal of Chemical Physics, 1999, 110(13): 6158-6170.
- [32] Ernzerhof M, Scuseria G E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional [J]. Journal of Chemical Physics, 1999, 110(11): 5029-5036.
- [33] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. Journal of Chemical Physics, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [34] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 [M]. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2009.
- [35] Zhou G D, Duan L Y. Structural chemistry basis [M]. Beijing: Peking University Press, 2002: 1-10
- [36] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
- [37] An W, Bulusu S, Gao Y, et al. Relative stability of planar versus double-ring tubular isomers of neutral and anionic boron cluster B_{20} and B_{20}^- [J]. The Journal of Chemical Physics, 2006, 124(15): 154310.
- [38] Zhang X R, Gao C H, Wu L Q, et al. The theory study of electronic structures and spectrum properties of W_nNi_m ($n+m \leq 7; m=1, 2$) clusters. [J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(8): 5429-5438.
张秀荣, 高从花, 吴礼清, 等. W_nNi_m ($n+m \leq 7; m=1, 2$) 团簇电子结构与光谱性质的理论研究 [J]. 物理学报, 2010, 59(8): 5429-5438.