

# Co-B 非晶态合金中电子转移问题的量子化学研究<sup>\*</sup>

方志刚<sup>ab</sup>, 沈百荣<sup>b</sup>, 范康年<sup>b\*\*</sup>

(a. 鞍山钢铁学院化学工程学院, 应用化学系, 鞍山 114002; b. 复旦大学化学系, 上海 200433)

**摘要:** 根据 Co-B 非晶态结构的短程有序、Co 和 B 之间是较强的化学作用以及化学键理论, 设计了  $\text{Co}_m\text{B}_n$  ( $m = 14$ ) 原子簇模型, 用 DFT 方法对其进行高水平的量子化学计算. 结果表明, 模型体系  $\text{Co}_m\text{B}_n$  ( $m = 14$ ) 中, B 原子供给 Co 原子电子, 这与非晶态合金的实验结果一致. 同时存在 B-B 直接相连, 为了比较, 也选择了  $\text{Co}_n\text{B}$  ( $n = 14$ ) 模型, 计算结果与实验不符, 说明  $\text{Co}_m\text{B}_n$  ( $m = 14$ ) 原子簇模型更能反映非晶态的结构特点.

**关键词:** Co-B 非晶态合金; 电荷转移; 密度泛函理论

中图分类号: O641.1 文献标识码: A

## 1 前言

金属非晶态合金由于其优异性能已成为非晶态研究的重要课题之一<sup>[1-3]</sup>, Co-B 非晶态合金催化剂, 由于其在某些催化反应中所表现出的活性和选择性, 而受到人们的重视<sup>[4-6]</sup>. 尤其是非晶态合金原子之间的电子转移问题更是引起研究者极大的兴趣<sup>[7-9]</sup>, 因为电荷的分布与催化剂的性能密切相关, 弄清楚非晶态催化剂的电荷分布, 对于一些实验现象的合理解释, 以及加深对催化反应本质的认识都是必要的. 许多实验表明<sup>[4, 7-9]</sup>, Co-B 非晶态合金中电子从 B 向 Co 流动, Co 带负电荷, B 带正电荷, 这和 Co、B 的电负性刚好相反. 可是理论计算<sup>[10]</sup>却得出相反的结论, 认为是电子从 Co 向 B 流动的, 故无法解释实验现象. 由于非晶态合金的结构复杂, 故目前的理论研究主要集中在对其结构的统计性质上<sup>[11-13]</sup>. 鉴于 Co-B 非晶态合金中的电子转移方向对于催化反应机理研究的重要性, 为了能比较准确地理论上再现它的电荷转移的实际情况, 我们在对 Ni-B、Ni-P 非晶态合金电子性质研究的基础上<sup>[14, 15]</sup>, 设计了适当的 Co-B 原子簇模型对上述体系进行量子化学研究, 为进一步深入了解 Co-B 非晶态催化剂的结构和性能之间的关系提供信息.

## 2 计算方法

Co-B 非晶态具有短程有序长程无序的基本特

征, 从实验结果看, 它的有序范围大约是零点几个纳米. 于是, 设计了以下两类不同 Co 含量的 Co-B 原子簇模型  $\text{Co}_m\text{B}_n$  ( $m = 14$ ) 和  $\text{Co}_n\text{B}$  ( $n = 14$ ) (见图 1、图 2), 以便明确那类模型更能较好地反映 Co-B 非晶态的结构特点. 为了考虑相关能的影响, 本文利用密度泛函理论<sup>[16]</sup> (DFT) 在 Becke3LYP 水平上对  $\text{CoB}_2^{(2)}$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2^{(1)}$ 、 $\text{Co}_3\text{B}_2^{(2)}$ 、 $\text{Co}_4\text{B}_2^{(1)}$  和  $\text{CoB}^{(1)}$ 、 $\text{Co}_2\text{B}^{(2)}$ 、 $\text{Co}_3\text{B}^{(1)}$  (原子簇右上角的小括号内数值表示基态具有的多重度) 原子簇的可能构型进行了优化, 对金属钴用 Hay 等人的含相对论校正的有效核电势价电子从头计算基组<sup>[17]</sup>, 即采用 18-eECP 的双  $\zeta$  基组, 对 B 原子采用 Dunning/Huzinaga 双  $\zeta$  基组. 全部计算采用 Gaussian 94 程序在 Pentium III 微机 and SGI 工作站上完成.

## 3 结果和讨论

### 3.1 $\text{CoB}_2^{(2)}$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2^{(1)}$ 、 $\text{Co}_3\text{B}_2^{(2)}$ 、 $\text{Co}_4\text{B}_2^{(1)}$ 原子簇的优化构型和能量

原子簇  $\text{CoB}_2^{(2)}$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2^{(1)}$ 、 $\text{Co}_3\text{B}_2^{(2)}$  和  $\text{Co}_4\text{B}_2^{(1)}$  构型优化的结果列在表 1 中 (其中元素符号 Co、B 右下角中括号内数值表示原子序号见图 1、图 2), 优化得到的原子簇总能量和结合能列于表 2 中. 从表 1 可知, 原子簇  $\text{Co}_4\text{B}_2$  中的 Co-Co 键长 (242.73 pm)、Co-B 键长 (194.84 pm) 与实际非晶态 Co-B 合金的实验数据: Co-Co 键长 (242.00 pm)、Co-B 键长

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目 (29892167, 20073008). <sup>\*\*</sup> 通讯联系人, Email: knfan@fudan.edu.cn

收稿日期: 2001-07-14; 修回日期: 2001-11-25.

(212.00 pm)非常接近,表明我们所设想的  $\text{Co}_4\text{B}_2$  原子簇结构可能比较接近于非晶态  $\text{Co}-\text{B}$  合金的真实微观结构,同时  $\text{B}-\text{B}$  键长(184.43 pm)较短,暗示在  $\text{Co}-\text{B}$  非晶态合金中,很可能存在  $\text{B}-\text{B}$  直接相

连. 另外,从  $\text{CoB}_2^{(2)}$ 到  $\text{Co}_4\text{B}_2^{(1)}$ ,  $\text{Co}-\text{B}$  键长(178.60/194.84 pm)远小于钴和硼的原子半径之和(217.00 pm),说明  $\text{Co}$  和  $\text{B}$  之间存在强烈的相互作用,与文献<sup>11-12</sup>报道一致.

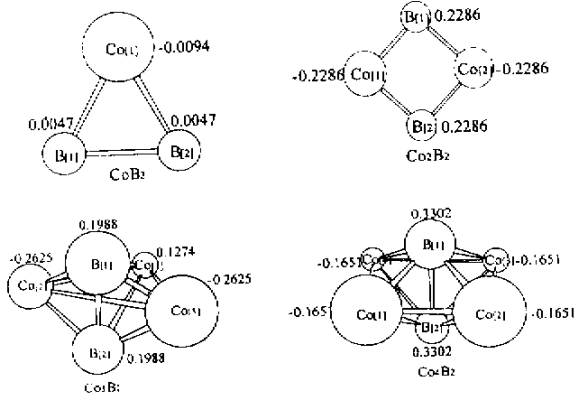


图 1 原子簇  $\text{Co}_m\text{B}_n$  ( $m = 14$ ) 的优化构型

Fig.1 Optimized geometries for clusters  $\text{Co}_m\text{B}_n$  ( $m = 14$ )

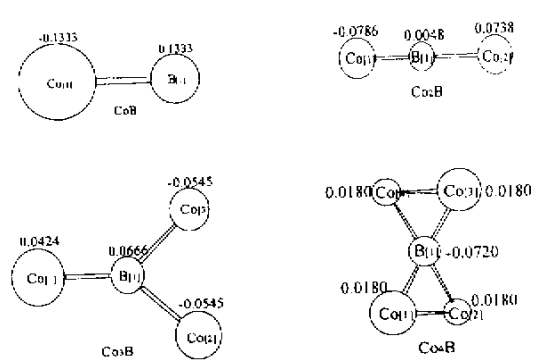


图 2 原子簇  $\text{Co}_n\text{B}$  ( $n = 14$ ) 的优化构型

Fig.2 Optimized geometries for clusters  $\text{Co}_n\text{B}$  ( $n = 14$ )

表 1 原子簇  $\text{Co}_m\text{B}_2$  的优化平衡构型(键长: pm)

Table 1 Optimised geometric structures of clusters  $\text{Co}_m\text{B}_2$  (Bond length: pm)

	$R(\text{Co}_1\text{B})$	$R(\text{Co}_2\text{B})$	$R(\text{Co}_3\text{B})$	$R(\text{Co}_4\text{B})$	$R(\text{Co}_1\text{Co}_2)$	$R(\text{Co}_1\text{Co}_3)$	$R(\text{Co}_2\text{Co}_3)$	$R(\text{B}-\text{B})$
$\text{Co}_{75.3}\text{B}_{24.7}$ <sup>[13]</sup>	212				242			
$\text{CoB}_2^{(2)}(C_{2v})$	191.63							171.23
$\text{Co}_2\text{B}_2^{(1)}(D_{2h})$	178.60	178.60			258.07			246.96
$\text{Co}_3\text{B}_2^{(2)}(C_{2v})$	239.74	188.62	188.62		243.77	243.77	320.77	183.46
$\text{Co}_4\text{B}_2^{(1)}(D_{4h})$	194.84	194.84	194.84	194.84	242.73	343.26	242.73	184.43

另一方面从表 2 知,从  $\text{Co}_2\text{B}_2^{(1)}$ 到  $\text{Co}_4\text{B}_2^{(1)}$ 原子簇的结合能(BE)均大于零,说明从  $\text{Co}_2\text{B}_2^{(1)}$ 到  $\text{Co}_4\text{B}_2^{(1)}$ 都可以形成稳定的分子.但结合能随着  $\text{Co}$  的增加有下降的趋势,说明原子簇中  $\text{Co}$  只能增加到一定数目,或者说  $\text{B}$  周围的  $\text{Co}$  配位数有一定限制.

表 2 原子簇  $\text{Co}_m\text{B}_2$  的能量( $E$ )和结合能( $E_{BE}^*$ )

Table 2 Energy( $E$ ) and binding energy( $E_{BE}$ ) of clusters  $\text{Co}_m\text{B}_2$

	$E/\text{a.u.}$	$E_{BE}/\text{a.u.}$
$\text{Co}^{(2)}$	-145.00767	
$\text{CoB}_2^{(2)}$	-194.54604	0.00000
$\text{Co}_2\text{B}_2^{(1)}$	-339.59938	0.04567
$\text{Co}_3\text{B}_2^{(2)}$	-484.70883	0.10178
$\text{Co}_4\text{B}_2^{(1)}$	-629.73183	0.01533

\*  $E_{BE}$ (binding energy),  $E_{BE} = E_{\text{Co}(m-1)\text{B}_2} + E_{\text{Co}} - E_{\text{Co}_m\text{B}_2}$ .

表 3 列出了原子簇中各键的键级值和  $\text{Co}-\text{B}$  键级占分子总成键键级的比例.发现  $\text{Co}-\text{B}$  键在  $\text{Co}_m\text{B}_2$  原子簇全部是成键,而且是  $\text{Co}_m\text{B}_2$  原子簇总成键的主要贡献者.正是  $\text{Co}-\text{B}$  键的存在造成了  $\text{Co}_m\text{B}_2$  原子簇的稳定.同时也看到,对于原子簇  $\text{Co}_3\text{B}_2^{(2)}$ 中不仅存在较强的  $\text{Co}-\text{B}$  键,而且也存在较强的  $\text{Co}-\text{Co}$  键,导致原子簇  $\text{Co}_3\text{B}_2^{(2)}$ 最稳定,这一点可以从表 2 列出的原子簇  $\text{Co}_3\text{B}_2^{(2)}$ 具有最大的结合能看出.又对  $\text{B}-\text{B}$  键级分析发现,除了  $\text{CoB}_2^{(2)}$ 原子簇  $\text{B}-\text{B}$  成键外,其他  $\text{Co}_m\text{B}_2$  原子簇中的  $\text{B}-\text{B}$  之间均是反键,进一步说明了  $\text{Co}_m\text{B}_2$  原子簇中存在很强的  $\text{Co}-\text{B}$  键,并且主要依靠  $\text{Co}-\text{B}$  键的形成,导致  $\text{Co}_m\text{B}_2$  原子簇的稳定.表 3 键级计算的结果与文献<sup>11,12</sup>报道一致,也与表 1 一致.

### 3.2 原子簇 $\text{Co}_m\text{B}_2$ 中 $\text{Co}$ 、 $\text{B}$ 原子的电荷

表 4 列出计算所得  $\text{CoB}_2^{(2)}$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2^{(1)}$ 、 $\text{Co}_3\text{B}_2^{(2)}$ 、

表 3 原子簇  $Co_mB_2$  中键级及 Co-B 键级占总成键键级的比例 (Co-B)%Table 3 Bond order and percent (Co-B)% of bond order Co-B in total bond order for clusters  $Co_mB_2$ 

	$C_{\alpha 1j}-B$	$C_{\alpha 2j}-B$	$C_{\alpha 3j}-B$	$C_{\alpha 4j}-B$	$C_{\alpha 1j}-C_{\alpha 2j}$	$C_{\alpha 1j}-C_{\alpha 3j}$	$C_{\alpha 2j}-C_{\alpha 3j}$	B-B	(Co-B)%
$CoB_2^{(2)}$	0.3619							0.1616	69.13
$Co_2B_2^{(1)}$	0.3821	0.3821			-0.0355			-0.1739	100.00
$Co_3B_2^{(2)}$	0.0140	0.3166	0.3166		0.2002	0.2002	-0.3380	-0.1995	61.26
$Co_4B_2^{(1)}$	0.1802	0.1802	0.1802	0.1802	-0.2101	-0.2102	-0.2101	-0.3082	100.00

表 4 原子簇  $Co_mB_2$  中 Co 和 B 原子上的电荷分布Table 4 Charge distribution for Co, B Atoms in clusters  $Co_mB_2$ 

	$B_{1j}$	$B_{2j}$	$C_{\alpha 1j}$	$C_{\alpha 2j}$	$C_{\alpha 3j}$	$C_{\alpha 4j}$
$CoB_2^{(2)}$	0.0047	0.0047	-0.0094			
$Co_2B_2^{(1)}$	0.2286	0.2286	-0.2286	-0.2286		
$Co_3B_2^{(2)}$	0.1988	0.1988	0.1274	-0.2625	-0.2625	
$Co_4B_2^{(1)}$	0.3302	0.3302	-0.1651	-0.1651	-0.1651	-0.1651

和  $Co_4B_2^{(1)}$  原子簇中的 Mulliken 电荷分布. 分析表 4 可见, 所有 B 原子都带正电荷, 即在 Co-B 键形成时, 电子从 B 原子向 Co 原子转移, 与实验结果<sup>[4,7-9]</sup>一致, 同时我们也看到: 从  $Co_2B_2^{(1)}$  到  $Co_4B_2^{(1)}$ , B 原子所带正电荷有增加的趋势, 说明随着 Co 的增加, B 原子将失去更多的电子, 而带较大的正电荷.

### 3.3 $CoB^{(1)}$ , $Co_2B^{(2)}$ , $Co_3B^{(1)}$ 原子簇的优化构型

我们也计算了只含一个 B 的  $CoB^{(1)}$ ,  $Co_2B^{(2)}$ ,  $Co_3B^{(1)}$ ,  $Co_4B^{(2)}$  原子簇模型, 原子簇结构见图 2.

从表 5 的优化结果中可以知道, 原子簇  $CoB^{(1)}$ ,  $Co_2B^{(2)}$  中的 Co-B 键键长计算值分别是 162.22 和 175.71 pm,  $Co_2B^{(2)}$  中 Co-Co 键的键长计算值是 378.01 pm, 与 Co-B 非晶态合金中 Co-B 键键长 (212 pm) 和 Co-Co 键键长 (242 pm) 的实验结果相差甚远. 即使对  $Co_3B^{(1)}$  原子簇, 尽管 Co-Co 键键长计算值 (247.07 pm) 与实验结果 (242 pm) 比较接近, 但 Co-B 键键长 (188.66 pm) 与实验结果 (212 pm) 仍有明显差别, 而且也不能体现文献<sup>[11-12]</sup>报道的 B-B 相互作用, 这些说明  $Co_nB$  原子簇结构难以反映非晶态的真实微观结构.

表 5 原子簇  $Co_nB$  优化平衡构型 (键长: pm)Table 5 Optimised geometric structures of clusters  $Co_nB$  (Bond length: pm)

	$R(C_{\alpha 1j}-B)$	$R(C_{\alpha 2j}B)$	$R(C_{\alpha 3j}-B)$	$R(C_{\alpha 1j}-C_{\alpha 2j})$	$R(C_{\alpha 1j}-C_{\alpha 3j})$	$R(C_{\alpha 2j}-C_{\alpha 3j})$
$CoB^{(1)}$	162.22					
$Co_2B^{(2)}(C_v)$	175.71	202.30		378.01		
$Co_3B^{(1)}(C_{2v})$	188.66	187.75	187.75	352.41	352.41	247.07
$Co_4B^{(2)}(D_{2d})^*$	212	212	212	242	387.93	387.93

\* The Parameters of  $R_{Co-B}$  and  $R_{Co-Co}$  are taken from experimental data of  $Co_{75.3}B_{24.7}$  in Reference [13].

### 3.4 原子簇 $Co_nB$ 中 Co、B 原子的电荷

表 6 列出的  $CoB^{(1)}$ 、 $Co_2B^{(2)}$ 、 $Co_3B^{(1)}$ 、 $Co_4B^{(2)}$  原子簇中 Co 原子和 B 原子的电荷分布. 从中发现: 在  $CoB^{(1)}$  中, Co 原子带负电荷, B 原子带正电荷; 在

$Co_2B^{(2)}$ 、 $Co_3B^{(1)}$  中, B 原子和 Co 原子几乎不带电荷; 而对于原子簇  $Co_4B^{(2)}$ , B 原子带少量负电荷, Co 原子带少量正电荷, 即 Co、B 之间没有一致的电子转移方向, 这与 Co-B 非晶态合金的实验事实不符.

表 6 原子簇  $\text{Co}_n\text{B}$  中 Co 和 B 原子的电荷分布Table 6 Charge distribution for Co, B Atoms in clusters  $\text{Co}_n\text{B}$ 

	B	$\text{C}\alpha_{11}$	$\text{C}\alpha_{21}$	$\text{C}\alpha_{31}$	$\text{C}\alpha_{41}$
$\text{CoB}^{(1)}$	0.1333	-0.1333			
$\text{Co}_2\text{B}^{(2)}$	0.0048	-0.0786	0.0738		
$\text{Co}_3\text{B}^{(1)}$	0.0666	0.0424	-0.0545	-0.0545	
$\text{Co}_4\text{B}^{(2)}$	-0.0720	0.0180	0.0180	0.0180	0.0180

以前,理论研究<sup>[10]</sup>未能获得和实验一致的结果,其主要原因在于计算方法不够精确以及模型中没有反映 B-B 存在相互作用的实验事实.

根据 Co-B 非晶态合金的结构特点,设计原子簇模型  $\text{Co}_m\text{B}_2$  和  $\text{Co}_n\text{B}_2$  进行了高水平的量子化学研究.结果表明:在考虑了 B-B 有相互作用的原子簇  $\text{Co}_m\text{B}_2$  模型中,电子的转移方向是从 B 原子到 Co 原子,与实验结果一致,尤其在原子簇  $\text{Co}_4\text{B}_2^{(1)}$  计算中,所获得的几何参数与实验数据符合得较好,特别是 B-B 之间距离较短,暗示:在 Co-B 非晶态合金中很可能存在 B-B 直接相连,希望不久将来能得到实验的证实,而原子簇  $\text{Co}_n\text{B}_2$  模型体系,与实验结果不符,说明非晶态合金很可能是由大量具有固定结构的小原子簇  $\text{Co}_m\text{B}_2$  无序堆砌而成.可以说,  $\text{Co}_m\text{B}_2$  原子簇模型体现了 Co、B 原子间很强的化学键作用,再现了 Co-B 非晶态合金中电子转移的实验结果,预测了 B-B 近距离相连,是能够反映 Co-B 非晶态真实结构的模型.

### 参 考 文 献

- [1] Wouterghem J. Van, Morup S, Koch C W, et al. *Nature*, 1986, **322**: 622
- [2] Hu Z, Fan Y, Chen Y. *Appl. Phys. A*, 1999, **68**: 225
- [3] Garcia-Arribas A, Fdez-Gubieda M L, Barandiaran J M. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**: 6238
- [4] Okamoto Y, Nitta Y, Imanaka T, Teranishi S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1979, **75**: 2027
- [5] Arthur H Uken, Calvin H. Bartholomew, *J. Catal.*, 1982, **65**: 402
- [6] Cheonho Yoon, David L Cocke. *J. Non-crys Solid.*, 1986, **79**: 217
- [7] Yamauchi K, Mizoguchi T. *J. Phys. Soc. Japan* (2), 1975, **59**: 541
- [8] O'Handjey R C, Boudreaux D S. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1978, **45**: 607
- [9] Hines W A, Glover K, Clark W G, Kabacoff L T, Modzilewski C U, Hasegawa R, Duwez P. *Phys. Rev. B*, 1980, **21**: 3771
- [10] Liu H L, Chen Y C, Ni M, He L M, Jin Q Y. *J Alloys & Compounds*, 1996, **236**: 30
- [11] Mohn P, Pettifor D G. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1988, **21**: 2829
- [12] Mohn P. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1988, **21**: 2841
- [13] Shen B R, Wei S Q, Fang K N, Deng J F. *Appl. Phys. A*, 1997, **65**: 295
- [14] Fang Zhigang (方志刚), Shen Bairong (沈百荣), Lu Jing (陆靖), Fan Kangnian (范康年), Deng Jingfa (邓景发). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1999, **57**: 894
- [15] Fang Zhigang (方志刚), Shen Bairong (沈百荣), Fan Kangnian (范康年), Deng Jingfa (邓景发). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1999, **57**: 1246
- [16] Axel Becke. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 5648
- [17] Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**: 270

## Quantum Chemistry Study of Electron Transfer between B and Co in Co - B Amorphous Alloy<sup>\*</sup>

Fang Zhigang<sup>ab</sup>, Shen Bairong<sup>b</sup>, Fan Kangnian<sup>b\*\*</sup>

( a. School of Chemical Engineering, Anshan Institute of I. & S. Technoogy, Anshan 114002 ;

b. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433 )

**Abstract** The amorphous alloys are a kind of interesting and promising material in material science. Owing to its special structural character and electronic properties, it provides a path to novel, more active and selective catalysts. Although experimental works on amorphous alloy could be found everywhere, a few theoretical calculations were published in literatures. It does give a challenge to theoretical researcher since it is not easy to model the amorphous structure. Until now, a controversy of the direction of charge - transfer still exists in the study of the Co - B amorphous alloy. According to the experimental results, the charge transfer between Co and B in Co - B amorphous alloy is from B to Co, which seems to be incompatible with the electronegative view in classical chemistry. On the other hand some theoretical calculations showed an opposite conclusion to the experiment. Since many physical and chemical properties like specific heat, magnetic susceptibility, ferromagnetism, superconductivity and catalytic activity are directly related to the electronic properties of the local structure of amorphous alloy, in this case, the charge transfer between Co and B are required to clarify the argument. The previous calculations were, unfortunately, not complete in many aspects; at the very least, the calculated models and methods were too rudimentary. The aim of our present paper is to investigate the electron transfer between B and Co of Co - B amorphous alloy by a series of cluster model  $\text{Co}_m\text{B}_2$  ( $m = 14$ ) and Co - B calculations with density functional theory (DFT).

Since most of the modeling and simulation concerning amorphous alloy were based on statistical method, which lays emphases on the long - range disordered, they give little information of electronic properties. In order to understand the electronic properties of amorphous alloy in detail, the best way is to calculate it by using a proper model with a correct local structure referring to the experimental fact at the precise level of quantum chemistry calculation. Hence, the present work tries to use a kind of new models. The models are constructed according to the following experimental results: amorphous alloy are packed by small clusters, its local structure is in ordering, and the metal - metalloid is chemically bonded. Our present paper, considering the direct B - B contact in cluster model is the key point that makes our calculations differ from the previous theoretical works. The results of the calculations showed that boron is an electron - donor, while cobalt is an electron - acceptor, which agrees well with the experimental results. It is very possible for Co - B amorphous alloy to exist the direct B - B contact. Compared with the calculation results from another series of  $\text{Co}_n\text{B}$  ( $n = 14$ ) cluster models, It could be concluded that the  $\text{Co}_m\text{B}_2$  ( $m = 14$ ) clusters is more reasonable for the structure of Co - B amorphous alloy.

**Key word** Co - B amorphous, Charge transfer, Density Function Theory,

\* Project supported by the National Science Foundation of China ( No. 29892167, 20073008 ).

\*\* To whom correspondence should be addressed, Email: knfan@fudan.edu.cn