

第一性原理计算 $Zr_n Fe$ ($n = 2-13$) 团簇的 基态结构及其磁性

赵文杰¹⁾ 王清林¹⁾ 任凤竹¹⁾ 罗有华^{1,2)}

1) 河南大学物理与电子学院, 开封 475004)

2) 华东理工大学理学院, 上海 200237)

(2007 年 1 月 13 日收到, 2007 年 2 月 4 日收到修改稿)

从第一性原理出发, 利用密度泛函理论中的广义梯度近似对 $Zr_n Fe$ ($n = 2-13$) 团簇进行了结构优化、能量和频率计算. 在充分考虑自旋多重度的前提下, 对每一具体尺寸的团簇, 得到了多个平衡构型, 并根据能量高低确定了团簇的基态结构. 综合团簇的结合能、二阶能量差分以及团簇的最高占据轨道和最低未占据轨道间的能隙可知 $Zr_5 Fe$, $Zr_7 Fe$ 和 $Zr_{12} Fe$ 团簇的稳定性相对较高. $Zr_{12} Fe$ 团簇的结构是具有 I_h 对称性的正二十面体, 而且 $Zr_{12} Fe$ 的稳定性在所有团簇中是最高的. 另外, 不仅 $Zr_5 Fe$, $Zr_7 Fe$ 和 $Zr_{12} Fe$ 团簇的稳定性相对较高, 而且它们均为磁性团簇 (而 Zr_n 团簇的磁矩在 $n \geq 5$ 时已经发生了淬灭), 由此可知通过选择合适的掺杂元素可能得到高稳定的磁性团簇. 从 Mulliken 布居分析结果可知, 除了在 $Zr_{12} Fe$ 团簇中 Fe 原子失去少量电荷外, 其他团簇中 Fe 原子均从 Zr 原子那里得到了一定量电荷, 即 Fe 原子在 $Zr_n Fe$ ($n = 2-13, n \neq 12$) 团簇中是电子受体.

关键词: $Zr_n Fe$ 团簇, 密度泛函理论, 自旋多重度, 磁矩

PACC: 3640, 6146, 3520

1. 引 言

过去的 20 年间, 过渡金属团簇结构及其电子性质得到了广泛的研究^[1-13]. 深入认识团簇对于解释物质如何从原子分子演化成块体有着重要意义. 由于 d 电子的作用, 过渡金属团簇的物理及化学性质呈现出敏感的尺寸依赖性, 而且这种依赖关系无法用 s 价电子壳层模型来解释. 对于过渡金属团簇, d 电子的作用以及配位数等因素在决定团簇性质方面起着主导作用. 到目前为止, 过渡金属团簇研究重点仍是 3d 过渡金属, 有关 4d 金属团簇的研究相对较少. 锆是核工业中不可或缺的金属元素, 然而关于锆团簇的报道仅有文献 [14, 15] 可寻. Turgut 等人^[14] 基于分子动力学研究了 Zr_n ($n = 2-13$) 团簇, 研究表明锆团簇易于形成密堆积结构; Wang 等人^[15] 基于密度泛函理论 (DFT) 使用 B3LYP 方法研究了 Zr_n ($n = 2-8$) 团簇, 计算表明 Zr_2 , Zr_5 和 Zr_7 团簇的稳定性较高, 其中 Zr_7 的稳定性最高. 本文作者也曾从第一性原理出发系统地研究了 Zr_n ($n = 2-16$) 团簇的基态结构及其电子性质, 结果也证实了文献 [15] 中所得

Zr_7 团簇稳定性较高的结论. 本文选取 Fe 原子为掺杂原子, 来考察 3d 过渡金属原子对 Zr_n 团簇的影响, 这将对研究其他 3d 过渡金属原子掺杂锆团簇有借鉴意义.

2. 理论方法

为了寻找到 $Zr_n Fe$ 团簇的最低能量结构, 对每一尺寸的团簇, 本文考虑了大量的可能初始结构. 在具体选取团簇初始构型时, 采取了两步走的方法. 第 1 步是尽可能找出 Zr_n 纯团簇的所有平衡构型, 在这一过程中, 不仅考虑了文献 [14, 15] 中的所有构型, 而且还重点参考了 4d 金属镉团簇的构型^[16] 以及钛团簇的构型^[17, 18]. 第 2 步是在以上所得纯团簇平衡结构基础上用 Fe 原子戴帽、填充和置换, 对已得到的 Zr_n 团簇的所有平衡构型均进行以上操作, 而且考虑了各种可能的戴帽、填充和置换位置. 例如, 已知 Zr_7 团簇平衡结构之一为五角双锥, 在设计 $Zr_7 Fe$ 的初始结构时, 本文不仅会考虑五角双锥戴帽结构, 而且会考虑 Fe 原子填充在五角双锥中心结构; 另外还会考虑 Fe 原子置换 Zr_8 团簇所有平衡结构的各个

代表性位置 Zr 原子的构型.而在设计 $Zr_6 Fe$ 的初始构型时,会考虑 Fe 原子置换 Zr_7 平衡结构五角双锥顶点 Zr 原子以及 Fe 原子置换五角双锥五元环上 Zr 原子两种结构,同时考虑 Fe 原子在 Zr_6 的所有平衡结构基础上戴帽结构.需要强调说明的是,在设计 $Zr_7 Fe$ 的初始结构时,本文对 Zr_7 的其他平衡构型也都进行了戴帽和填充操作,对 Zr_8 的所有平衡结构均进行了所有可能的置换操作,这是因为混合团簇的基态结构不一定直接起源于相应纯团簇基态,而往往是在纯团簇的亚稳态基础上生长.

计算过程中,用 Dmol³ 软件^[19] 中自旋极化密度泛函方法进行充分的几何优化.在电子结构计算中,采取有效核势和包括 d 极化的双数基组,交换关联相互作用采用 GGA-PW91 方法^[20],自洽场收敛标准为 10^{-5} Hartree.为了加速自洽场收敛本文使用了 DIIS 方法,轨道计算中使用的 smearing 标准为 0.005 Hartree.在几何优化过程中,力的收敛标准是 0.04 Hartree/nm,位移收敛标准 0.0005 nm,能量收敛标准 10^{-5} Hartree.对具有偶数个电子的 $Zr_n Fe$ ($n = 2-13$) 团簇,从自旋单重态开始,采取自旋非限制方法,然后对所有可能的自旋多重度优化.为了验证本文所用方法的可靠性,首先计算了有实验数据可对比的二聚体 Zr_2 和 ZrO , $Zr-Zr$ 键长 0.2310 nm 和文献^[15, 21] 符合很好,同时离解能 3.3912 eV 很接近实验值 $D_e = 3.052 \pm 0.001$ eV^[22], $Zr-O$ 键长 0.1778 nm 及频率 864.53 cm^{-1} 和文献^[21] 及实验值 0.1712 nm, 975 cm^{-1} 符合很好^[23, 24],这就很好地说明了本文所选用的方法是比较合适的.

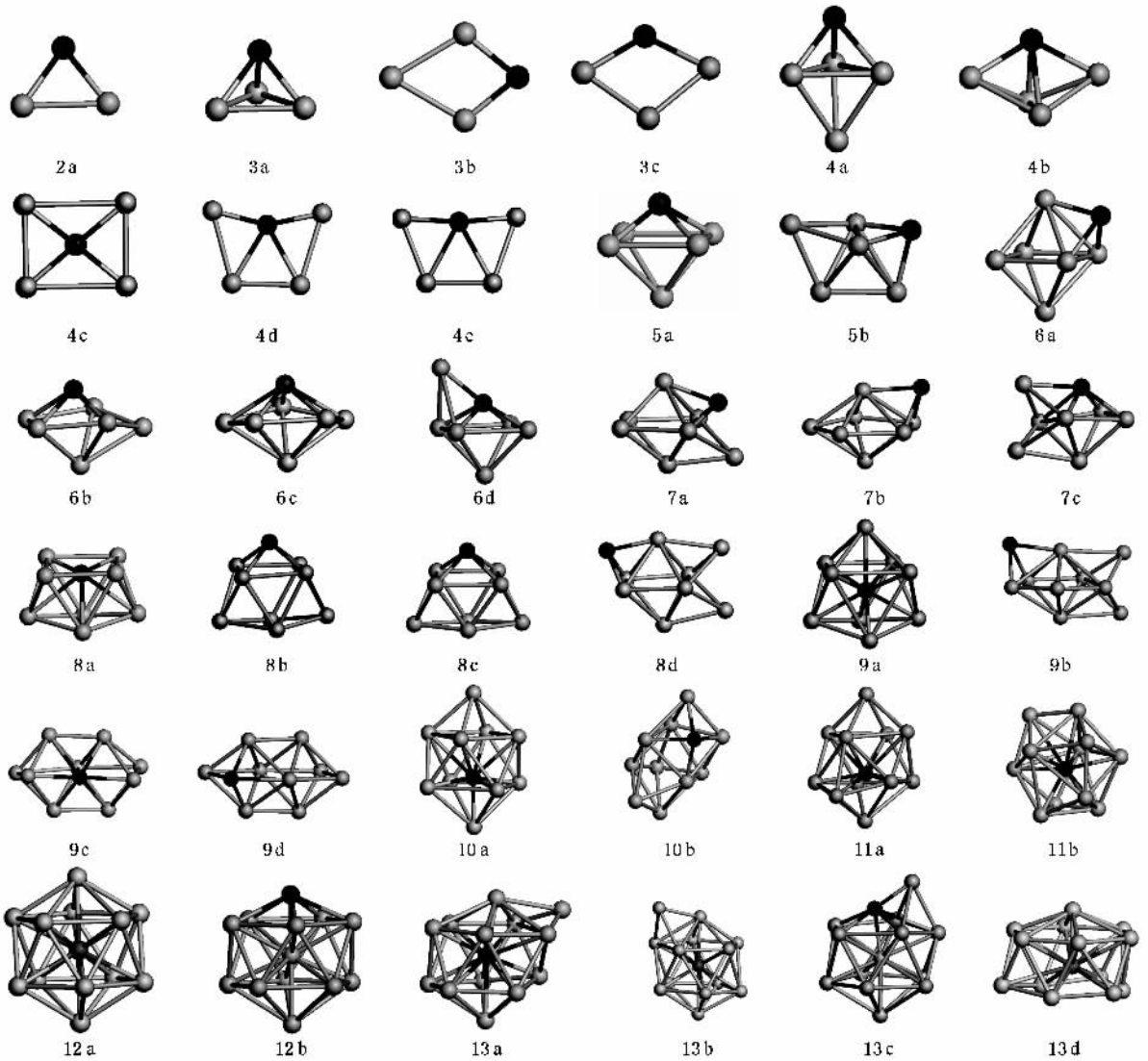
3. 结果与讨论

3.1. 团簇的几何结构

图 1 给出了 $Zr_n Fe$ 团簇的平衡结构,对任一具体尺寸团簇的平衡结构,按照能量从低到高分别用 n_a, n_b, n_c, \dots 来表示,即 n_a 总是表示 $Zr_n Fe$ 团簇的基态.另外表 1 列出了团簇的多重度和对称性等参数.在计算过程中,对所有的构型均充分考虑了自旋多重度,即对所有平衡构型在 1, 3, 5, 7 自旋多重度下的能量进行了计算.但在以下论述中,只给出了各亚稳态结构在能使该结构能量确保最低的自旋多重度下的能量与基态团簇能量之差,而对团簇基态结构,给出了该结构在各不同多重度下能量与基态能量之差.另外,在下文论述中讲到某个平衡结构的能量

时,如果没有特别说明,均是指自旋单重态下的能量.这是由于大多数平衡结构在自旋单重态下能量最低最稳定.

对于 $Zr_2 Fe$,其基态结构为等腰三角形(C_{2v}),自旋多重度为 3;五重态的等腰三角形能量比三重态能量高了 0.559 eV,而单重态和七重态的等腰三角形结构是不存在的. $Zr_3 Fe$ 共有三种平衡结构,基态结构为 Fe 原子占据锥顶位置的正三角锥图 1(3a) (C_{3v}),而三重态、五重态和七重态下的正三角锥能量分别比基态高出 0.098, 0.299 和 0.659 eV,显然三重态结构和基态(单重态)稳定性非常接近,均为平面结构的图 1(3b) (C_{2v})和图 1(3c) (C_{2v})结构能量分别比基态高了 0.515 和 1.186 eV.由上可知, $Zr_3 Fe$ 团簇基态为正三角锥,事实上对于混合团簇而言,这么早出现三维结构是常见的^[25-32].对于 $Zr_4 Fe$,其基态结构图 1(4a)是 Fe 原子位于锥顶的三角双锥(C_{3v}),自旋三重态结构最稳定,而单重态、五重态和七重态能量分别比三重态高出 0.008, 0.379 和 0.589 eV,即单重态和三重态三角双锥结构的稳定性几乎没有差别,图 1(4b) (C_s)与图 1(4a)的几何结构基本相同,只是 Fe 原子所处位置不同,这种三维结构的能量高出基态 0.443 eV;三种平面结构图 1(4c) (D_{2h}),图 1(4c) (C_2)和图 1(4e) (C_1)的能量分别比基态团簇高了 2.474, 2.615 和 2.725 eV,频率分析表明图 1(4c)结构只是团簇过渡态.另外,图 1(4d)及图 1(4e)结构在五重态和七重态下优化则过渡到图 1(4b)结构,即不存在五重态和七重态的图 1(4d)及图 1(4e)结构.对于 $Zr_5 Fe$,其基态结构为 Fe 原子位于锥顶的四角双锥(C_{4v}),而且自旋单重态能量最低,三重态、五重态和七重态能量分别比单重态高出 0.055, 0.518 和 1.015 eV;亚稳态图 1(5b)为三角双锥戴帽结构(C_s),该结构在自旋三重态下最稳定,能量比单重态的四角双锥结构高了 0.382 eV.对于 $Zr_6 Fe$,我们得到三种平衡结构和一种过渡态结构,三种平衡结构(图 1(6a), 6b, 6d))均为四角双锥戴帽结构,而过渡态团簇图 1(6c) (C_1)为畸变五角双锥.基态结构图 1(6a)相当于在 Zr_6 亚稳态结构的基础上生长了一个 Fe 原子(C_{3v}),三重态、五重态和七重态这种结构的能量分别比基态团簇高了 0.137, 0.437 和 0.679 eV;自旋单重态的图 1(6b) (C_s)和图 1(6d) (C_s)结构能量则分别比基态团簇高了 0.395 和 0.541 eV,图 1(6c)结构相当于 Fe 原子置换了 Zr_7

图 1 $Zr_n Fe$ ($n=2-13$) 团簇的平衡构型

基态结构中位于五角双锥顶点的 Zr 原子而来,其能量比基态团簇高了 0.396 eV. $Zr_7 Fe$ 共有三种平衡结构,四角双锥双戴帽结构图 1(7a)为团簇基态结构(C_s),而且这种结构在自旋三重态下能量最低,而单重态、五重态和七重态下的能量分别比基态高了 0.092、0.369 和 0.908 eV;图 1(7b)相当于在 Zr_7 基态结构(五角双锥)基础上生长一个 Fe 原子(C_1),这种结构也是在自旋三重态下最稳定,能量比基态团簇高出 0.327 eV;图 1(7c)相当于在图 1(5a)基础上戴帽两个 Zr 原子,尽管图 1(5a)是 $Zr_5 Fe$ 团簇的基态结构,而图 1(7c)只是 $Zr_7 Fe$ 第二亚稳态.对比 $Zr_n Fe$ ($n=2-7$)和 Zr_n ($n=2-7$)团簇的平衡结构后不难发现,前者大多是在后者的基础上戴帽 Fe 原子的直接结果.其中 $Zr_n Fe$ ($n=2, 3, 4$)团簇基态结构

分别是在 Zr_n ($n=2, 3, 4$)基态结构上戴帽 Fe 原子而来. $Zr_6 Fe$ 及 $Zr_7 Fe$ 团簇基态分别是在 Zr_6 和 Zr_7 第一亚稳态基础上戴帽 Fe 原子,只有 $Zr_5 Fe$ 基态相当于 Fe 原子置换 Zr_6 第一亚稳态中的一个 Zr 原子是个例外,不过有趣的是 Zr_5 基态戴帽一个 Fe 原子后就成了 $Zr_5 Fe$ 团簇的第一亚稳态结构.以上规律也充分说明了本文选取团簇初始结构方法的正确性.

$Zr_8 Fe$ 共有四种平衡结构,其中基态结构图 1(8a) (C_{2v})最为引人注目,因为正是从该结构开始出现了 Fe 原子被囚禁在 Zr 原子所形成的外围框架中的趋势,自旋三重态、五重态和七重态的图 1(8a)结构能量分别比单重态结构能量高了 0.085、0.291 和 0.712 eV;另外图 1(8b) (C_1)、图 1(8c) (C_s)和图 1(8d) (C_s)结构的能量分别比基态团簇高了 0.387、

0.436 和 0.521 eV, 这三种亚稳态结构的共同点(也正是明显不同于基态结构之处)是 Fe 原子在这三种结构中均处于团簇表面. 对于 $Zr_9 Fe$, 其基态结构图 1(9a) (C_{3v})是在图 1(8a)基础上继续生长和发展, Fe 进一步陷入锆笼之中, 自旋三重态的这种结构最稳定. 图 1(9b) (C_s)为五角双锥三戴帽结构; 图 1(9c) (C_1)为孪生四角双锥结构, 且 Fe 原子为两个四角锥共用; 图 1(9d) (C_{2v})也是孪生四角双锥, 只是 Fe 原子不再为两个四角锥共用; 图 1(9b), 图 1(9c)和图 1(9d)结构的能量分别高出基态团簇 1.086, 1.764 和 2.018 eV, 而且和 $Zr_8 Fe$ 的三种亚稳态结构特点一样. Fe 原子在 $Zr_9 Fe$ 的这三种亚稳态结构中也是处于团簇的表面. $Zr_{10} Fe$ 团簇的基态结构如图 1(10a)所示 (C_s), 该结构中 Fe 原子已彻底处在 Zr 笼之中, 自旋三重态、五重态和七重态结构的能量分别比单重态结构能量高了 0.049, 0.249 和 0.720 eV, 即基态团簇为自旋单重态; 亚稳态结构图 1(10b) (C_1)的能量比基态高了 1.514 eV, 值得注意的是 Fe 原子在这种亚稳态结构中处于团簇外围表面. 对于 $Zr_{11} Fe$ 其基态结构图 1(11a) (C_s)是明显趋近于二十面体的笼状结构, Fe 原子处在笼子中心, 自旋单重态结构最稳定, 而三重态、五重态和七重态的能量比单重态能量高了 0.073, 0.294 和 0.645 eV, 即三重态和单重态能量非常接近; 亚稳态结构图 1(11b) (C_1)的能量高出基态 0.718 eV. 纵观 $Zr_n Fe$ ($n=8-11$) 团簇的基态结构不难发现, 在 $n=8-11$ 范围内团簇结构处于过渡阶段, 从表 1 中团簇的垂直电离势也可看出这一过渡变化过程, 由表 1 可知 $Zr_n Fe$ ($n=8-11$) 团簇的电离势在所有团簇中是最低的, 说明了这些团簇结构的稳定性偏低. 对于 $Zr_{12} Fe$, 其基态结构为具有 I_h 对称性的正二十面体, Fe 原子处于正二十面体中心, 而且自旋三重态最稳定, 五重态和七重态能量比三重态高了 0.187 和 0.465 eV, 另外大量的计算表明不存在自旋单重态的这种结构; 尽管亚稳态结构图 1(12b)也是二十面体 (C_1), 但是此时 Fe 原子处于团簇表面而不是处于二十面体中心, 该结构的能量比图 1(12a)高了 1.281 eV, 即稳定性远低于图 1(12a)结构. 对于 $Zr_{13} Fe$ 其最低能量结构如图 1(13a)所示, 该构型为二十面体戴帽结构 (C_{2v}), Fe 原子位于二十面体的中心, 三重态、五重态和七重态的这种结构的能量分别比单重态结构能量高了 0.028, 0.155 和 0.397 eV; 第一亚稳态结构图 1(13b)

和图 1(13a)非常接近, 只是对称性有所降低 (C_s), 这种结构的能量比基态高了 0.325 eV; 图 1(13c)也是二十面体戴帽结构 (C_1), 但是此时 Zr 原子充当了戴帽原子, 而掺杂的 Fe 原子位于二十面体的顶点, 该结构能量高出基态 0.838 eV; 第三亚稳态结构图 1(13d)为具有 C_{3v} 对称性的残缺二十四面体, 具体就是在完整的二十四面体顶点缺失了一个 Zr 原子, 这种构型能量比基态团簇高 1.849 eV. 总体来看, $Zr_n Fe$ 团簇和 Zr_n 团簇一样倾向于形成密堆积结构, 这和原子的电子结构有着直接的关系. 锆原子的 4d 轨道是离域的参与化学成键轨道, 而且 d 轨道上仅有两个电子占据易于产生空的反键轨道, 这也会有利于形成密堆积结构.

表 1 $Zr_n Fe$ ($n=2-13$) 团簇的性质参数

团簇	几何构型	多重度	对称性	E_{gap}/eV	垂直电离势/eV	Fe 带的电荷/e
$Zr_2 Fe$	等腰三角形	3	C_{2v}	0.783	4.968	-0.205
$Zr_3 Fe$	四面体	1	C_{3v}	0.683	4.751	-0.302
$Zr_4 Fe$	三角双锥	3	C_{3v}	0.13	4.623	-0.341
$Zr_5 Fe$	四角双锥	1	C_{4v}	0.76	4.442	-0.229
$Zr_6 Fe$	戴帽四角双锥	1	C_{3v}	0.557	4.218	-0.414
$Zr_7 Fe$	戴帽四角双锥	3	C_s	0.347	4.309	-0.341
$Zr_8 Fe$	畸变体心立方	1	C_{2v}	0.182	3.965	-0.178
$Zr_9 Fe$	笼状结构	1	C_{3v}	0.19	3.896	-0.146
$Zr_{10} Fe$	笼状结构	1	C_s	0.096	3.950	-0.176
$Zr_{11} Fe$	笼状结构	1	C_s	0.258	3.879	-0.153
$Zr_{12} Fe$	正二十面体	3	I_h	0.589	4.081	0.034
$Zr_{13} Fe$	二十面体戴帽	1	C_{2v}	0.126	3.986	-0.098

3.2. 团簇的相对稳定性

$Zr_n Fe$ 基态团簇的平均结合能、二阶能量差分以及最高占据轨道 (HOMO) 与最低未占据轨道 (LUMO) 间的能隙分别在图 2—4 中给出. 平均结合能、二阶能量差分的定义式如下:

$$E_b(n) = \frac{[nE(Zr) + E(Fe) - E(Zr_n Fe)]}{n+1}, \quad (1)$$

$$\Delta_2 E(n) = E(Zr_{n+1} Fe) + E(Zr_{n-1} Fe) - 2E(Zr_n Fe), \quad (2)$$

其中 $E_i(Zr)$, $E_i(Fe)$, $E_i(Zr_{n-1} Fe)$, $E_i(Zr_n Fe)$ 和 $E_i(Zr_{n+1} Fe)$ 分别表示最稳定的 Zr, Fe, $Zr_{n-1} Fe$, $Zr_n Fe$ 和 $Zr_{n+1} Fe$ 团簇的总能量.

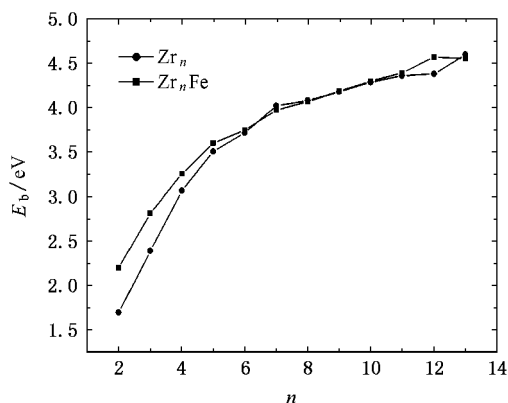


图2 Zr_nFe ($n=2-13$) 团簇的平均结合能 E_b 随团簇尺寸的变化

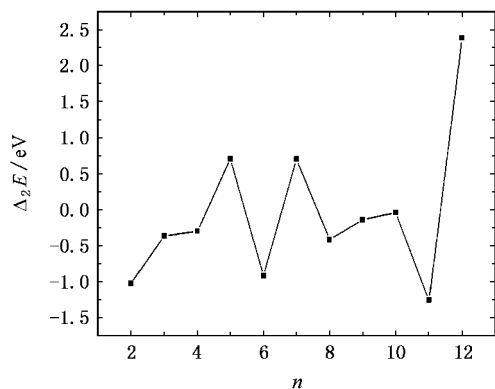


图3 Zr_nFe ($n=2-13$) 团簇的二阶能量差分 $\Delta_2 E$ 随团簇尺寸的变化

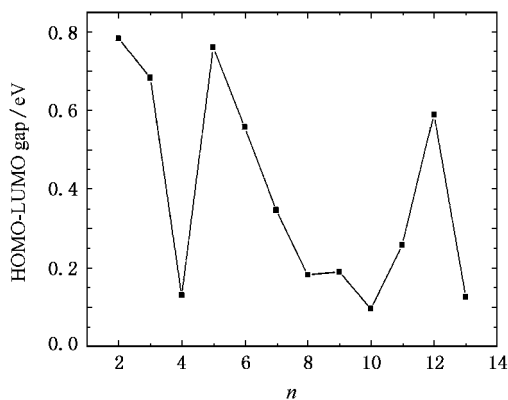


图4 Zr_nFe ($n=2-13$) 团簇的 HOMO 与 LUMO 间的能隙

通过分析团簇的平均结合能可以了解团簇间的相对稳定性,具体到混合团簇,很重要的一点就是看它的稳定性是否相对于相应纯团簇的稳定性有所提高.由图2可知,在 $n=2-6$ 时,混合团簇结合能明

显高于纯团簇的结合能,即通过掺杂 Fe 原子显著提高了 Zr_n 团簇的稳定性;在 $n=7-11$ 和 13 时,掺杂团簇和纯团簇结合能基本一致,即在 $n=7-11$ 和 13 时掺杂没有明显影响到团簇的稳定性;在较大尺寸团簇中 $Zr_{12}Fe$ 是比较特别的,它的结合能明显大于 Zr_{12} 团簇的结合能,这和 $Zr_{12}Fe$ 团簇的几何结构有着密切关系,由图 1(12a)可知 $Zr_{12}Fe$ 团簇结构为具有 I_h 高对称性的正二十面体结构,而且 Fe 原子处于整个团簇结构中心还使 Fe 原子的配位数达到了极大.在团簇物理学中,二阶能量差分是一个能够敏感地反映团簇稳定性的物理量,二阶能量差分值越大,说明团簇的稳定性越高.由图 3 可知,在 $n=5,7,12$ 时,相应团簇的二阶能量差分值 $\Delta_2 E$ 出现极大值,这就意味着 Zr_5Fe 、 Zr_7Fe 和 $Zr_{12}Fe$ 团簇的稳定性较高.另外引人注意的是不仅团簇的二阶能量差分值在 $Zr_{12}Fe$ 处达到最大值,而且 $Zr_{12}Fe$ 团簇的二阶能量差分值远远大于其他团簇,这说明 $Zr_{12}Fe$ 团簇的稳定性是最高的.我们知道能隙 E_{gap} 的大小反映了电子从 HOMO 向 LUMO 发生跃迁的能力,在一定程度上代表了团簇分子参与化学反应的能力.由图 4 可知,在 $n=2,5,12$ 时,相应团簇的能隙 E_{gap} 较大,说明这些团簇比较稳定.同样引人注意的是 $Zr_{12}Fe$ 基态团簇的能隙, $Zr_{12}Fe$ 团簇能隙在 $n=6-13$ 范围内的所有团簇中是最大的,而且非常突出,表明其化学活性较低,这也说明 $Zr_{12}Fe$ 基态团簇相对比较稳定.纵观图 2—4 不难得出 Zr_5Fe 、 Zr_7Fe 和 $Zr_{12}Fe$ 为幻数团簇的结论,这其中 Zr_7Fe 和 $Zr_{12}Fe$ 的高稳定性与它们分别为完美的五角双锥和正二十面体几何结构是有关的.分析团簇内电荷的转移情况同样有助于了解团簇几何结构的变化及团簇的稳定性.从表 1 可知,除 $Zr_{12}Fe$ 外,Fe 原子在其他团簇中均是电子受体,这是由于 Fe 原子电负性(1.83)明显高于 Zr 的电负性(1.33);在 $Zr_{12}Fe$ 团簇中,Fe 原子则失去了少量电荷,这种电荷转移方向的“反常”显然是由 $Zr_{12}Fe$ 团簇的特殊几何结构以及 Fe 原子的配位数饱和和因素导致,此时 Fe 原子失去少量电荷更有利于团簇的稳定.

3.3. 团簇的磁性

表 2 给出了 Zr_nFe 基态团簇总磁矩及 Fe 原子磁矩等参数.这里是利用 Mulliken 布居分析得到轨道的电子占据数,自旋向上态与自旋向下态的电子

占据数之差求得的磁矩,单位为玻尔磁子(μ_B).

由表 2 可以看出 $Zr_n Fe$ ($n = 2-13$) 团簇的总磁矩在 $0-2.001 \mu_B$ 之间,团簇磁矩总体随团簇尺寸呈现波动变化特征,团簇磁矩随其尺寸波动变化实际上是 Fe 原子磁矩波动变化的体现.用同样方法计算 Zr_n 团簇发现 Zr_n 团簇磁矩在 $n \geq 5$ 时已发生淬灭,即当 $n \geq 5$ 时, Zr_n 团簇磁矩均为 0.对于 $Zr_n Fe$ 团簇,团簇磁矩不仅没有在 $n \geq 5$ 时发生淬灭,而且 $Zr_7 Fe$ 和 $Zr_{12} Fe$ 团簇磁矩分别为 $2\mu_B$ 和 $2.001\mu_B$.事实不仅如此,由前面的讨论还知道 $Zr_7 Fe$ 和 $Zr_{12} Fe$ 团簇的稳定性很高,由此可以给人以启示,即通过选择合适的掺杂元素可能得到高稳定的磁性团簇.由文

献 [33] 可知 $Si_n Fe$ 团簇磁矩在 $n \leq 10$ 时基本稳定在 $2\mu_B$ 左右(除 $Si_9 Fe$ 磁矩为 0 外),在 $n \geq 11$ 时淬灭;由文献 [34] 知道 $Ge_n Fe$ ($n = 2-8$) 团簇均为自旋三重态,除了 $Ge_8 Fe$ 团簇磁矩为 $2.391\mu_B$ 外,其他团簇磁矩均为 $2\mu_B$. $Zr_n Fe$ 团簇磁矩在 $n = 2-13$ 范围内总体呈现出波动变化,而且在 $n = 12$ 时仍未发生淬灭,这说明 $Zr_n Fe$ 团簇在磁性方面是明显不同于 $Si_n Fe$ 和 $Ge_n Fe$ 团簇的.由此也说明了把 Fe 原子掺杂在不同的团簇中,不仅可以使原来没有磁性的团簇转变为磁性团簇(硅团簇和锗团簇是没有磁性的,锗团簇磁矩在 $n = 5$ 时已发生淬灭),而且掺杂后所得团簇在磁性方面还表现出不同的规律.

表 2 $Zr_n Fe$ ($n = 2-13$) 团簇总磁矩 μ_t 、团簇中 Fe 原子磁矩 μ_{Fe} 、Fe 原子 3d 4s 和 4p 轨道磁矩以及电子占据数(括号中的数字)

团簇	μ_t/μ_B	μ_{Fe}/μ_B	3d	4s	4p
$Zr_2 Fe$	2.001	-2.076	-1.98(6.953)	-0.17(1.127)	0.08(0.118)
$Zr_3 Fe$	0	0	(7.074)	(1.056)	(0.164)
$Zr_4 Fe$	2	-1.331	-1.37(6.966)	0.01(1.199)	0.02(0.169)
$Zr_5 Fe$	0.518	1.201	1.07(6.919)	0.08(0.964)	0.04(0.338)
$Zr_6 Fe$	0	0	(7.066)	(1.181)	(0.159)
$Zr_7 Fe$	2	1.697	1.55(6.923)	0.10(1.123)	0.05(0.286)
$Zr_8 Fe$	0	0	(6.998)	(0.796)	(0.375)
$Zr_9 Fe$	0	0	(6.957)	(0.767)	(0.414)
$Zr_{10} Fe$	0	0	(6.967)	(0.791)	(0.409)
$Zr_{11} Fe$	0	0	(6.908)	(0.823)	(0.414)
$Zr_{12} Fe$	2.001	1.982	1.92(6.600)	0.01(0.891)	0.05(0.473)
$Zr_{13} Fe$	0	0	(6.751)	(0.918)	(0.427)

表 2 同时给出了 Fe 原子的轨道占据数和每个轨道上的电子所贡献的磁矩,从中可以看出 $Zr_n Fe$ 团簇中 Fe 原子磁矩主要是由 3d 轨道电子提供.自由铁原子的价电子结构为 $3d^6 4s^2$,由表 2 可知在所有 $Zr_n Fe$ ($n = 2-13$) 团簇中 Fe 原子的 3d 和 4p 轨道得到一定量的额外电子,4s 轨道则失去了一定量的电子.但详细的计算发现,除了 $Zr_{12} Fe$ 外,其他团簇中 Fe 原子 3d 和 4p 轨道所得电子均超过了 4s 轨道所失电子,即团簇中 Zr 原子的电子也向 Fe 原子发生了少量转移,这是由于前面提到过的 Fe 原子的电负性 1.83 大于 Zr 原子的电负性 1.33,Fe 原子在此是电子受体.在 $Zr_{12} Fe$ 团簇中,Fe 原子 3d 和 4p 轨道所得电子少于 4s 轨道失去电子,此时 Fe 原子的电子向其他 Zr 原子发生了转移,这从表 1 中 $Zr_{12} Fe$ 团簇中 Fe 原子所带正电荷也可看出.电荷转移方向在

$Zr_{12} Fe$ 团簇中“逆转”应该是 $Zr_{12} Fe$ 团簇磁矩没有淬灭的主要原因,这种电荷转移方向只在某一个团簇中发生“逆转”的现象是不多见的^[21, 33, 35, 36].

4. 结 论

本文从第一性原理出发,利用密度泛函理论中的广义梯度近似对 $Zr_n Fe$ ($n = 2-13$) 团簇进行了结构优化、能量和频率计算,得出了一些关于 $Zr_n Fe$ ($n = 2-13$) 团簇性质的规律.

(1) 掺杂使团簇的结合能增大, $Zr_n Fe$ 混合团簇的稳定性和 Zr_n 团簇相比有所增强.

(2) 除 $Zr_{12} Fe$ 外,Fe 原子在其他 $Zr_n Fe$ ($n = 2-13, n \neq 12$) 团簇中均是电子受体;在 $Zr_{12} Fe$ 团簇中,Fe 原子则失去了少量电荷.

(3) 综合团簇的结合能、二阶能量差分以及团簇的 HOMO 和 LUMO 间的能隙可知 Zr_3Fe 、 Zr_7Fe 和 $Zr_{12}Fe$ 团簇的稳定性相对较高。 $Zr_{12}Fe$ 团簇的结构是具有 I_h 对称性的正二十面体,而且 $Zr_{12}Fe$ 的稳定性在所有团簇中是最高的。

(4) 在被考察的 Zr_nFe ($n = 2-13$) 团簇中,

Zr_2Fe 、 Zr_4Fe 、 Zr_5Fe 、 Zr_7Fe 和 $Zr_{12}Fe$ 团簇磁矩均不为零,而 Zr_n 团簇在 $n \geq 5$ 时已发生了磁矩淬灭; Fe 原子掺杂在非磁性团簇中,不仅可能使原来没有磁性的团簇转变为磁性团簇,而且掺杂后所得团簇在磁性方面还表现出不同的规律;通过选择合适的掺杂元素可能得到高稳定的磁性团簇。

- [1] Morse M D 1986 *Chem. Rev.* **64** 4046
- [2] Knickelbein M B 1999 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50** 79
- [3] Alonso J A 2000 *Chem. Rev.* **100** 637
- [4] Tomanek D ,Mukherjee S ,Bennermann K H 1983 *Phys. Rev. B* **28** 665
- [5] Zhao J J ,Han M ,Wang G H 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15297
- [6] Li J ,Tong X M ,Li J M 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 1727 (in Chinese)
[黎 军、仝晓民、李家明 1995 物理学报 **44** 1727]
- [7] Zhao Z Q ,Wei L C ,Wang H ,Zhang J H ,Zhong Y C ,Lu X T 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 878 (in Chinese) [赵子强、韦伦存、王 浩、张金宏、钟运成、卢希庭 1997 物理学报 **46** 878]
- [8] Luo C L ,Zhou Y H ,Zhang Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 54 (in Chinese) [罗成林、周延怀、张 益 2000 物理学报 **49** 54]
- [9] Lü J ,Xu X H ,Wu H S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1050 (in Chinese)
[吕 瑾、许小红、武海顺 2004 物理学报 **53** 1050]
- [10] Wang H Y ,Li X B ,Tang Y J ,Chen X H ,Wang C Y ,Zhu Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3565 (in Chinese) [王红艳、李喜波、唐永建、谌晓洪、王朝阳、朱正和 2005 物理学报 **54** 3565]
- [11] Luo C L ,Zhou Z H 1999 *Chin. Phys.* **8** 820
- [12] Zhang L ,Zhang C B ,Qi Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 77
- [13] Lü T Y ,Huang M C 2007 *Chin. Phys.* **15** 1517
- [14] Turgut B ,Sakir E ,Masaru H ,Shoichi T 2000 *Phys. E* **8** 223
- [15] Wang C C ,Zhao R N ,Han J G 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 194301
- [16] Zhao J J 2001 *Phys. Rev. A* **64** 043204
- [17] Wei S H ,Zeng Z ,You J Q ,Yan X H ,Gong X G 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 11127
- [18] Zhao J J ,Qiu Q ,Wang B L ,Wang J L ,Wang G H 2001 *Solid State Commun.* **118** 157
- [19] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [20] Khanna S N ,Rao B K ,Jena P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 016803
- [21] Wang J ,Han J G 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 064306
- [22] Arrington C A ,Blume T ,Morse M D ,Doversal M ,Sassenberg U 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 1398
- [23] Jr W W ,Jr D M 1965 *J. Phys. Chem.* **69** 3488
- [24] McIntyre N S ,Thompson K R ,Jr W W 1971 *J. Phys. Chem.* **75** 3243
- [25] Dhavale A ,Shah V ,Kanhere D G 1998 *Phys. Rev. A* **57** 4522
- [26] Dhavale A ,Kanhere D G ,Blundell S A ,Zope R R 2002 *Phys. Rev. B* **65** 085402
- [27] Zope R R ,Blundell S A ,Baruah T ,Kanhere D G 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 2109
- [28] Cheng H ,Barnett R N ,Landman U 1993 *Phys. Rev. B* **48** 1820
- [29] Deshpande M D ,Dhavale A ,Zope R R ,Chacko S , Kanhere D G 2000 *Phys. Rev. A* **62** 063202
- [30] Deshpande M D ,Kanhere D G ,Vasiliev I ,Martin R M 2002 *Phys. Rev. A* **65** 033202
- [31] Joshi K ,Kanhere D G 2003 *Phys. Rev. A* **65** 043203
- [32] Shetty S ,Pal S ,Kanhere D G 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 7288
- [33] Ma L ,Zhao J J ,Wang J G ,Wang B L ,Lu Q L ,Wang G H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125439
- [34] Zhao W J ,Yang Z ,Yan Y L ,Lei X L ,Ge G X ,Wang Q L ,Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** (in Chinese) [赵文杰、杨 致、闫玉丽、雷雪玲、葛桂贤、王清林、罗有华 2007 物理学报 **56**] (待发表)
- [35] Wang J ,Han J G 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 244303
- [36] Xiang J ,Wei S H ,Yan X H ,You J Q ,Mao Y L 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4251

First principles study of the ground-state structures and magnetism of $Zr_n Fe$ ($n = 2-13$) clusters

Zhao Wen-Jie¹⁾ Wang Qing-Lin¹⁾ Ren Feng-Zhu¹⁾ Luo You-Hua^{1,2)}

¹⁾ School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China

²⁾ School of Science, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

(Received 13 January 2007 ; revised manuscript received 4 February 2007)

Abstract

The geometries, total energies and frequencies of $Zr_n Fe$ ($n = 2-13$) clusters have been systematically investigated by using density functional theory with the generalized gradient approximation, and the equilibrium geometries at different spin multiplicities as well as the ground-state structures have been determined. The calculated results of the averaged binding energy, the second-order difference of cluster energies as well as the HOMO-LUMO gap of the $Zr_n Fe$ ($n = 2-13$) clusters indicate that the relative stabilities of $Zr_5 Fe$, $Zr_7 Fe$ and $Zr_{12} Fe$ are stronger than that of other sized clusters. The true ground state for $Zr_{12} Fe$ cluster has icosahedral structure with I_h symmetry, and moreover, the stability of $Zr_{12} Fe$ is strongest among all the investigated clusters. In addition, not only the relative stabilities of $Zr_5 Fe$, $Zr_7 Fe$ and $Zr_{12} Fe$ clusters are stronger than other sized clusters, but also they are all magnetic clusters (however, the magnetic moment of Zr_n clusters is quenched for $n \geq 5$), thus it can be seen that we can acquire magnetic clusters with higher stabilities by choosing appropriate doping atom. Mulliken population analysis shows that there is a weak charge transfer from Zr atoms to Fe atom except for $Zr_{12} Fe$ cluster, in which a small amount of charge transfers from Fe atom to Zr atoms.

Keywords : $Zr_n Fe$ clusters, density-functional theory (DFT), spin multiplicity, magnetic moment

PACC : 3640, 6146, 3520