

# 密度泛函理论计算 $\text{Ge}_n\text{Fe}$ ( $n = 1-8$ ) 团簇的 基态结构及其磁性

赵文杰<sup>1)</sup> 杨 致<sup>1)</sup> 闫玉丽<sup>1)</sup> 雷雪玲<sup>1)</sup> 葛桂贤<sup>1)</sup> 王清林<sup>1)</sup> 罗有华<sup>1)2)</sup>

1) 河南大学物理与信息光电子学院, 开封 475001)

2) 华东理工大学理学院, 上海 200237)

(2006 年 9 月 13 日收到, 2006 年 9 月 21 日收到修改稿)

基于第一性原理, 利用密度泛函理论中的广义梯度近似 (GGA) 对  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  ( $n = 1-8$ ) 团簇进行了结构优化、能量及频率的计算, 得到了  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  ( $n = 1-8$ ) 团簇在不同自旋多重度下的平衡构型及其基态结构. 结果表明:  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  混合团簇的平均结合能明显比相应纯锗团簇的平均结合能有所增大, 即掺杂 Fe 原子可以提高锗团簇的稳定性. 纯锗团簇的基态除了  $\text{Ge}_2$  为自旋三重态外其他均为单重态, 而混合团簇  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  ( $n = 1-8$ ) 的基态均为自旋三重态. 对  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  ( $n = 1-8$ ) 团簇的磁性做了较系统的研究, 发现团簇总磁矩随团簇尺寸增大基本稳定在  $2\mu_B$  (只有  $\text{Ge}_8\text{Fe}$  的总磁矩  $2.391\mu_B$  较明显地偏离了  $2\mu_B$ ), 另外团簇中 Fe 原子的磁矩在  $2.5\mu_B$  左右振荡.

关键词:  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  团簇, 密度泛函理论 (DFT), 自旋多重度, 磁矩

PACC: 3640, 6146, 3520

## 1. 引 言

众所周知, 单晶锗是制造晶体管和二极管的一种重要的半导体材料, 随着团簇科学的不断升温<sup>[1-5]</sup>, 锗团簇自然也受到人们越来越多的关注<sup>[6-8]</sup>. Wang 等人<sup>[6]</sup>结合遗传算法利用 DFT-GGA 方法研究了  $\text{Ge}_n$  ( $n = 2-25$ ) 团簇, 他们发现在  $13 \leq n \leq 18$  范围内, 锗团簇的几何构型以笼状为主,  $\text{Ge}_{19}$  则是近球状的密排结构, 对于更大尺寸的锗团簇则出现了密堆积结构和层状结构交替出现的现象; Wang 等人<sup>[7]</sup>基于密度泛函理论利用 B3LYP/LanL2DZ 方法研究了  $\text{CuGe}_n$  ( $n = 2-13$ ), 他们发现  $\text{CuGe}_n$  团簇的生长模式不同于纯  $\text{Ge}_n$  团簇, 并且  $\text{CuGe}_5$ ,  $\text{CuGe}_{10}$  和  $\text{CuGe}_{13}$  的稳定性明显高于相应的纯锗团簇; 另外, Wang 等人<sup>[8]</sup>还研究了镍掺杂的锗团簇  $\text{NiGe}_n$  ( $n = 1-13$ ), 他们的研究表明: 当  $n \leq 6$  时,  $\text{NiGe}_n$  团簇中 Ni 原子的电荷向 Ge 原子转移; 然而当  $n \geq 7$  时, 电荷则从 Ge 原子转移到 Ni 原子. 以上研究表明, 掺杂锗团簇有着许多新奇性质, 而铁又是一种非常重要的过渡金属, 因而研究 Fe 掺杂的 Ge 团簇将是非常

有意义的, 而且对进一步认识其他过渡金属掺杂锗团簇的性质也将是有帮助的.

## 2. 计算方法

本文采用密度泛函理论下的广义梯度近似 (GGA) 进行构型优化和电子结构计算. 在 GGA 方案中, 我们选择 Becke<sup>[9]</sup> 的交换梯度修正和 Perdew-Wang<sup>[10]</sup> 的关联修正, 并采用带极化的双数原子基组 (DND) 进行全电子计算. 电子结构计算以体系的能量是否收敛为判据, 精度优于  $10^{-5}$  a. u. . 结构优化以梯度、位移和能量是否收敛为判据, 梯度和位移收敛精度均优于  $10^{-3}$  a. u. , 能量收敛精度优于  $10^{-5}$  a. u. . 所有计算均采用 DMol3 软件包<sup>[11]</sup>.

为了确定  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  团簇的基态构型, 本文采取如下方法: 对每一具体尺寸的  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  团簇, 在某一确定的自旋多重度下选取尽可能多的初始构型进行结构优化及能量、频率计算, 最后得到的能量最低的团簇即为该自旋多重度下团簇的最低能量结构, 依此可以找到所有可能的自旋多重度下的最低能量结构, 最后比较不同自旋多重度下的最低能量结构, 其中能量最低并且频率为正的团簇即为基态团簇.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. $\text{Ge}_n\text{Fe}$ ( $n=1-8$ )团簇的几何构型及其稳定性

图 1 给出了  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  团簇的几何结构,表 1 列出了  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  团簇的性质参数.为了便于区分,我们在团簇后面的括号内标明了其自旋多重度,如  $\text{Ge}_4\text{Fe}(3)$  表示自旋三重态下的  $\text{Ge}_4\text{Fe}$  团簇.需要说明一下,图 1 中的各个团簇均为相应自旋多重度下的最低能量结构,这是由于同一自旋多重度下的平衡结构往往有多个,在此只给出了最低能量结构.如上所讲的  $\text{Ge}_4\text{Fe}(3)$  就是  $\text{Ge}_4\text{Fe}$  团簇在自旋三重态下的最低能量结构.

对于  $\text{GeFe}$  团簇,基态的自旋多重度为 3,此时  $\text{Ge-Fe}$  键长为 0.225 nm.而  $\text{GeFe}(5)$  和  $\text{GeFe}(7)$  的  $\text{Ge-Fe}$  键长分别为 0.230 nm 和 0.235 nm,即  $\text{Ge-Fe}$  键长随自旋多重度的增大而增加.表 1 给出了相对能量(团簇能量与相应基态团簇能量之差),从中可知  $\text{GeFe}(5)$  的能量高出基态团簇  $\text{GeFe}(3)$  0.394 eV,而  $\text{GeFe}(7)$  的能量高出基态 1.429 eV,显然 7 重态的  $\text{GeFe}$  稳定性最差.对于  $\text{Ge}_2\text{Fe}$ ,优化出的平衡构型均为等腰三角形.其中基态团簇  $\text{Ge}_2\text{Fe}(3)$  的顶

角  $\theta = 64.43^\circ$ ,腰长 0.228 nm; $\text{Ge}_2\text{Fe}(5)$ , $\text{Ge}_2\text{Fe}(1)$  和  $\text{Ge}_2\text{Fe}(7)$  的顶角分别为  $61.68^\circ$ , $67.42^\circ$  和  $64.49^\circ$ ,腰长分别为 0.237 nm,0.223 nm 和 0.244 nm. $\text{Ge}_2\text{Fe}(5)$  和  $\text{Ge}_2\text{Fe}(1)$  的能量与基态团簇比较接近,分别高出基态 0.13 eV,0.22 eV;而  $\text{Ge}_2\text{Fe}(7)$  的能量高出基态 1.61 eV,显然  $\text{Ge}_2\text{Fe}(7)$  的稳定性最低.从文献 [12] 可知  $\text{Si}_2\text{Fe}$  基态结构也为等腰三角形(顶角  $\theta = 62.61^\circ$ ,腰长 0.217 nm),即  $\text{Ge}_2\text{Fe}$  和  $\text{Si}_2\text{Fe}$  有着几乎完全一样的基态结构. $\text{Ge}_3\text{Fe}$  基态团簇的自旋多重度也为 3,结构为 Fe 原子位于锥顶的正三角锥, $\text{Ge-Fe}$  键长 0.234 nm,正三角形的锥底边长为 0.267 nm. $\text{Ge}_3\text{Fe}(5)$  和  $\text{Ge}_3\text{Fe}(1)$  的能量分别高出基态 0.539 eV 和 0.611 eV,而  $\text{Ge}_3\text{Fe}(7)$  的能量则高出基态 1.727 eV,且其振动频率有两个虚频( $-93.28 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-85.35 \text{ cm}^{-1}$ ),表明  $\text{Ge}_3\text{Fe}(7)$  为非稳定的过渡态.从文献 [12] 可以知道, $\text{Si}_3\text{Fe}$  的最低能量结构为平面菱形结构,而正三角锥结构的  $\text{Si}_3\text{Fe}$  仅是亚稳态.对于  $\text{Ge}_4\text{Fe}$ ,基态团簇  $\text{Ge}_4\text{Fe}(3)$  是个帆船形的结构, $\text{Ge}_4\text{Fe}(5)$  的结构与  $\text{Ge}_4\text{Fe}(3)$  相似,但是其能量高出基态 0.609 eV, $\text{Ge}_4\text{Fe}(1)$  是个由三个三角形堆积而成的平面结构,其能量高出基态 0.995 eV,而且其振动频率有一虚频( $-41.91 \text{ cm}^{-1}$ ),说明  $\text{Ge}_4\text{Fe}$

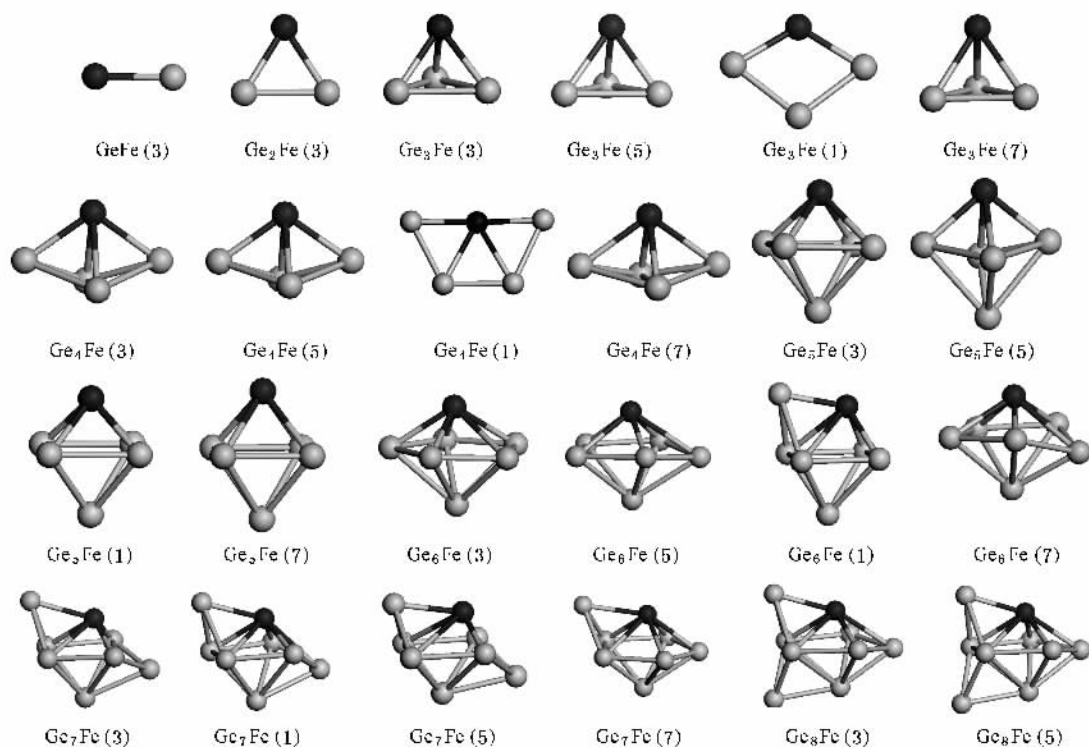


图 1  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  ( $n=1-8$ )团簇的几何构型

(1)是个过渡态,而 Ma 等人发现<sup>[12]</sup>在  $\text{Si}_n\text{Fe}$  体系中由三个三角形堆积形成的  $\text{Si}_4\text{Fe}$  平面结构是最稳定的。 $\text{Ge}_4\text{Fe}(7)$  的结构类似于基态团簇,但其能量高出基态 1.274 eV,说明 7 重态的  $\text{Ge}_4\text{Fe}$  结构是非常不稳定的。对于  $\text{Ge}_5\text{Fe}$ , 仍然是三重态结构能量最低,基态团簇  $\text{Ge}_5\text{Fe}(3)$  的几何结构为 Fe 原子位于顶点的四角双锥,这和  $\text{Si}_5\text{Fe}$  团簇的基态结构是一致的。而 5 重态、单重态和 7 重态的能量分别高出基态 0.609 eV, 0.642 eV, 1.578 eV; 从图 1 可以看出,除  $\text{Ge}_5\text{Fe}(5)$  外,其他三种构型是非常相似的。对于  $\text{Ge}_6\text{Fe}$ , 基态团簇  $\text{Ge}_6\text{Fe}(3)$  是个五边双锥, Fe 原子位于锥顶,由文献 [12] 可知  $\text{Si}_6\text{Fe}$  基态结构也是 Fe 原子位于锥顶的五边双锥。 $\text{Ge}_6\text{Fe}(5)$  和  $\text{Ge}_6\text{Fe}(7)$  均为畸变的五边双锥,  $\text{Ge}_6\text{Fe}(1)$  是个戴 Ge 帽的四边双锥,  $\text{Ge}_6\text{Fe}(5)$ ,  $\text{Ge}_6\text{Fe}(1)$  和  $\text{Ge}_6\text{Fe}(7)$  的能量分别高出基态 0.382 eV, 0.464 eV 和 1.412 eV, 同样是 7 重态的稳定性最差。对于  $\text{Ge}_7\text{Fe}$ , 基态团簇  $\text{Ge}_7\text{Fe}(3)$  是个戴两个 Ge 原子帽的四边双锥, 亚稳态  $\text{Ge}_7\text{Fe}(1)$ ,  $\text{Ge}_7\text{Fe}(5)$  的结构和基态相似, 能量分别高出基态 0.407 eV, 0.641 eV; 自旋 7 重态结构  $\text{Ge}_7\text{Fe}(7)$  的能量高出基态 1.657 eV 且振动频率中有虚频 ( $-40.96 \text{ cm}^{-1}$ ) 因而  $\text{Ge}_7\text{Fe}(7)$  仅仅是个过渡态。对于  $\text{Ge}_8\text{Fe}$ , 我们只得到了三重态和五重态的平衡结构, 二者均为戴两个 Ge 原子帽的五边双锥; 计算表明三重态结构  $\text{Ge}_8\text{Fe}(3)$  的能量比五重态  $\text{Ge}_8\text{Fe}(5)$  的能量低了 0.154 eV, 所以基态团簇仍然是自旋三重态。由上可知  $\text{Ge}_n\text{Fe}(n=1-8)$  基态团簇的自旋多重度均为 3, 7 重态的平衡结构稳定性往往最低, 而我们用同样方法计算发现纯锗团簇除了  $\text{Ge}_2$  是自旋三重态外其他均为自旋单重态。

为了进一步研究团簇的稳定性, 表 2 列出了  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  团簇的平均结合能  $E_b$ 、最高占据分子轨道 (HOMO) 能级  $E_H$ 、最低空分子轨道 (LUMO) 能级  $E_L$  以及两者之间的能隙  $E_{\text{gap}}$  并给出了铁原子所带电荷。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, 平均结合能的定义为团簇的结合能除以组成团簇的原子总数, 其定义式如下:

$$E_b(n) = \frac{[E_t(\text{Fe}) + nE_t(\text{Ge}) - E_t(\text{Ge}_n\text{Fe})]}{n+1}, \quad (1)$$

其中  $E_t(\text{Fe})$ ,  $E_t(\text{Ge})$  分别表示自由 Fe 原子及自由 Ge 原子的能量,  $E_t(\text{Ge}_n\text{Fe})$  则代表  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  团簇的能

表 1  $\text{Ge}_n\text{Fe}(n=1-8)$  团簇的性质参数

团簇	多重度	几何构型	对称性	相对能量/eV
$\text{GeFe}$	3	线性结构	$C_{\infty v}$	0
	5	线性结构	$C_{\infty v}$	0.394
	7	线性结构	$C_{\infty v}$	1.429
$\text{Ge}_2\text{Fe}$	3	等腰三角形	$C_{2v}$	0
	5	等腰三角形	$C_{2v}$	0.13
	1	等腰三角形	$C_{2v}$	0.22
	7	等腰三角形	$C_{2v}$	1.61
$\text{Ge}_3\text{Fe}$	3	正三棱锥	$C_{3v}$	0
	5	四面体	$C_s$	0.539
	1	平面结构	$C_{2v}$	0.611
	7	正三棱锥	$C_{3v}$	1.727
$\text{Ge}_4\text{Fe}$	3	帆船形	$C_{2v}$	0
	5	帆船形	$C_{2v}$	0.609
	1	平面结构	$C_{2v}$	0.995
	7	帆船形	$C_{2v}$	1.274
$\text{Ge}_5\text{Fe}$	3	四边双锥	$C_{4v}$	0
	5	八面体	$C_{2v}$	0.609
	1	四边双锥	$C_{4v}$	0.642
	7	四边双锥	$C_{4v}$	1.578
$\text{Ge}_6\text{Fe}$	3	畸变五边双锥	$C_s$	0
	5	畸变五边双锥	$C_s$	0.382
	1	戴帽四边双锥	$C_s$	0.464
	7	畸变五边双锥	$C_s$	1.412
$\text{Ge}_7\text{Fe}$	3	双戴帽四边双锥	$C_s$	0
	1	双戴帽四边双锥	$C_s$	0.407
	5	双戴帽四边双锥	$C_s$	0.641
	7	戴帽五边双锥	$C_s$	1.657
$\text{Ge}_8\text{Fe}$	3	双戴帽五边双锥	$C_s$	0
	5	双戴帽五边双锥	$C_s$	0.154

量。从表 2 可以知道对于一定尺寸的团簇, 基态团簇的平均结合能是最大的, 这进一步说明了基态团簇的稳定性最高。例如, 对于  $\text{Ge}_5\text{Fe}$  团簇, 三重态结构  $\text{Ge}_5\text{Fe}(3)$  的能量是最低的, 由表 2 可知其平均结合能也是最大的。最高占据分子轨道能级  $E_H$  的高低反映了团簇失去电子能力的强弱, 根据 Koopmans 定理, 这里  $E_H$  的负值代表了团簇的第一电离能。从表 2 可知, 对于一定尺寸的团簇来说, 基态团簇的  $E_H$  最小(绝对值最大)因而基态团簇最不容易失去电子。另外大家知道能隙的大小反映了电子从 HOMO 向 LUMO 发生跃迁的能力, 在某种程度上代

表示了团簇的化学活性.从表 2 可以看出,尽管不是所有的基态团簇的能隙都是最大的,但是整体而言基

态团簇的能隙是比较大的,进一步说明了其化学活性较低.

表 2  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  ( $n = 1-8$ )团簇的电子性质

团簇	多重度	平均结合能/eV	$E_H$ /eV	$E_L$ /eV	$E_{\text{gap}}$ /eV	Fe 原子带的电荷/e
GeFe	3	1.822	-3.700	-3.020	0.68	0.06
	5	1.625	-3.316	-3.314	0.002	0.104
	7	1.107	-3.505	-2.695	0.81	0.252
Ge <sub>2</sub> Fe	3	2.438	-4.075	-3.845	0.23	0.132
	5	2.395	-3.822	-3.758	0.064	0.294
	1	2.364	-4.291	-3.312	0.979	0.06
	7	1.901	-3.133	-3.822	-0.689	0.294
Ge <sub>3</sub> Fe	3	2.772	-3.967	-3.961	0.006	0.175
	5	2.638	-4.214	-4.006	0.208	0.248
	1	2.619	-4.826	-3.648	1.178	0.178
	7	2.340	-3.997	-3.991	0.006	0.320
Ge <sub>4</sub> Fe	3	2.963	-4.655	-3.671	0.984	0.301
	5	2.841	-4.267	-4.059	0.208	0.267
	1	2.764	-4.579	-4.002	0.577	0.267
	7	2.708	-4.261	-4.117	0.144	0.374
Ge <sub>5</sub> Fe	3	3.169	-5.065	-3.822	1.24	0.283
	5	3.068	-4.300	-4.274	0.006	0.342
	1	3.062	-4.844	-3.884	0.96	0.241
	7	2.906	-4.126	-4.459	-0.333	0.412
Ge <sub>6</sub> Fe	3	3.199	-5.016	-4.123	0.893	0.304
	5	3.145	-4.305	-3.837	0.468	0.369
	1	3.134	-4.774	-3.699	1.075	0.187
	7	2.998	-4.656	-4.966	-0.31	0.390
Ge <sub>7</sub> Fe	3	3.262	-4.753	-4.171	0.582	0.302
	1	3.211	-4.524	-4.191	0.333	0.248
	5	3.181	-4.394	-4.383	0.011	0.317
	7	3.054	-3.773	-3.573	0.200	0.440
Ge <sub>8</sub> Fe	3	3.234	-4.508	-4.163	0.345	0.384
	5	3.217	-4.330	-3.919	0.411	0.326

对于混合团簇而言,很重要的一点就是看它的稳定性是否比相应的纯团簇的稳定性高,如果掺杂后团簇的稳定性没有增加,那么掺杂就没有太多的实际意义.由图 2 可以清楚地看出,混合团簇  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  的平均结合能明显高于相应的纯  $\text{Ge}_n$  团簇,即通过掺杂 Fe 原子可以提高锗团簇的稳定性,由此可知掺杂 Fe 原子是比较有意义的、有价值的.另外值得一提的是,Fe 原子掺杂在硅团簇中也比较明显地提高了团簇的稳定性.

### 3.2. $\text{Ge}_n\text{Fe}$ 团簇的磁性

表 3 给出了  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  基态团簇的总磁矩以及团簇中 Fe 原子的磁矩等参数.在此是依据 Mulliken 布局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相减求得的磁矩.从表 3 中可知对于所有的基态团簇,其 Fe 原子的磁矩在  $2.375\mu_B$  到  $3.415\mu_B$  之间,均大于 bcc 体结构中的 Fe 原子磁

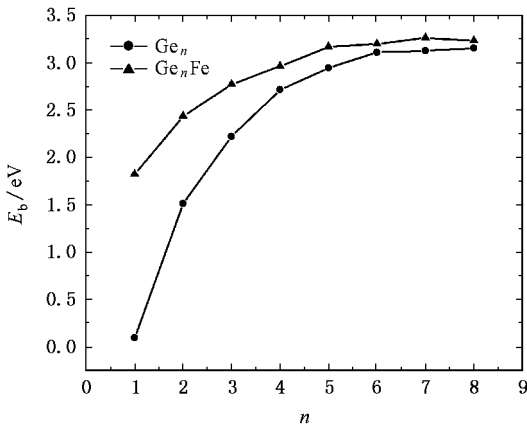


图2  $Ge_n Fe$  ( $n=1-8$ )及  $Ge_n$  ( $n=1-8$ )团簇的平均结合能  $E_b$  随团簇尺寸  $n$  的变化

表3  $Ge_n Fe$  ( $n=1-8$ )基态团簇总磁矩、团簇中 Fe 原子磁矩、Fe 原子 3d 4s 和 4p 轨道磁矩以及轨道的电子占据数(括号中的数字)

团簇	团簇总磁矩/ $\mu_B$	Fe 原子磁矩/ $\mu_B$	3d	4s	4p
GeFe	2	3.415	2.90(6.819)	0.53(1.034)	-0.02(0.084)
Ge <sub>2</sub> Fe	2	2.536	2.29(6.876)	0.19(0.803)	0.05(0.181)
Ge <sub>3</sub> Fe	2.001	2.444	2.30(6.947)	0.11(0.696)	0.02(0.170)
Ge <sub>4</sub> Fe	2	2.574	2.47(6.918)	0.10(0.610)	-0.00(0.162)
Ge <sub>5</sub> Fe	1.999	2.632	2.47(6.814)	0.12(0.649)	0.04(0.243)
Ge <sub>6</sub> Fe	2.022	2.618	2.43(6.807)	0.15(0.629)	0.03(0.250)
Ge <sub>7</sub> Fe	2	2.375	2.17(6.847)	0.15(0.549)	0.05(0.292)
Ge <sub>8</sub> Fe	2.391	2.639	2.47(6.813)	0.12(0.505)	0.04(0.289)

表3同时给出了 Fe 原子的 3d 4s 和 4p 轨道占据数以及轨道上电子所提供的磁矩.由表3可知  $Ge_n Fe$  团簇中 Fe 原子的磁矩主要是由 3d 轨道电子提供的,例如在  $Ge_5 Fe$  团簇中,Fe 原子的总磁矩是  $2.632\mu_B$ ,其中 3d 轨道贡献了  $2.471\mu_B$ (占总磁矩的 93.88%)而 4s 和 4p 轨道仅仅贡献了  $0.125\mu_B$  和  $0.041\mu_B$ .众所周知自由 Fe 原子的价电子结构是  $3d^6 4s^2$ ,从表3可以知道在  $Ge_n Fe$  团簇中 Fe 原子的 3d 和 4p 轨道得到了额外的电子,而 4s 轨道则失去了电子,即在  $Ge_n Fe$  团簇中 Fe 原子的 4s 电子向自身的 3d 和 4p 轨道转移,形成了 sp-d 杂化,这与纯铁团簇中 Fe 原子形成的 sp-d 杂化类似<sup>[13]</sup>.另外,由于 3d 和 4p 轨道得到的电子总数小于 4s 轨道失去的电子,因此 Fe 原子的电子还向 Ge 原子进行了转移,这一点由表2给出的 Fe 原子所带电荷为正也可以看出.从表2可以知道不仅 Fe 原子所带电荷为正,而且基态团簇中 Fe 原子所带得正电荷随着团簇尺寸增大也在不断增加,这些结果和文献[12]的结论是

矩  $2.200\mu_B$ .另外还可以看出  $Ge_n Fe$  基态团簇中 Fe 原子的磁矩随团簇尺寸的增大并没有出现单调增或单调减的趋势,而是在  $2.5\mu_B$  左右振荡,这种现象与 Fe 掺入硅团簇是相似的<sup>[12]</sup>.Ma 等人曾经研究过  $Si_n Fe$  团簇的基态结构和磁性,发现  $Si_n Fe$  小团簇中 Fe 原子磁矩的大小随团簇尺寸的增大在  $1.9\mu_B$  到  $2.5\mu_B$  之间振荡.以上相似性显然是由于锗和硅属于同一主族,它们有着相似的结构的原因.另外,由表3可知除了  $Ge_8 Fe$  团簇的总磁矩为  $2.391\mu_B$  外,其他团簇的总磁矩基本都稳定在  $2\mu_B$ ,因而  $Ge_n Fe$  团簇的平均磁矩(即团簇总磁矩与组成团簇的原子数之比)随团簇尺寸的增大是减小的.

非常相似的,这同样是由于 Ge 和 Si 属于同一主族有着相似的结构的原因.

下面分析  $Ge_n Fe$  团簇中 Fe 原子的磁矩随着团簇尺寸的增大在  $2.5\mu_B$  上下变动的的原因.从表3不难看出,团簇中 Fe 原子 3d 轨道上的电子数随  $n$  的增大始终在 6.807 到 6.947 之间浮动,另外具体的计算表明自旋向上的电子占据数在 4.512 到 4.863 间浮动,自旋向下的占据数在 1.956 和 2.335 之间振动.由上可知,对于任意尺寸的  $Ge_n Fe$  团簇,自旋向上的电子占据数和自旋向下的电子占据数没有出现简单的彼消此长现象,因此团簇中 Fe 原子 3d 轨道磁矩既不会单调增也不会单调减.其次,不同尺寸团簇的 4s 轨道电子提供的磁矩是比较稳定的,其中只有 GeFe 的 4s 轨道磁矩为  $1.034\mu_B$  明显较大,其他团簇的 4s 轨道电子贡献的磁矩基本在  $0.6\mu_B$  左右.另外,与 3d 和 4s 轨道相比 4p 轨道电子对总磁矩的影响很小.以上几种因素共同导致了  $Ge_n Fe$  团簇中 Fe 原子磁矩随着团簇尺寸的变化在  $2.5\mu_B$  上

下轻微波动.

## 4. 结 论

1. 混合团簇  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  ( $n=1-8$ ) 的平均结合能明显高于相应的  $\text{Ge}_n$  团簇, 即通过掺杂 Fe 原子可以提高锗团簇的稳定性, 这和掺杂 Fe 原子可以提高硅团簇的稳定性是一致的.

2.  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  ( $n=1-8$ ) 基态团簇均为自旋三重态, 这和相应的  $\text{Si}_n\text{Fe}$  ( $n=1-8$ ) 基态团簇均为自旋三重态是一致的; 另外对于  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  团簇而言, 自旋七重态结构的稳定性往往最低.

3.  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  ( $n=1-8$ ) 团簇总磁矩随团簇尺寸增大基本稳定在  $2\mu_B$  (其中只有  $\text{Ge}_8\text{Fe}$  的磁矩  $2.391\mu_B$  较明显地偏离了  $2\mu_B$ ), 同时团簇中 Fe 原子的磁矩在  $2.5\mu_B$  左右振荡.

- [ 1 ] Ding C G, Yang J L, Li Q X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1907 (in Chinese) [ 丁长庚、杨金龙、李群祥 2001 物理学报 **50** 1907 ]
- [ 2 ] Li E L, Yang C J, Chen G C, Wang X W, Ma D M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4117 (in Chinese) [ 李恩玲、杨成军、陈贵灿、王雪雯、马德明 2005 物理学报 **54** 4117 ]
- [ 3 ] Chen Y H, Zhang C R, Ma J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 171 (in Chinese) [ 陈玉红、张材荣、马 军 2006 物理学报 **55** 171 ]
- [ 4 ] Ge G X, Jing Q, Yang Z, Yan Y L, Lei X L, Zhao W J, Wang Q L, Luo Y H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4548 (in Chinese) [ 葛桂贤、井 群、杨致、闫玉丽、雷雪玲、赵文杰、王清林、罗有华 2006 物理学报 **55** 4548 ]
- [ 5 ] Chang Z W, Wang Q L, Luo Y H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4553 (in Chinese) [ 常志文、王清林、罗有华 2006 物理学报 **55** 4553 ]
- [ 6 ] Wang J L, Wang G H, Zhao J J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 205411
- [ 7 ] Wang J, Han J G 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 244303
- [ 8 ] Wang J, Han J G 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7820
- [ 9 ] Becke A D 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 1053
- [ 10 ] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **54** 13244
- [ 11 ] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [ 12 ] Ma L, Zhao J J, Wang J G, Wang B L, Lu Q L, Wang G H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125439
- [ 13 ] Gong X G, Zheng Q Q 1995 *J. Phys. Condens. Matter* **7** 2424

# Ground-state structures and magnetisms of $\text{Ge}_n\text{Fe}$ ( $n = 1-8$ ) clusters :The density functional investigations

Zhao Wen-Jie<sup>1)</sup> Yang Zhi<sup>1)</sup> Yan Yu-Li<sup>1)</sup> Lei Xue-Ling<sup>1)</sup> Ge Gui-Xian<sup>1)</sup> Wang Qing-Lin<sup>1)</sup> Luo You-Hua<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup> School of Physics and Information Optoelectronics, Henan University, Kaifeng 475001, China)

<sup>2)</sup> School of Science, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

( Received 13 September 2006 ; revised manuscript received 21 September 2006 )

## Abstract

The geometries, total energies, and frequencies of  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  ( $n = 1-8$ ) clusters have been systematically investigated 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 indicate that the average binding energy of the  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  clusters is obviously higher than that of the corresponding pure  $\text{Ge}_n$  clusters, which implies that the doping of Fe atom can enhance the stability of the germanium clusters. Except for  $\text{Ge}_2$  with triplet multiplicity, the ground-state structures of pure germanium clusters are spin singlet; however, the  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  clusters are all triplet. We also systematically studied magnetic properties of  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  clusters and found that the total magnetic moment of cluster stabilizes at about  $2\mu_B$  (except for  $\text{Ge}_8\text{Fe}$  with total moment of  $2.391\mu_B$ ), and the magnetic moment of Fe atom stabilizes around  $2.5\mu_B$ .

**Keywords** :  $\text{Ge}_n\text{Fe}$  clusters, density functional theory (DFT), spin multiplicity, magnetic moment

**PACC** : 3640, 6146, 3520