

密度泛函理论对 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇结构和性质的研究*

王清林¹⁾ 葛桂贤^{1)†} 赵文杰¹⁾ 雷雪玲¹⁾ 闫玉丽¹⁾ 杨 致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)

(2006 年 7 月 13 日收到, 2006 年 10 月 29 日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的广义梯度近似(GGA)对 CoBe_n ($n = 1-12$)团簇的几何构型进行优化,并对能量、频率和磁性进行了计算,同时考虑了电子的自旋多重度.得到了 CoBe_n ($n = 1-12$)团簇最低能量结构的自旋多重度是 2 和 4.在 CoBe_n ($n = 1-12$)团簇中,Co 原子的磁矩出现了奇偶振荡,当 $n = 6$ 时,Co 原子的 4s, 3d 和 Be 原子的 2s, 2p 较强杂化,Co-Be 键长的减小以及对称性的降低导致 Co 原子的磁矩最小.通过对 CoBe_n ($n = 1-12$)团簇电子性质的分析,得出了掺杂可以增强团簇稳定性和有利于增加合金化学活性的结论. $n = 5, 10$ 是团簇的幻数.

关键词: CoBe_n 团簇, 自旋多重度, 磁矩, 电子性质

PACC: 3640, 3640B, 7115M

1. 引 言

团簇可以看作是各种物质由原子、分子向大块物质转变过程中的特殊物相,它的物理和化学性质随着所含原子数目的变化而变化.由于小团簇的物理和化学特性有别于单个原子、分子和块体物质,人们希望合成具有独特性质的由团簇构成的新材料^[1-3].随着纳米材料的发现和高密度存储材料的制备发展,人们对磁性材料的兴趣持续增长.所以研究表面磁性在材料磁性的研究中占有重要的地位.由于这种表面效应很难直接测量,研究起来比较困难.但是对于团簇来说,小团簇具有较大的表面,且小团簇磁性由表及里的变化可作为晶体表面磁性变化的一种近似模拟,因此研究不同大小团簇的磁矩就具有实际的意义.

众所周知,3d 过渡金属团簇 $\text{Fe}_n, \text{Co}_n, \text{Ni}_n$ 比相应的块体有较高的磁性,因此近年来对 $\text{Fe}_n, \text{Co}_n, \text{Ni}_n$ 团簇的研究激起了人们广泛的兴趣. Castro 等^[4]用密度泛函理论下的 LSDA 和 GGA 对 Fe_n, Co_n 和 Ni_n ($n \leq 5$) 进行结构和磁性的研究.吕瑾等^[5]用密度泛函

理论下的 LSDA 和 GGA 对 3d 系列(TM)_n 团簇进行结构和磁性的研究. Reuse 等^[6]对 Ni_{13} 团簇电子结构和磁性进行了研究.罗成林等^[7]用紧束缚近似的方法对 $n \leq 27$ 的镍团簇进行结构和相对稳定性的模拟. Pereiro 等^[8]对 Co_n ($n \leq 5$) 小团簇进行密度泛函理论研究. Fan 等^[9]对 Co_n ($n = 2-8$) 进行了研究.目前,人们对 3d 过渡金属元素 $\text{Fe}_n, \text{Co}_n, \text{Ni}_n$ 组成的原子簇的磁性给予了越来越多的关注^[5, 6, 10], 但还见碱土金属元素与铁磁性元素的混合团簇.铁磁性的 Co 元素掺杂在纯铍团簇中,掺杂团簇的稳定性、磁性质以及其他的物理化学性质将怎样改变,这些都是需要探讨的问题.本文将对碱土金属的 Be 元素与铁磁性的 Co 元素组成的小团簇进行探讨,为以碱土金属原子簇为基础合成新的特殊的功能材料提供理论依据.

2. 计算方法

采用密度泛函理论(DFT)下广义梯度近似(GGA),用 DMol3 软件包^[11]对全部构型进行结构优化和电子结构计算.在 GGA 中,选择 Becke 的交

* 国家自然科学基金(批准号:30174086)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: geguixian@126.com

换梯度修正^[12]和 Perdew2Wang 的关联梯度修正^[13]. 所有的计算均是在 Medium 网格下完成的, 采用带极化的双数值原子基组(DNP)进行全电子计算, 自洽过程以体系的能量和电荷密度分布是否收敛为依据, 精度均优于 10^{-5} a. u. 梯度和位移的收敛精度优于 10^{-2} a. u./nm 和 10^{-4} nm, 对于能量的收敛精度优于 2×10^{-5} a. u.. 另外在计算中, 在缺省轨道占据 Smearing 参数下, 对 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇的所有几何构型进行优化、能量和磁性计算, 在 Smearing 参数为 0.005 a. u. 时计算其频率. 为了对所用计算方法进行标定, 用同样的方法计算了二聚体 Be_2 的键长和振动频率以及二聚体 Co_2 的键长和平均结合能. 计算结果表明, Be_2 键长为 0.247 nm, 振动频率为 243.9 cm^{-1} 与实验值 0.247 nm, 276 cm^{-1} 符合的很好^[14,15], Co_2 键长为 0.222 nm, 结合能为 2.59 eV 与实验值 0.231 nm^[16], 2.75 eV^[17] 符合的很好. 由于该方法很好的描述了铍和钴的二聚体, 于是我们认为这种方法也适用于 CoBe_n 团簇.

3. 结果与讨论

3.1. 几何结构

为了确定 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇的最低能量几何构型, 在考虑自旋多重度的情况下, 对 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇所有可能的几何构型在 GGA 下进行构型优化、能量和频率计算, 把能量最低且最低振动频率为正值的结构确定为最低能量结构. 图 1 给出了 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇的最低能量和一些亚稳态的几何结构, 对于每个尺寸的团簇, 几何结构按能量由低到高排序.

对于 CoBe 二聚体的直线结构, 分别计算了自旋多重度为 2 重态、4 重态、6 重态、8 重态的总能量, 结果表明, 体系处于电子 4 重态时的能量最低. CoBe_2 团簇可能几何结构有直线或三角形, 对这些结构进行优化, 得到了三种同分异构体如图 1 中的 2(a) α (b) α (c) 所示, 其中自旋多重度为 4 的三角形 (C_{2v}) 是最低能量结构. 自旋多重度为 2 的三角形 (C_s) 的能量比最低能量结构高 0.11 eV. 自旋多重度为 6 的线形 ($C_{\infty v}$) 结构和自旋多重度为 8 的三角形 (C_{2v}) 的能量比最低能量结构分别高 0.21 eV 和 4.32 eV. 对于 CoBe_3 团簇, 在考虑自旋多重度的情况下对所有可能的构型进行优化, 最终得到了三角锥、

畸变的三角锥、蝶形、Y 形结构, 其中自旋多重度为 4 的三角锥 (C_{3v}) 是最低能量结构, 自旋多重度为 2 和 6 的三角锥 (C_{3v}) 的能量分别比最低能量结构高 0.064 eV 和 1.26 eV. 自旋多重度为 8 的四边形 (C_{2v}) 结构的能量比最低能量结构高 3.36 eV. CoBe_4 团簇的最低能量结构是自旋多重度为 2 的孪生三角锥 (C_{2v}), 自旋多重度为 2 的三角双锥 (C_1) 能量仅比其高 0.029 eV, 二者可近似看作简并态. 自旋多重度为 4 的三角双锥 (C_{3v}) 的能量比最低能量结构高 0.32 eV. 自旋多重度为 4 和 6 的孪生三角锥 (C_{2v}) 能量比最低能量结构分别高 1.96 eV 和 3.82 eV. CoBe_5 团簇的最低能量结构是自旋多重度为 2 的八面体 (C_{4v}), 自旋多重度为 2 的戴帽三角锥 (C_s) 的能量比最低能量结构高 0.36 eV. 自旋多重度为 4 的戴帽三角锥 (C_s) 的能量比最低能量结构高 0.82 eV. 自旋多重度为 6 和 8 的畸变八面体 (C_s) 的能量分别比最低能量结构高 1.90 eV 和 3.31 eV. CoBe_6 团簇的最低能量结构是自旋多重度为 2 的戴帽畸变八面体 (C_1), 自旋多重度为 4 和 8 的三角双锥 (C_{3v}) 的能量分别比最低能量结构高 0.19 eV, 0.82 eV 和 1.91 eV. CoBe_7 团簇的最低能量结构是自旋多重度为 2 的畸变反三棱柱 (C_s), 自旋多重度为 4 和 8 的畸变反三棱柱 (C_s) 的能量分别比最低能量结构高 0.126 eV, 0.687 eV 和 1.717 eV, 在相同的自旋多重度下, 其他同分异构体的能量都比畸变反三棱柱的能量高. CoBe_8 团簇的最低能量结构是自旋多重度为 4 的畸变反四棱柱, 自旋多重度为 2 的畸变反四棱柱 (C_{2v}) 的能量仅比最低能量结构高 0.008 eV, 这也说明考虑自旋多重度的必要性. 自旋多重度为 6 和 8 的畸变反四棱柱 (C_{2v}) 的能量分别比最低能量结构高 0.49 eV 和 2.1 eV. CoBe_9 团簇的最低能量结构是戴帽反四棱柱 (C_{4v}), 自旋多重度为 4 重态. 自旋多重度为 2 和 8 重态结构的能量分别比最低能量结构高 0.012 eV, 1.102 eV 和 2.658 eV. 在优化的过程中得到了两种亚稳态结构如图 1 中的 9(b) 和 9(c) 所示. 其中 9(b) 是戴帽畸变反棱柱, 和 9(a) 相比只是 Be 原子戴帽位置不同, 9(c) 是六角密堆积结构的一部分. CoBe_{10} 团簇的最低能量结构是戴两个帽的畸变反棱柱 (C_s), 自旋多重度为 2 重态. 三种亚稳态结构如图 1 的 10(b), 10(c) 和 10(d) 所示. 当 $n = 11$ 时出现了二十面体结构, CoBe_{11} 团簇的最低能量结构是自旋多重度为 4 的二十面体 (C_{5v}), 自旋多重

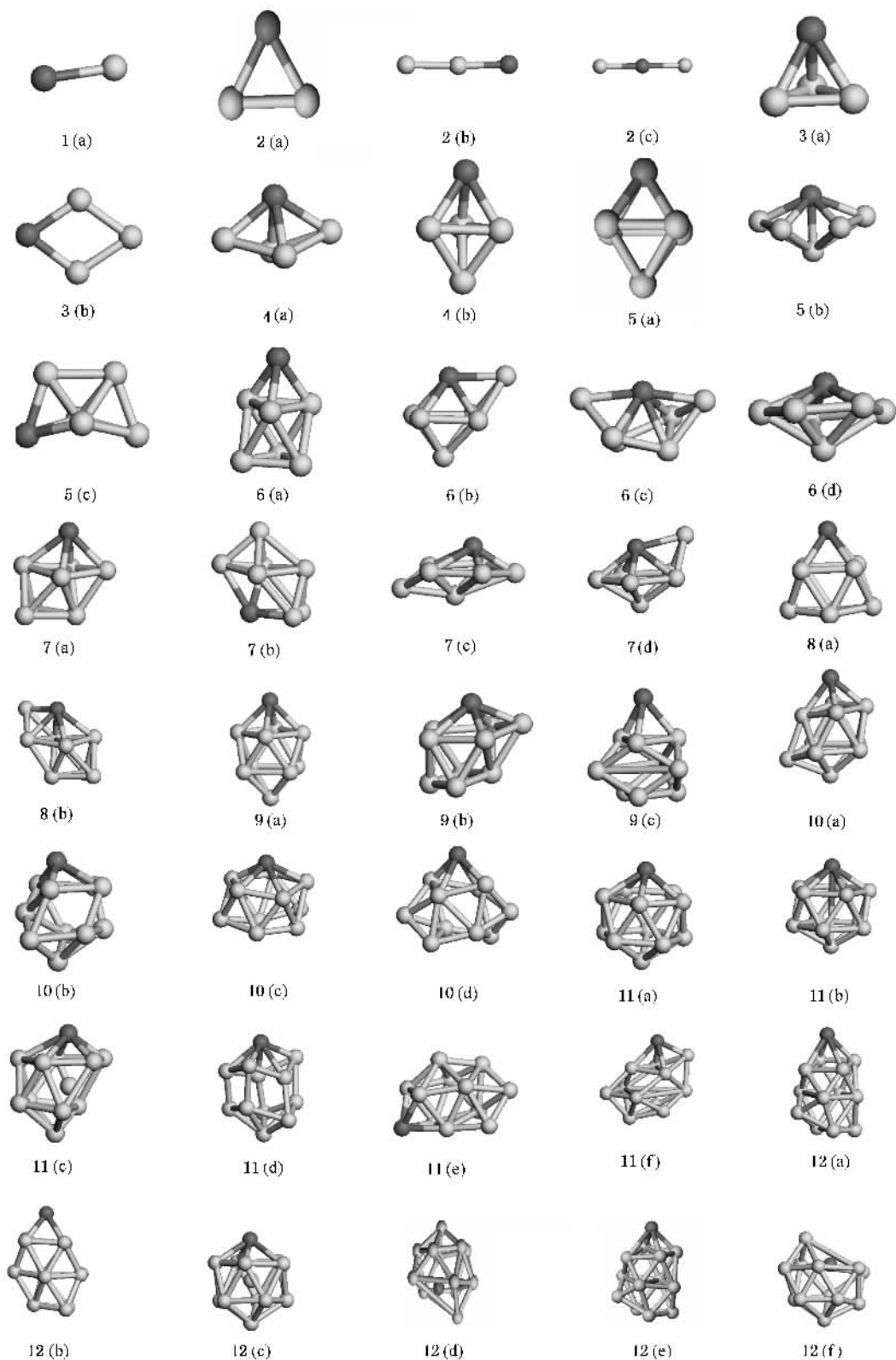


图 1 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇最低能量和一些亚稳态的几何结构(深色代表 Co 原子, 浅色代表 Be 原子)

度为 2 的 6 重态结构的能量分别比最低能量结构高 0.391 eV 和 1.083 eV. CoBe_{12} 团簇的最低能量结构是

自旋多重度为 2 的层状结构(C_{1v}). 五种亚稳态结构如图 1 的 10(b), 10(c), 10(d), 10(e) 和 10(f) 所示.

从上面的分析可以看出 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇最低能量结构的自旋多重度是 2 和 4, 随着团簇尺寸的增加, Co 原子没有陷入 Be 原子形成的笼内, 而是更易于位于表面位置.

3.2. CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇的相对稳定性和化学活性

为了研究团簇的相对稳定性, 图 2 给出了 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇的有限二阶能量差分随团簇尺寸变化规律. 二阶能量差分的计算公式分别为

$$\Delta_2 E = E(\text{CoBe}_{n-1}) + E(\text{CoBe}_{n+1}) - 2E(\text{CoBe}_n), \quad (1)$$

为了便于分析和讨论, 这里用 Be 原子的个数 n 来标识不同的 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇. 其中 $E(n)$ 为 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇的总能量.

众所周知 $\Delta_2 E$ 是反映团簇稳定性的一个很敏感的量, $\Delta_2 E$ 值越大团簇越稳定. 从图 2 可以看出随着团簇尺寸的增大二阶能量差分 $\Delta_2 E$ 呈现出波动性, $n = 5, 10$ 时出现了峰值, 这说明 CoBe_5 和 CoBe_{10} 团簇与近邻团簇相比是相对稳定的.

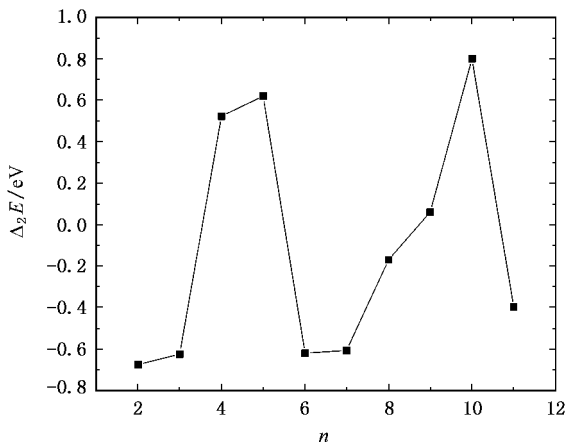


图 2 CoBe_n ($n = 1-12$) 相邻团簇二阶能量差分 ($\Delta_2 E$)

为了清楚地看出 Co 原子对 Be_n 团簇的影响, 在考虑自旋多重度的情况下, 用同样的方法分别计算了 CoBe_n ($n = 1-12$) 和 Be_{n+1} ($n = 1-12$) 的平均结合能和能隙. 平均结合能的计算公式为

$$E_b[\text{Be}_n] = (nE[\text{Be}] - E[\text{Be}_n]) / n, \quad (2)$$

$$E_b[\text{CoBe}_n] = (E[\text{CoBe}_n] + nE[\text{Be}] + E[\text{Co}]) / (n + 1), \quad (3)$$

其中 $E[\text{Be}]$, $E[\text{Be}_n]$, $E[\text{Co}]$ 分别为最稳定结构的 Be, Be_n 和 Co 的总能量.

图 3 和图 4 分别给出了 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇和 Be_{n+1} ($n = 1-12$) 团簇最稳定结构的平均结合能 (E_b) 和能隙 (Gap) 随团簇尺寸的变化规律. 从图 3 可以看出, 随着团簇尺寸的增加 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇和 Be_{n+1} ($n = 1-12$) 团簇最稳定结构的平均结合能一般都是增大的, 因此, 团簇在生长过程中能继续获得能量; CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇的平均结合能比相应的 Be_{n+1} ($n = 1-12$) 团簇的平均结合能明显增加, 说明掺杂团簇的稳定性明显增强. 另外, 从 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇的平均结合能曲线上可以看出当 $n = 5, 10$ 时出现了峰值, 这也说明了 CoBe_5 和 CoBe_{10} 团簇与近邻的团簇相比是相对稳定的.

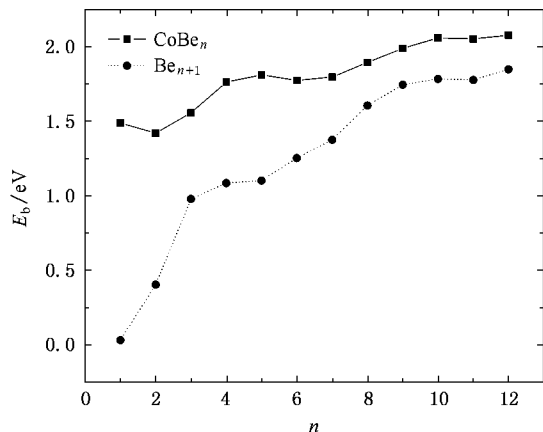


图 3 CoBe_n ($n = 1-12$) 和 Be_{n+1} ($n = 1-12$) 最低能量结构的平均结合能 E_b

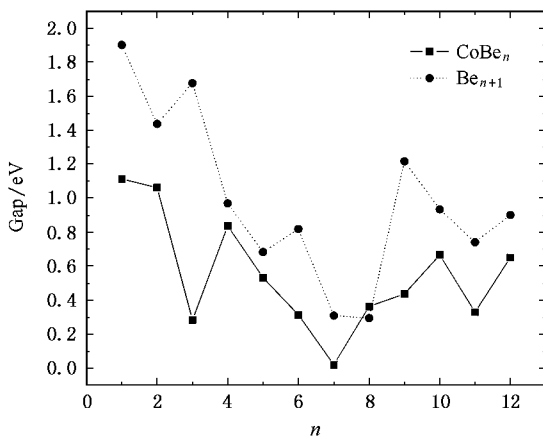


图 4 CoBe_n ($n = 1-12$) 和 Be_{n+1} ($n = 1-12$) 最低能量结构的能隙 (HOMO-LUMO Gap)

从图 4 可以看出随着团簇尺寸的增大, CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇和 Be_{n+1} ($n = 1-12$) 团簇的能隙整

体都呈下降趋势,除 $n = 8$,掺杂团簇的能隙明显比纯铍团簇的能隙小,说明掺杂团簇的化学活性比纯 Be_{n+1} ($n = 1-12$) 团簇强.为了更进一步的说明为什么掺杂团簇的能隙比纯铍团簇的能隙小,我们分析了 s, p, d 轨道的态密度和最高占据轨道(HOMO)及最低未占据轨道(LUMO)的等电荷密度分布图.图5给出了一些团簇的轨道态密度($\text{CoBe}_3, \text{CoBe}_4, \text{CoBe}_6,$

CoBe_{12}),从图5可以清楚地看出费米面附近的态密度主要来自于 p, d 轨道,对于其他尺寸的团簇也类似.图6给出了 CoBe_n ($n = 1-12$) 部分团簇的最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)的等电荷密度分布图.可以看出 HOMO 和 LUMO 主要有 Co 原子的 $3d$ 以及 Be 原子 $2s, 2p$ 组成,因此 spd 杂化致使掺杂团簇的能隙变小,使得 CoBe_n ($n = 1-$

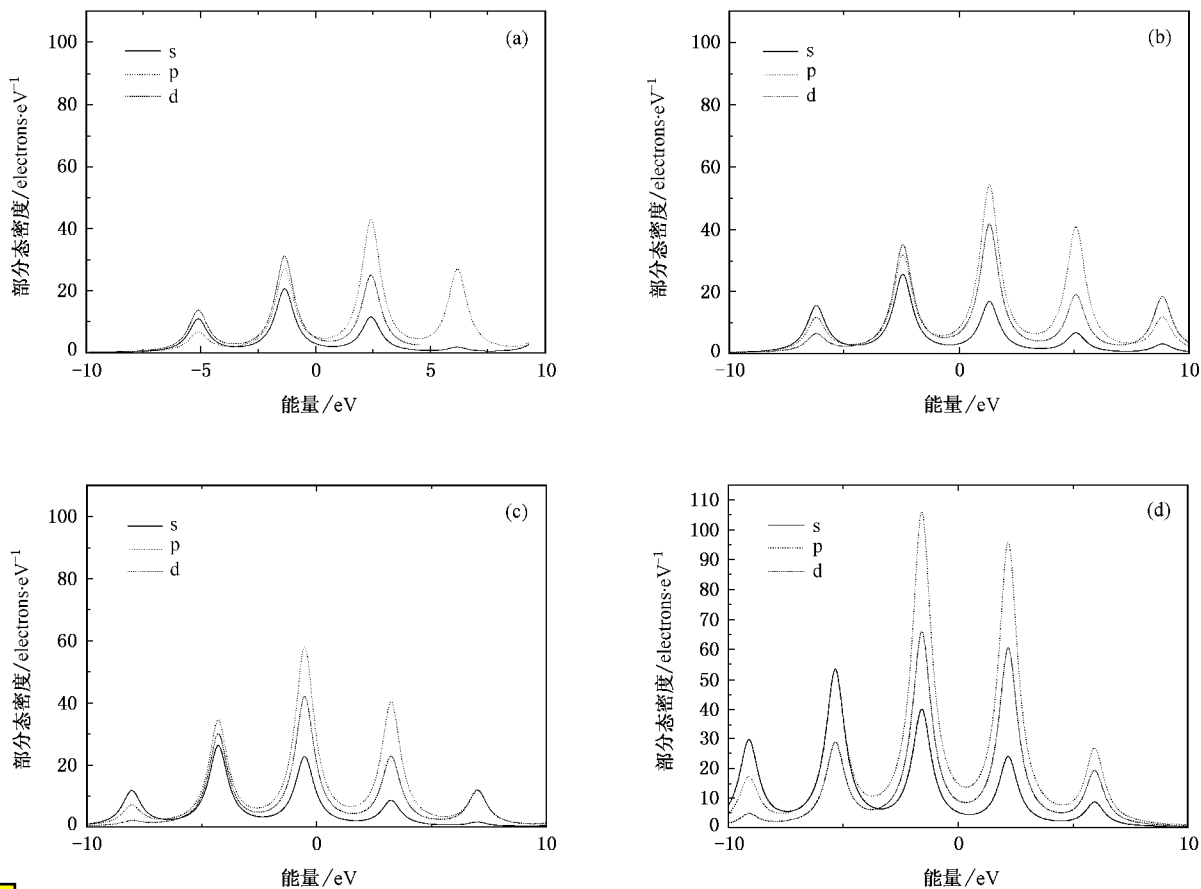


图5 CoBe_3 (a); CoBe_4 (b); CoBe_6 (c)和 CoBe_{12} (d)团簇最低能量结构的 s, p, d 轨道的态密度

12)团簇化学活性增强.

3.3. CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇的磁性

在几何优化的基础上,计算了 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇的磁性.图7给出了 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇最稳定结构的自旋态密度,从中可以看出自旋密度主要分布在 Co 原子周围,这说明虽然考虑了自旋多重度,但团簇的未配对电子主要还是由 Co 原子提供.表1给出了 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇最低能量结构的对称性、Co 原子的平均配位数、Co-Be 平均键长 (nm) 和磁性.从表1可以看出 CoBe_n ($n = 1-12$)

团簇的总磁矩是 $1 \mu_B$ 到 $3 \mu_B$ (μ_B 是玻尔磁子),且主要有 Co 原子来提供;Co 原子的磁矩随着团簇尺寸的变化出现了奇偶振荡,除 $n = 7, n$ 为奇数的团簇 Co 原子的磁矩比偶数的磁矩大. $n = 6$ 时,Co 原子的磁矩最小.这是由于过渡金属团簇的磁性主要受原子配位数和平均键长的影响,另外还和团簇的对称性有关.团簇内原子配位数越少,团簇的局域 d 电子态越窄越容易发生自旋劈裂从而有较多自旋平行的 d 电子态,形成较大的磁矩.随着平均配位数的增大,局域 d 电子态在加宽,自旋劈裂减少,磁矩变小.团簇平均键长越大,原子间的波函数交叠越少,越能保持自由原子的磁矩,磁矩越大.另外,团簇的对称

性越高,磁矩越大.从表 1 可以看出对于 CoBe_6 团簇来说,Co-Be 平均键长(0.2003 nm)与其他团簇相比

是最短,对称性也较低,二者都是导致 Co 原子磁矩减小的原因.

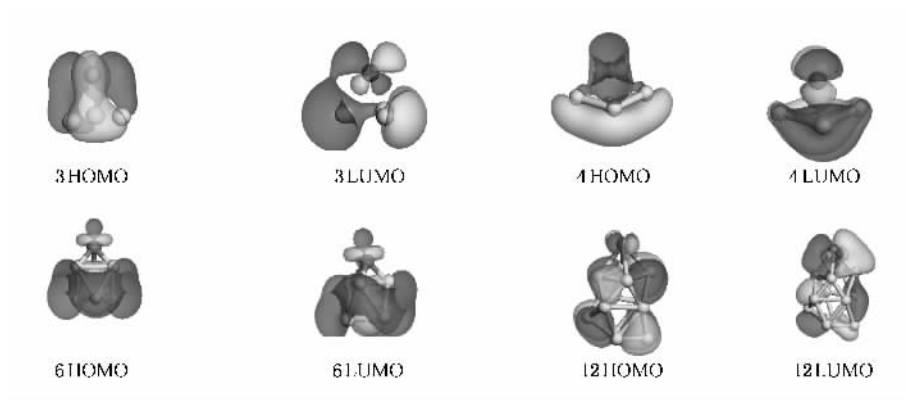


图 6 CoBe_3 , CoBe_4 , CoBe_6 和 CoBe_{12} 团簇最低能量结构的 HOMO 和 LUMO 的等电荷密度分布图

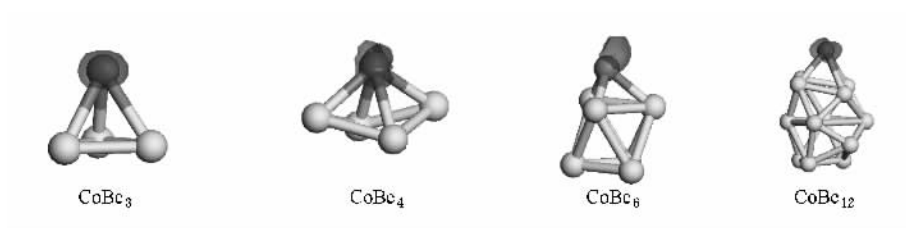


图 7 CoBe_3 , CoBe_4 , CoBe_6 和 CoBe_{12} 团簇最低能量结构的自旋密度分布

表 1 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇最低能量结构的对称性、Co 原子的平均配位数、Co 和 Be 原子间的平均键长、总磁矩和 Co 原子上的磁矩

团簇	对称性	平均配位数	Co-Be 平均键长/nm	总磁矩 m/μ_B	Co 原子的磁矩/ μ_B
CoBe	$C_{\infty v}$	1	0.2087	3	2.425
CoBe ₂	C_s	2	0.2013	3	1.841
CoBe ₃	C_{3v}	3	0.2123	3	1.962
CoBe ₄	C_{2v}	4	0.2054	1	0.827
CoBe ₅	C_{4v}	4	0.2056	1	0.851
CoBe ₆	C_s	3	0.2003	1	0.284
CoBe ₇	C_s	4	0.2096	1	0.767
CoBe ₈	C_1	4	0.2151	3	1.629
CoBe ₉	C_{4v}	4	0.2162	3	1.649
CoBe ₁₀	C_s	4	0.2102	1	1.072
CoBe ₁₁	C_{5v}	5	0.2164	3	1.404
CoBe ₁₂	C_1	4	0.2134	1	0.973

CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇最低能量结构的 Co 原子 3d 4s 和 4p 轨道的电荷和磁矩展示在表 2 中.从中可以看出 Co 原子的磁矩主要来自 Co 原子的 3d 轨道,自由钴原子的价电子层结构是 $3d^7 4s^2$,自由 Be 原子的价电子层结构是 $2s^2$.在 CoBe_n 团簇中,Co 原子 4s 轨道失去电子,3d 和 4p 轨道得到电子,这说明 4s 轨道的电子向自身的 3d 和 4p 轨道转移,形成 sp-

d 杂化,这与 Co 团簇中 Co 原子形成 sp-d 杂化类似.另外,由于 3d 和 4p 轨道得到的电子少于 4s 轨道失去的电子,因此 Co 原子的电子也向 Be 原子进行了转移.这是由于与自由的 Co 原子和 Be 原子的电子构型相比,可以看出 Be 原子是电子的受体,电荷由 Co 原子向 Be 原子转移.对于 CoBe_n 团簇,电荷转移主要发生在 Co 原子的 4s,3d 和 Be 的 2s,2p 之间.

从表 2 可以看出, Co 原子的 $4s$, $3d$ 和 Be 的 $2s$, $2p$ 的杂化越强, Co 原子 $3d$ 轨道的磁矩越小. $n = 6$ 时, Co 原子 $3d$ 轨道的磁矩与其他团簇相比较小, $3d$ 轨道

的磁矩减小, 最终导致 Co 原子的磁矩减小. 因此, Co 原子的 $4s$, $3d$ 和 Be 的 $2s$, $2p$ 较强杂化也是造成 CoBe_6 团簇中 Co 原子的磁矩减小的原因.

表 2 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇最低能量结构的 $3d$, $4s$ 和 $4p$ 轨道的磁矩 (单位: μ_B) 和电荷 (单位: e)

团簇	3d 轨道电荷	3d 轨道磁矩	4s 轨道电荷	4s 轨道磁矩	4p 轨道电荷	4p 轨道磁矩
CoBe	7.844	1.945	1.086	0.507	0.050	0.007
CoBe_2	7.941	1.455	0.882	0.349	0.115	0.032
CoBe_3	7.711	1.829	0.925	0.060	0.220	0.084
CoBe_4	7.933	0.803	0.659	0.024	0.210	0.034
CoBe_5	8.052	0.747	0.570	0.061	0.176	0.045
CoBe_6	8.118	0.281	0.713	0.016	0.089	0.004
CoBe_7	8.029	0.719	0.672	0.029	0.167	0.02
CoBe_8	7.899	1.477	0.736	0.059	0.239	0.083
CoBe_9	7.917	1.588	0.693	0.041	0.234	0.022
CoBe_{10}	8.018	1.028	0.631	0.033	0.204	0.013
CoBe_{11}	7.947	1.299	0.559	0.054	0.293	0.054
CoBe_{12}	8.053	0.931	0.675	0.036	0.153	0.009

4. 结 论

采用密度泛函理论中的广义梯度近似 (GGA) 对 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇的几何构型进行优化, 并对能量、频率和磁性进行了计算, 得到了 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇最低能量结构的自旋多重度为 2 和 4. 在 CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇中, Co 原子的磁矩出现了奇

偶振荡, 除 $n = 7$, n 为奇数的团簇 Co 原子的磁矩比偶数的磁矩大. 当 $n = 6$ 时, Co 原子的 $4s$, $3d$ 和 Be 原子的 $2s$, $2p$ 较强杂化、 Co-Be 键长的减小以及对称性的降低导致 Co 原子的磁矩最小. 通过对电子性质的分析得出了 5 和 10 是团簇的幻数. 与 Be_{n+1} ($n = 1-12$) 团簇相比, CoBe_n ($n = 1-12$) 团簇的稳定性增强, 能隙明显减小, 化学活性增强, 在纯的铍合金中加入钴元素有利于增加合金的化学活性.

- [1] Zheng H P, Hao J A 2005 *Chin. Phys.* **14** 0529
- [2] Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R 1990 *Nature* **347** 354
- [3] Quan H J, Gong X G 2000 *Chin. Phys.* **9** 0656
- [4] Castro M, Jamorski C, Salahub D R 1997 *Chem. Phys. Lett.* **271** 133
- [5] 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]
- [6] Reuse F A, Khanna S N, Bernal S 1995 *Phys. Rev. B Condens. Matter* **52** 11650
- [7] Luo C L, Zhou Y H, Zhang Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 54 (in Chinese) [罗成林、周廷怀、张益 2000 物理学报 **49** 54]
- [8] Pereiro M, Man'kovsky S, Baldomir D, Iglesias M, Mlynarski P, Valladares M, Suarez D, Castro M, Arias J E 2001 *Comput. Mater. Sci.* **22** 118
- [9] Fan H J, Liu C W, Liao M S 1997 *Chem. Phys. Lett.* **273** 353
- [10] Jones N O, Beltran M R, Khanna S N 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165406
- [11] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [12] Becke A D 1998 *J. Chem. Phys.* **88** 1053
- [13] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [14] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV* (New York: Van Nostrand) p286-288, p304-306
- [15] Bondybey V E 1984 *Chem. Phys. Lett.* **109** 436
- [16] Kant A, Strauss B 1964 *J. Chem. Phys.* **41** 3806
- [17] Hales D A, Su C X, Li L, Armenstout P B 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 1049

Density functional theory study on the structure and properties of CoBe_n ($n = 1-12$) clusters^{*}

Wang Qing-Lin¹⁾ Ge Gui-Xian^{1)†} Zhao Wen-Jie¹⁾ Lei Xue-Ling¹⁾

Yan Yu-Li¹⁾ Yang Zhi¹⁾ Luo You-Hua¹⁾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 July 2006 ; revised manuscript received 29 October 2006)

Abstract

Geometric structures of CoBe_n ($n = 1-12$) clusters are optimized using the generalized gradient approximation (GGA) density functional theory. The energy, vibrational frequency and magnetism are calculated. The results indicate that the spin multiplicities of the ground-state clusters are 2 and 4. Furthermore, the investigated magnetic moments confirm that the Co atomic magnetic moments of CoBe_n ($n = 1-12$) clusters display an odd-even oscillation feature. In addition, the Co atomic magnetic moments of CoBe_6 is the smallest of all clusters due to the strong hybridization between the 4s, 3d state of Co and 2s, 2p state of Be and short Co-Be average bond distance and low symmetry. By analyzing the properties of electrons, it is concluded that doping of impurity increases the stability and the chemical activity of Be cluster. It is found that CoBe_5 and CoBe_{10} clusters are more stable than the neighboring ones.

Keywords : CoBe_n clusters, spin multiplicities, magnetism, electronic properties

PACC : 3640, 3640B, 7115M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174086).

[†] Corresponding author. E-mail : geguixian@126.com