

密度泛函理论研究 Zr_n ($n = 2-16$) 团簇的 基态结构及其稳定性

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 12 月 11 日收到, 2006 年 12 月 18 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(GGA)对 Zr_n ($n = 2-16$) 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、离解能、二阶能量差分以及团簇的最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)间的能隙可知 Zr_2 , Zr_5 , Zr_7 , Zr_{13} 和 Zr_{15} 比其他团簇的稳定性高. Zr_{13} 团簇的结构是具有 I_h 对称性的正二十面体, 而且 Zr_{13} 的稳定性在所有团簇中是最高的.

关键词: Zr_n 团簇, 密度泛函理论(DFT), 基态结构, 自旋多重度

PACC: 3640B, 3640C, 7115M

1. 引 言

由几个或数千个原子组成的团簇是处于单个原子和块体中间阶段的聚集体. 当物质处于团簇状态时, 物质的物理和化学性质敏感地依赖于团簇的尺寸. 因此, 人们常常把团簇视为深入认识物质如何从几个原子演化成块体的桥梁. 在过去的十几年中, 3d 过渡金属团簇不管是在实验方面还是理论方面都得到了广泛的研究^[1-9], 然而有关 4d 过渡金属团簇的研究却相对较少. 众所周知, 锆是一种很重要的 4d 过渡金属, 然而关于锆团簇的研究报道仅有文献[10, 11]可寻. 在文献[10]中, Turgut 等人根据分子动力学研究了 Zr_n ($n = 2-13$) 团簇, 他们的工作主要是得到了团簇的基态构型, 发现锆团簇易于形成密堆积结构. 但是正如他们自己所言, 他们的计算只是定性的. 在文献[11]中, Wang 等人基于密度泛函理论(DFT)使用 B3LYP 方法研究了 Zr_n ($n = 2-8$) 团簇的几何结构和磁性, 他们的计算表明 Zr_2 , Zr_5 , Zr_7 团簇的稳定性较高, 其中 Zr_7 的稳定性在所有团簇中是最高的. 虽然 Wang 等人的计算是从第一性原理出发的, 但是他们所研究的团簇尺寸范围过小, 而且值得注意的是他们所得的 Zr_6 团簇的基态结构不同于 Turgut 等人的结果, Turgut 等人所得的 Zr_6 基态构

型和 Wang 等人得到的 Zr_6 第一亚稳态结构相同^[10, 11]. 缘于以上所述, 本文同样基于 DFT 理论研究了较大尺寸锆团簇 Zr_n ($n = 2-16$). 具体的研究发现, 在 $n = 2-8$ 范围内, 我们所得团簇构型和 Wang 等人一致, 但是有关团簇磁矩的结果略有差异, 这些差异有待更高层次的理论或实验来解释和证实.

2. 理论方法

为了寻找到 Zr_n 团簇的最低能量结构, 对每一尺寸的团簇, 我们考虑了大量的可能初始结构. 在选取团簇初始构型时, 我们不仅考虑了文献[10, 11]中的所有构型, 而且还重点参考了 4d 金属镧团簇的构型^[12]以及钛团簇的构型^[13, 14]. 计算过程中, 我们用 Dmol³ 软件^[15]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 和 PW91, 自洽场收敛标准为 10^{-5} Hartree ($1 \text{ Hartree} = 110.5 \times 10^{-21} \text{ J}$). 为了加速自洽场收敛我们使用了 DIIS 方法, 轨道计算中使用的 smearing 标准为 0.005. 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 团簇, 我们从自旋单重态开始, 采取自旋非限制方法, 然后对所有

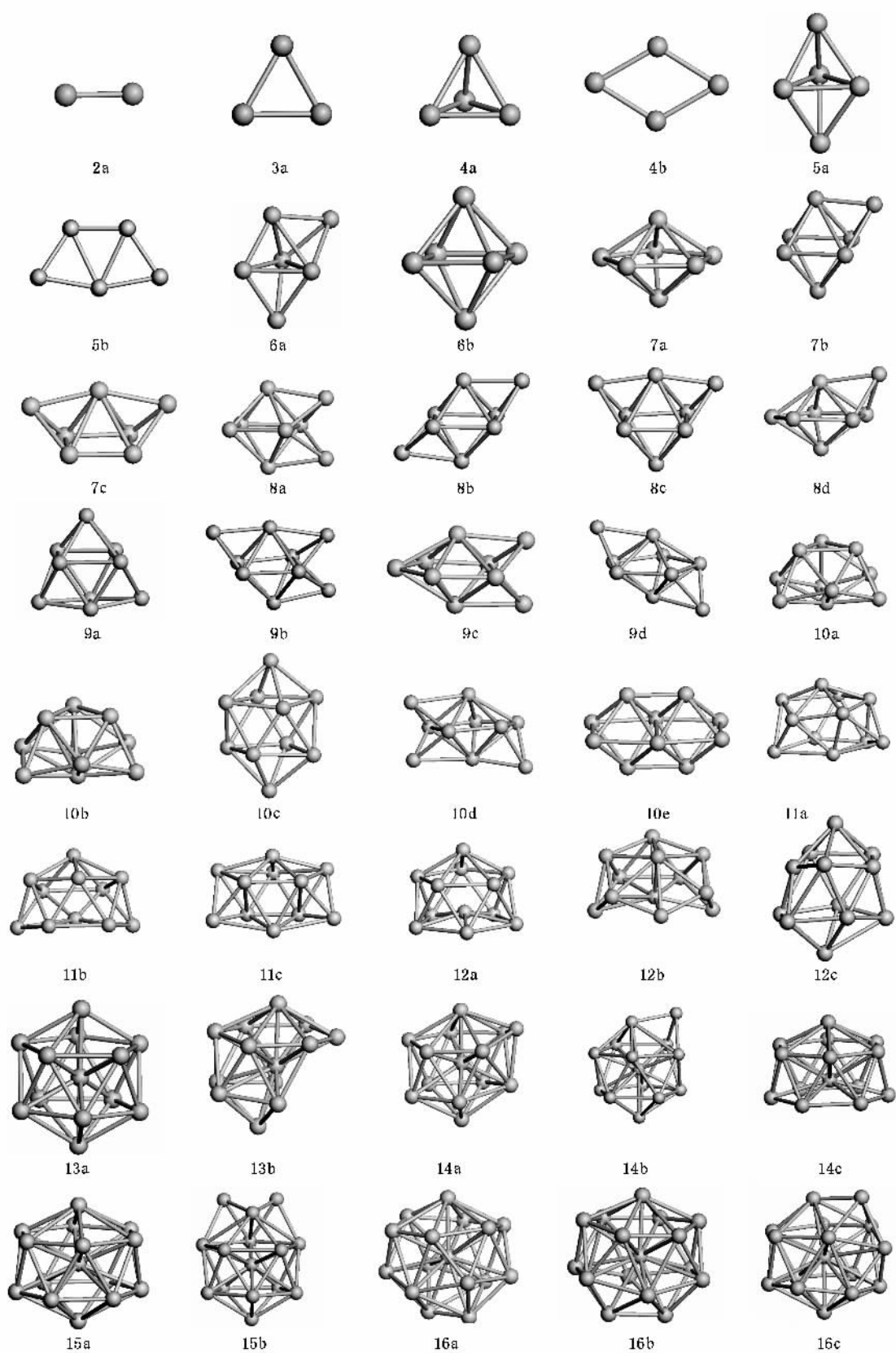
可能的自旋多重度优化.为了验证本文所用方法的可靠性,我们首先计算了 Zr_2 和 ZrO , $Zr-Zr$ 键长 0.2310 nm 和文献[11,16]符合很好,同时离解能 3.3912 eV 很接近实验值 $D_e = 3.052 \pm 0.001$ eV^[17], $Zr-O$ 键长 0.1778 nm 及频率 864.53 cm^{-1} 和文献[16]及实验值 0.1712 nm, 975 cm^{-1} 符合很好^[18,19],这就说明了我们所选用的方法是比较合适的.

3. 结果与讨论

3.1. 团簇的几何结构

图 1 给出了 Zr_n 团簇的平衡结构,表 1 列出了团簇的性质参数.对于 Zr_2 二聚体,其基态为自旋三重态, $Zr-Zr$ 键长 0.2310 nm;五重态和七重态的能量分别比三重态高出 0.424 eV, 0.536 eV,而且五重态下 $Zr-Zr$ 键长 0.2469 nm 和七重态下 0.2750 nm 明显大于三重态下的键长.对于 Zr_3 ,优化出的基态构型为边长 0.2735 nm 的等边三角形,仍然是三重态的能量最低,单重态、五重态、七重态的能量分别高出三重态 0.110 eV, 0.081 eV 和 0.357 eV,即七重态结构的稳定性最差,五重态能量和基态非常接近.值得说明的是,本文所得 Zr_3 基态为等边三角形的结果不仅和文献[11,20]一致,而且还与实验结果符合^[21].从文献[13,14]还知 Ti_3 基态也是等边三角形,而在 Zr_3 团簇的自旋态方面,文献[11]给出多重度为 5 以及文献[20]给出多重度为 1 与本文所得三重态结果不同,这也说明了即使对于小团簇,仍然有不少问题有待人们去澄清.对于 Zr_4 ,我们得到两种平衡构型.一种是具有 T_d 对称性的正四面体结构,这种结构中自旋五重态的能量最低,单重态、三重态和七重态结构能量分别高出五重态 0.028 eV, 0.133 eV 和 0.425 eV;另一种结构为具有 D_{2h} 对称性的菱形结构,单重态、三重态、五重态和七重态菱形结构的能量分别高出基态团簇 0.663 eV, 0.769 eV, 1.111 eV 和 1.407 eV.由上可知, Zr_4 基态为五重态的正四面体,由表 1 还知其磁矩 3.812 μ_B 在所有团簇中是最大的.从 Zr_4 开始团簇结构就呈现三维结构说明锆团簇易于形成密堆积结构,另外对比文献[13,14]可知 Ti_4 基态结构也为正四面体,而且其亚稳态同样是菱形结构.对于 Zr_5 团簇,优化出两种平衡构型,基态结构 5a 是具有 D_{3h} 对称性的三角双锥,亚

稳态结构 5b 是具有 C_2 对称性的平面结构,且这两种结构均是在自旋单重态下能量最低.三重态、五重态和七重态的三角双锥能量高出基态 0.078 eV, 0.384 eV 和 0.787 eV;另外,单重态、三重态、五重态和七重态的平面结构能量分别高出基态 2.148 eV, 2.199 eV, 2.585 eV, 2.989 eV,显然对于 Zr_5 而言平面结构稳定性与三角双锥结构相比是很差的,这种现象和镉团簇^[12]以及钛团簇情况相同^[13,14],而与贵金属团簇 $M_{4,5}$ ($M = Cu, Ag, Au$) 结构为平面结构明显不同^[4,5,22,23].由上可知 Zr_5 团簇的基态为三角双锥,磁矩为零.事实上,对于更大尺寸的团簇,它们的基态均为自旋单重态,下面不再一一赘述.对于 Zr_6 ,最低能量结构是具有 C_{2v} 对称性的三角双锥戴帽结构,且单重态能量最低,三重态、五重态、七重态能量则分别高出基态 0.093 eV, 0.452 eV, 0.822 eV, Zr_6 亚稳态结构是具有 D_{4h} 对称性的四角双锥,单重态、三重态、五重态和七重态这种结构的能量分别高出基态 0.083 eV, 0.178 eV, 0.473 eV, 0.827 eV.文献[10]给出的 Zr_6 基态是四角双锥,由上可知这一结构只是个亚稳态,其能量高出三角双锥戴帽结构 0.083 eV.值得说明的是文献[11]和我们是一致的,而他们的计算方法和本文一样也正是从第一性原理出发.另外需要说明的是 Ti_6 基态也是具有 C_{2v} 对称性的三角双锥戴帽结构,而四角双锥同样是其亚稳态,这和多数过渡金属团簇的八面体基态结构不同^[24,25]. Zr_7 团簇共有三种平衡结构,一种是具有 D_{5h} 对称性的五角双锥,单重态的这种结构正是 Zr_7 的基态结构,而三重态、五重态、七重态五角双锥结构的能量分别高出基态 0.207 eV, 0.506 eV, 1.017 eV;亚稳态是四角双锥戴帽结构(C_3),单重态能量高出基态团簇 1.353 eV,三重态、五重态和七重态能量则高出基态团簇 1.378 eV, 1.532 eV 和 1.903 eV;另一平衡结构如 7c,单重态、三重态、五重态和七重态能量分别高出基态团簇 2.327 eV, 1.573 eV, 1.719 eV, 1.987 eV,这其中七重态结构仅仅是个过渡态.从文献[13,14]可知, Ti_7 基态也是五角双锥, $Zr_{2,7}$ 和 $Ti_{2,7}$ 结构类同显然与 Zr 和 Ti 同属一个主族有着相似的电子结构有关. Zr_8 团簇的四种平衡结构如图 1 中所示, 8a 是具有 D_{2d} 对称性的四角双锥双戴帽结构,单重态下的这种结构即为 Zr_8 团簇基态结构,而三重态、五重态和七重态结构能量分别高出单重态 0.028 eV, 0.252 eV, 0.808 eV; 8b 也是四角双锥双戴

图1 Zr_n ($n = 2-16$) 团簇的平衡构型

帽结构(C_s),只是戴帽的位置和 $8a$ 不同,单重态、五重态和七重态这种结构的能量分别高出基态 1.138 eV, 1.388 eV, 1.703 eV, 而三重态结构只是过渡态,能量高出基态 1.186 eV. $8c$ 是具有 C_2 对称性的四角双锥双戴帽结构,单重态、三重态和五重态的这种结构可以优化为平衡结构,能量分别高出基态 1.404 eV, 1.457 eV, 1.642 eV, 而七重态结构是团簇的过渡态,能量高出基态 1.938 eV. $8d$ 是五角双锥戴帽结构(C_s),单重态、三重态、五重态和七重态的这种结构的能量分别比基态团簇高了 0.992 eV, 0.586 eV, 0.706 eV 和 0.940 eV, 且只存在七重态的平衡结构,其他均有虚频. 需要说明的是 Zr_8 基态结构 $8a$ 是在 Zr_6 亚稳态结构 $6b$ 的基础上衍生的,而 Ti_8 基态则是

在 Ti_7 基态结构基础上发展而成的五角双锥单戴帽结构^[13, 14],这一不同预示着尽管 Zr 和 Ti 有着相似的结构,但是在团簇结构方面它们未必完全一致. 对比可知,本文所得 Zr_n ($n = 2-8$) 基态团簇构型与文献 [11] 中结果完全一致,另外亚稳态结构也基本相同. 在基态团簇的多重度和磁矩方面,我们所得结果与文献 [11] 有所差别. 本文的计算表明,除了 Zr_2 , Zr_3 和 Zr_4 这些小团簇的自旋多重度分别为 3, 3 和 5 外,其他大尺寸的基态团簇的多重度均为单重态. 而文献 [11] 给出 Zr_2 , Zr_3 和 Zr_4 多重度分别为 3, 5 和 7, 另外 Zr_6 和 Zr_8 的多重度分别为 3 和 5. 这些差异有待更高层次的理论或实验来解释和证实.

表 1 Zr_n 团簇的性质参数

团簇	多重度	对称性	磁矩	几何构型	HOMO	LUMO	E_{gap}
Zr_2	3	$C_{\infty v}$	1.928	线性	-2.731	-2.227	0.504
Zr_3	3	D_{3h}	2.483	等边三角形	-2.619	-2.365	0.254
Zr_4	5	T_d	3.812	正四面体	-2.604	-2.114	0.492
Zr_5	1	D_{3h}	0	三角双锥	-2.524	-2.174	0.350
Zr_6	1	C_{2v}	0	戴帽三角双锥	-2.352	-2.073	0.279
Zr_7	1	D_{5h}	0	五角双锥	-2.457	-1.863	0.594
Zr_8	1	D_{2d}	0	四角双锥双戴帽	-2.350	-1.992	0.358
Zr_9	1	C_2	0	笼状结构	-2.236	-2.002	0.234
Zr_{10}	1	C_s	0	笼状结构	-2.503	-2.260	0.243
Zr_{11}	1	C_1	0	笼状结构	-2.427	-2.353	0.074
Zr_{12}	1	C_{5v}	0	笼状结构	-2.491	-2.453	0.038
Zr_{13}	1	I_h	0	正二十面体	-2.522	-1.256	1.266
Zr_{14}	1	C_1	0	二十面体戴帽	-2.412	-2.283	0.129
Zr_{15}	1	D_{6d}	0	二十四面体	-2.641	-2.245	0.396
Zr_{16}	1	D_{3h}	0	近球形结构	-2.573	-2.510	0.063

我们共优化得到四种 Zr_9 团簇平衡构型,自旋单重态的 $9a$ 结构是其最低能量结构,该结构已初现笼状结构,三重态的 $9a$ 结构能量比基态团簇高了 0.093 eV, 而五重态和七重态结构仅仅是过渡态,它们的能量分别比基态高了 0.401 eV, 0.839 eV. $9b$ 为三戴帽四角双锥,频率分析表明该结构为团簇的平衡结构,单重态、三重态、五重态和七重态能量分别比基态高了 0.581 eV, 0.662 eV, 0.885 eV 和 1.241 eV. $9c$ 为五角双锥双戴帽结构,单重态、三重态、五重态和七重态能量分别比基态团簇高出 0.765 eV, 0.818 eV, 1.016 eV 和 1.229 eV, 而且频率分析表明这种结构是团簇过渡态, $9d$ 也为五角双锥双戴帽结

构,单重态、三重态下的能量比基态分别高出了 1.233 eV 和 1.260 eV, 而且它们均为团簇过渡态, $9d$ 结构在五重态下和七重态下经过优化后畸变明显,由原来的 C_1 对称性过渡到 C_2 对称性,七重态能量高出基态 0.845 eV, 并且仍是过渡态,而五重态则为团簇的平衡结构,能量仅比基态高了 0.400 eV. 对于 Zr_{10} , 我们得到了五种平衡构型,一种是 $10b$ 所示的具有 C_{3v} 对称性的笼状结构,频率分析表明这种结构是团簇的过渡态结构; $10a$ 和 $10b$ 的结构非常接近,但是该结构没有任何对称性(C_s),单重态的这种结构正是团簇的最低能量结构,三重态、五重态和

七重态结构的能量分别高出基态 0.045 eV, 0.207 eV, 0.486 eV; 第三种结构如 10c 所示, 这种结构只存在单重态的平衡结构, 其能量高出了基态团簇 0.2950 eV; 第四种结构 10d 是五角双锥戴帽结构, 自旋单重态的这种结构相对稳定些, 能量高出基态团簇 1.807 eV; 第五种结构如 10e 所示, 该结构是孪生四角双锥, 单重态、三重态、五重态和七重态结构的能量分别高出基态 0.495 eV, 0.590 eV, 0.842 eV, 1.254 eV, 而且它们均为团簇过渡态. 对于 Zr_{11} , 其最低能量结构如 11a, 亚稳态结构 11b 的能量高出基态 0.6775 eV; 另一结构 11c 的稳定性更差, 其能量高出基态 1.033 eV. 对于 Zr_{12} , 其最低能量结构是具有 C_{3v} 对称性的 12a 结构, 且三重态、五重态和七重态的能量分别高出单重态能量 0.025 eV, 0.102 eV, 0.236 eV; 亚稳态结构如 12b 所示, 单重态、三重态、五重态和七重态能量分别高出基态 0.809 eV, 0.841 eV, 0.976 eV 和 1.256 eV; 单重态和三重态的 12c 结构能量分别比基态高了 1.084 eV, 1.171 eV, 而 12c 结构在自旋五重态和七重态下优化则会过渡到 12a 结构. Zr_{13} 团簇的结构非常引人关注, 它的最低能量结构是具有 I_h 对称性的正二十面体, 二阶能量差分表明该团簇的稳定性最高, 另外该团簇的最高占据轨道与最低未占据轨道间的能隙 (1.266 eV) 在所有团簇中也是最大的, 同为正二十面体的三重态、五重态、七重态结构的能量分别比单重态高出 0.005 eV, 0.038 eV, 0.196 eV. Zr_{13} 团簇的亚稳态结构也非常有特点, 如 13b 所示, 该结构就像是在规则的正二十四面体结构中移走两个锆原子, 很明显这种结构是残缺的, 单重态、三重态、五重态和七重态的能量分别高出正二十面体结构 1.372 eV, 1.401 eV, 1.501 eV 和 1.719 eV. 正二十面体结构可以保证最高配位数, 而且这种结构在由 13 个原子组成的其他金属团簇中是常见的, 另外文献 [10] 中所得 Zr_{13} 基态也为正二十面体结构. Zr_{14} 团簇基态结构 14a 明显是在 Zr_{13} 团簇基态结构基础上衍生得到, 具体来讲就是在 13a 结构上再戴帽 (C_1); 14b 是没有任何对称性的结构 (C_s), 这种结构仍然是二十面体戴帽结构, 其能量比基态高了 0.710 eV, 频率分析表明该结构是团簇的平衡结构; 14c 可以看作二十四面体结构少了一个顶点原子 (C_{3v}), 其能量高出基态 0.956 eV, 该结构只是团簇的过渡态. Zr_{15} 团簇的基态结构 15a 是具有 D_{6d} 较高对称性的正二十四面体, 并且三重态、

五重态和七重态的能量分别比自旋单重态能量高出 0.032 eV, 0.133 eV, 0.349 eV; Zr_{15} 团簇亚稳态 15b 则为二十面体戴帽结构, 五重态这种戴帽结构可以优化为平衡结构, 其能量比基态能量高了 2.009 eV, 而单重态、三重态、七重态结构均为过渡态, 能量分别比基态高出 1.829 eV, 1.871 eV, 2.246 eV. 大量的计算表明, Zr_{16} 共有三个平衡结构, 三种结构均呈现球形, 最低能量结构 16a 具有 D_{3h} 对称性, 第一亚稳态 16b 是具有 D_3 对称性的球形结构, 其能量比基态仅仅高了 0.095 eV, 16c 结构没有任何对称性 (C_s), 这一结构能量高出基态 0.6367 eV, 其稳定性最差. 总体来看, 锆团簇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. 众所周知, 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.

3.2. 团簇的相对稳定性

现在我们讨论团簇的稳定性. Zr_n 基态团簇的平均结合能、离解能、二阶能量差分以及最高占据轨道与最低未占据轨道间的能隙分别在图 2—5 中给出. 平均结合能、离解能、二阶能量差分的定义式如下:

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

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

$$\Delta_2 E(n) = E(Zr_{n+1}) + E(Zr_{n-1}) - 2E(Zr_n), \quad (3)$$

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

从图 2 知, 在 $n = 2$ 到 $n = 5$ 之间, 团簇的平均

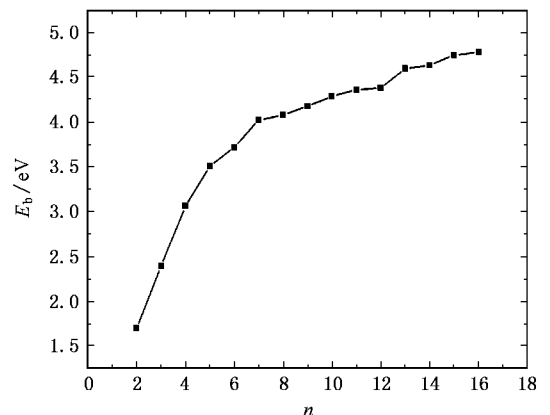


图 2 Zr_n ($n = 2-16$) 团簇的平均结合能 E_b 随团簇尺寸的变化

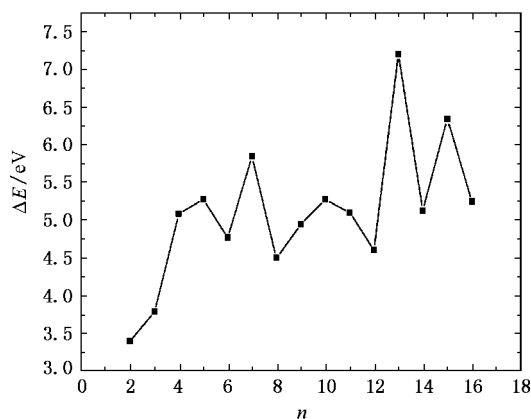


图3 Zr_n ($n=2-16$) 团簇的离解能 ΔE 随团簇尺寸的变化

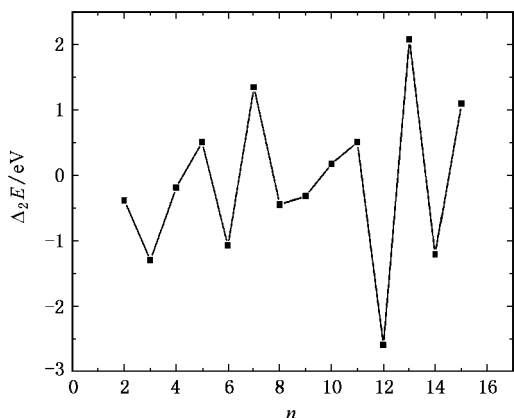


图4 Zr_n ($n=2-16$) 团簇的二阶能量差分 $\Delta_2 E$ 随团簇尺寸的变化

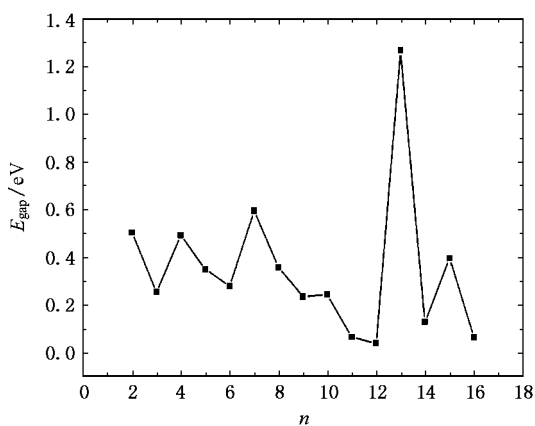


图5 Zr_n ($n=2-16$) 团簇的 HOMO 与 LUMO 间的能隙

结合能增长非常迅速,在 $n=5$ 和 $n=7$ 之间虽然结合能仍不断增大,但增长速度有所减缓;团簇尺寸增大到 7 至 11 时,结合能增长速度又有所减慢;在余下阶段,结合能的变化更不平缓,其中 Zr_{13} 和 Zr_{15} 的

平均结合能明显比较突出.总体而言,随着团簇尺寸增大平均结合能是不断增加的,在 $n=5, 7, 13, 15$ 时出现物理学意义上的局域最大值,说明这些团簇比它们相邻的团簇更稳定.图 3 给出了团簇离解能随其尺寸变化的规律,和平均结合能的变化规律相似,同样是在 $n=5, 7, 13, 15$ 处离解能出现极大值,这就进一步说明了相应团簇的稳定性较近邻的其他团簇要高.在团簇物理科学中,二阶能量差分是一个更能敏感地反映团簇稳定性的量,二阶能量差分值越大,说明团簇的稳定性越高.由图 4 可知,在 $n=2, 5, 7, 11, 13, 15$ 时, $\Delta_2 E$ 出现极大值,这就意味着相应团簇的稳定性较大.团簇体系的前线轨道能级反映了其动力学性质.表 1 给出了 Zr_n 基态团簇的 HOMO, LUMO 相应的轨道能级, HOMO 和 LUMO 的能级之差就是能隙 E_{gap} .表 1 还给出了 E_{gap} 的具体数值.众所周知, HOMO 能级的高低反映了团簇分子失去电子能力的强弱,根据 Koopmanns 定理,这里 HOMO 能级的负值代表了团簇的第一电离能.由表 1 可以看出, Zr_{13} 基态团簇的 HOMO 能级明显较低,说明最不易失去电子.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 5 可知,在 $n=2, 4, 7, 13, 15$ 时,相应团簇的能隙 E_{gap} 较大,说明这些团簇比较稳定.另外引人注意的是不仅 Zr_{13} 团簇的离解能和二阶能量差分在所有团簇中是最大的,而且其值远远大于其他团簇,这说明 Zr_{13} 团簇的稳定性是最高的.同样引人注意的是 Zr_{13} 基态团簇的能隙最大,表明其化学活性较低,这也说明 Zr_{13} 基态团簇相对比较稳定.纵观图 2—5 不难看出 Zr_7 和 Zr_{13} 为幻数团簇的结论,这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,同时和 Ti_7, Ti_{13} 具有突出的稳定性也是非常类似的^[13, 14].

4. 结 论

1. 除了 Zr_2, Zr_3 和 Zr_4 团簇的自旋多重度分别为 3, 3, 5 外,其他锆团簇 Zr_n ($n=5-16$) 的基态结构均为自旋单重态.

2. 从 $n=4$ 开始锆团簇呈现三维结构,锆团簇易于形成密堆积结构; Zr_{13} 基态是具有 I_h 对称性的正二十面体.

3. 通过分析团簇的平均结合能、离解能、二阶能

量差分以及 HOMO 和 LUMO 间的能隙, 发现 Zr_2 , Zr_{13} 的稳定性非常突出, 而且 Zr_{13} 的稳定性在所有团簇中是最高的。
 Zr_5 , Zr_7 , Zr_{13} 和 Zr_{15} 比其他团簇的稳定性高; Zr_7 和

- [1] Jones N O , Beltran M R , Khanna S N 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165406
- [2] Granja F A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 115422
- [3] Lv 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]
- [4] Wang H Y , Li X B , Tang Y J , Mao H P , Zhu Z H 2005 *Chin. J. Chem. Phys.* **18** 50
- [5] Wang H Y , Li C Y , Tang Y J , Zhu Z H 2004 *Chin. Phys.* **13** 677
- [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] 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]
- [10] Turgut B , Sakir E , Masaru H , Shoichi T 2000 *Phys. E* **8** 223
- [11] Wang C C , Zhao R N , Han J G 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 194301
- [12] Zhao J J 2001 *Phys. Rev. A* **64** 43204
- [13] Wei S H , Zeng Z , You J Q , Yan X H , Gong X G 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 11127
- [14] Zhao J J , Qiu Q , Wang B L , Wang J L , Wang G H 2001 *Solid State Communications* **118** 157
- [15] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [16] Wang J , Han J G 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 64306
- [17] Arrington C A , Blume T , Morse M D , Doversal M , Sassenberg U 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 1398
- [18] Jr W W , Jr D M 1965 *J. Phys. Chem.* **69** 3488
- [19] McIntyre N S , Thompson K R , Jr Weltner W 1971 *J. Phys. Chem.* **75** 3243
- [20] Wu Z J , Zhang H J , Meng J , Dai Z W , Han B , Jin P C 2004 *J. Phys. Chem.* **121** 4699
- [21] Haouari H , Wang H , Craig R , Lombardi J R , Lindsay D M 1995 *J. Phys. Chem.* **103** 9527
- [22] Koutecky B V , Fantucci P , Koutecky J 1991 *Chem. Rev.* **91** 1035
- [23] Zhao J , Chen X , Wang G 1994 *Phys. Lett. A* **189** 223
- [24] Sutton A P , Chen J 1990 *Philos. Mag. Lett.* **61** 139
- [25] Gong X G , Zheng Q Q 1995 *J. Phys. :Condens. Matter* **7** 2421

Ground-state structures and stabilities of Zr_n ($n = 2-16$) clusters studied with density-functional theory

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 11 December 2006 ; revised manuscript received 18 December 2006)

Abstract

The geometries , total energies , and frequencies of Zr_n ($n = 2-16$) clusters have been systematically investigated by using density functional theory with the generalized gradient approximation. The equilibrium geometries for different spin multiplicities as well as the ground-state structures have been determined. The calculated results on the averaged binding energy , fragmentation energy , second-order difference of cluster energies as well as the HOMO-LUMO gap of the Zr_n ($n = 2-16$) clusters indicate that the relative stabilities of Zr_2 , Zr_5 , Zr_7 , Zr_{13} , Zr_{15} are stronger than clusters of other sizes. The true ground state for Zr_{13} cluster has icosahedral structure with I_h symmetry , and the stability of Zr_{13} is the strongest of all the investigated clusters.

Keywords : Zr_n clusters , density-functional theory , ground-state structure , spin multiplicity

PACC : 3640B , 3640C , 7115M