

Be_nLa (n = 1—18) 团簇的结构、电子性质和磁性

任凤竹[†] 罗有华

(河南大学计算材料科学研究所 物理与电子学院, 开封 475004)

(2008 年 2 月 26 日收到 2008 年 8 月 8 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 在多种初始构型下充分考虑自旋多重度, 研究了 Be_nLa 团簇的平衡几何结构、电子性质和磁性. 结果表明: Be_nLa 团簇的基态附近有许多能量非常接近的同分异构体, 说明该团簇结构较复杂, 对其基态的寻找极具挑战性. Be_nLa 团簇具有磁性且稳定性远高于 Be_{n+1} 团簇, 由此可知通过选择合适的掺杂元素可能得到高稳定性的磁性团簇. Be₁₇La 团簇特别稳定且能隙与主团簇的能隙相当. 体系的磁矩主要来自外层未成对的价电子且 La 元素的贡献是主要的, 除 BeLa, Be₃La 团簇的磁矩为 3μ_B 外, 其余的都为 1μ_B.

关键词: Be_nLa 团簇, 平衡几何结构, 电子性质和磁性

PACC: 3640, 3640B, 7115M

1. 引言

由 3 个以上原子或分子构成的尺寸在 100 nm 以下的聚集体称为团簇. 由于量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和表面效应, 从而导致团簇体系具有与常规宏观体系和微观体系不同的新的物理现象和效应. 原子团簇的性质会随团簇尺寸的变化而迅速地改变, 因此人们可以通过恰当地选择团簇基元来设计和合成新材料.

碱土金属虽然都是轻金属, 但是硬度却很大. 如 Be 能和钢铁相比; 在 Cu 中加入 2.5% 的 Be 形成的合金, 其硬度可以增加 6 倍; 镁铝合金比纯铝更坚硬, 所以大量用于飞机制造业, 成为重要的“国防金属”. 对于 Be_n 团簇有许多理论方面的研究^[1-3], 而关于它的实验研究依然缺少^[4]. 大多数的理论工作得到 Be_n 团簇的基态是单态(无磁性), 我们通过计算也验证了这一点. 稀土元素是典型的金属元素, 但与大量的过渡金属相比, 人们对稀土金属团簇的研究还相对较少. La 是稀土金属中的第一个元素, 也是化学性质最活泼的稀土元素, 可以将它看作是稀土金属的典型代表. La 的应用非常广泛, 可用于压电材料、电热材料、热电材料、磁阻材料、发光材料(蓝粉)、贮氢材料、光学玻璃、激光材料及各种

合金材料, 也可应用于制备许多有机化工产品的催化剂、光转换农用薄膜. 科学家把 La 对作物的作用赋予“超级钙”的美称. 近些年的研究^[5, 6]表明, La 团簇具有磁性. 而有关掺杂 La 碱土金属 Be 混合团簇的研究尚未见报道, 掺杂后团簇的结构、电子性质、磁性以及 La 原子的磁性随体系尺寸的变化等问题都是令人非常感兴趣的. 本文通过对 Be_nLa 小团簇的研究, 为以碱土金属掺杂稀土元素材料的设计和合成提供了理论依据.

2. 计算方法

基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法, 采用 Dmol³ 软件包^[7]中的广义梯度近似(GGA)和 Becke, Lee, Yang, Parr 提出的 BLYP 交换关联函数, 在全电子、包含 d 极化函数的双数值基组(DND)水平上进行计算. 自洽过程以体系的能量和电荷密度分布是否收敛为依据, 自洽场收敛标准为 2.72×10^{-4} eV, 为了加速自洽场收敛我们使用了 DIIS 方法, 选拖尾值为 0.136 eV. 在几何优化过程中, 力的收敛标准为 1.088 eV/nm, 位移收敛标准为 0.0005 nm, 能量收敛标准为 5.44×10^{-4} eV. 另外, 在计算中使用自旋非限制. 我们用该基组分别对 Be₂ 和 La₂ 二聚体进行了计算, 得到 Be—Be 键长为 0.247 nm,

[†] E-mail: f.z.ren@henu.edu.cn

振动频率为 256.91 cm^{-1} , 与文献 [8] 给出的实验值 ($0.247 \text{ nm } 276 \text{ cm}^{-1}$) 符合很好; 平均结合能为 0.16 eV , 与文献 [2] 给出的实验值 (0.11 eV) 也较符合. 计算得到 La—La 的键长为 0.273 nm , 振动频率为 223.6 cm^{-1} , 平均结合能为 1.77 eV , 分别与文献 [5] 给出的实验值 ($0.280 \text{ nm } 230 \text{ cm}^{-1}$, 1.44 eV) 也符合很好. 我们还用该方法计算了 Be_n 团簇, 得到的基态构型和平均结合能与文献 [1—4] 中报道的结果基本一致, 由此说明该方法也适用于 Be_nLa 体系.

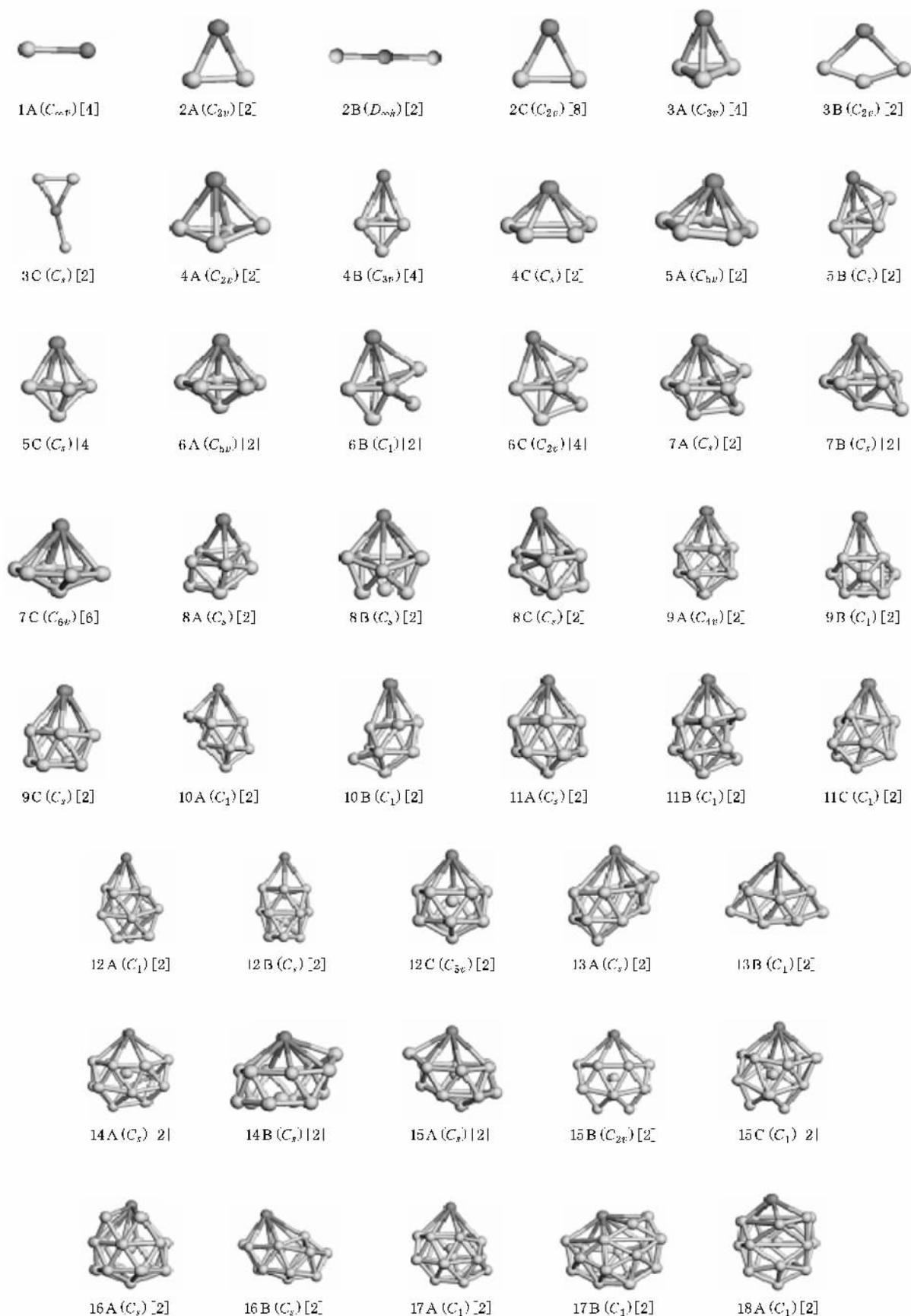
因为团簇的可能构型数目随着其尺寸的增加而迅速地增加, 显然难以探测到所有的构型, 我们从三个方面考虑来构建初始构型. 第一方面, 一般而言具有较好对称性的团簇较稳定, 因此对每一具体尺寸的团簇首先根据一定的对称性来构造其初始几何构型. 第二方面, 由于 Be_n 团簇是主团簇, 我们借鉴已被广泛研究的 Be_n 团簇的稳定结构, 通过不同位置的替代、镶嵌或戴帽来构造 Be_nLa 团簇的初始构型. 第三方面, 根据 Jahn-Teller 理论, 占据简并能级的电子体系是不稳定的, 结构畸变将会消除简并, 因此我们就适当地弛豫前两个方面构建的几何结构及弛豫对前两方面优化得到的几何结构作为初始构型, 如同时改变所有原子的键长 (同时伸长或缩短) 而不改变其对称性或只改变 1 个或若干个原子的相对位移而改变原有的对称性. 我们对初始构型进行结构优化、频率计算, 取优化所得构型中能量最低者作为基态, 其余的稳定构型作为同分异构体.

3. 结果及讨论

3.1. 平衡几何结构

图 1 给出了 Be_nLa 团簇的平衡几何结构, 其中深色小球代表 La 原子, 浅色小球代表 Be 原子, 圆括号内的字母表示相应的对称性, 方括号内的数字表示相应的自旋多重度. 结构按能量由低到高依次标为 nA, nB, nC, \dots . BeLa 二聚体的基态为自旋四重态 ($C_{\infty v}$), Be—La 键长为 0.258 nm , 平均结合能为 1.199 eV . 对 Be_2La 团簇优化得到以下三种平衡几何结构: 基态为等腰三角形 (C_{2v}), 自旋二重态; 第二种为直线型 ($D_{\infty h}$), 自旋二重态, 能量比基态高 0.914 eV ; 第三种为既非等边也非等腰的三角形 (C_{2v}), 自

旋八重态, 比基态能量高 4.225 eV . 优化得到 Be_3La 的平衡几何结构为自旋四重态的四面体 $3A (C_{3v})$, 自旋二重态的平面菱形 $3B (C_{2v})$ 和 La 处于中心的自旋二重态稍畸变的平面 Y 形 $3C (C_s)$, 后两者 ($3B$ 和 $3C$) 能量分别比前者 ($3A$) 能量高 $0.34, 1.357 \text{ eV}$. 对于 Be_4La 得到三种同分异构体, 分别为 La 处于顶点的自旋二重态的孪生三角锥 $4A (C_{2v})$, 自旋四重态的三角双锥 $4B (C_{3v})$, 自旋二重态的畸变梯形或四边锥 $4C (C_s)$. 优化得到 $n = 4$ 时的三种同分异构体的能量较基态 $4A$ 分别高 $0, 0.155, 1.138 \text{ eV}$. Be_5La 的基态为自旋二重态的 La 处于顶点的五边锥 $5A (C_{5v})$, 其他两种同分异构体分别为自旋二重态的 La 处于顶点的三边双锥戴帽一个 Be 原子 $5B (C_s)$, 自旋四重态的 La 处于顶点稍畸变的四边双锥 $5C (C_s)$, 它们的能量较基态分别高 $0.115, 0.200 \text{ eV}$. 自旋二重态的 La 处于顶点的五边双锥 (C_{5v}) 为 Be_6La 的基态, 其余的平衡几何结构见图 1 中的 $6B, 6C$, 它们的能量比基态分别高 $0.840, 0.846 \text{ eV}$. Be_7La 的基态为自旋二重态的 La 处于顶点稍畸变的四边双锥底面上下两侧双戴帽 (C_s), 其余两种同分异构体分别为自旋二重态的 La 处于顶点稍畸变的五边双锥底面下侧戴帽 1 个 Be 原子 (C_s), 自旋四重态的 La 处于顶点的六边双锥 (C_{6v}), $n = 7$ 时这几种构型的能量分别比基态高 $0, 0.085, 0.590 \text{ eV}$. 优化 Be_8La 得到如下的一些构型: $8A$ 为自旋二重态的反三棱柱是基态, $8B$ 为自旋二重态的 La 处于顶点 3 个孪生的三边双锥 (C_s), $8C$ 为自旋二重态的 La 处于顶点稍畸变的孪生四边双锥 (C_s), $8B$ 和 $8C$ 构型的能量比基态高 0.001 和 0.003 eV . Be_9La 的基态为自旋二重态的反四棱柱双戴帽 (C_{4v}), $9B$ 为自旋二重态的三棱柱四戴帽 (C_1), 与 $9A$ 不同的是 $9C$ 中 1 个 Be 原子处在边戴帽位置 (C_s), 它们的能量比基态分别高 $0.021, 0.093 \text{ eV}$. Be_{10}La 的基态如图 1 中 $10A$ 所示, 可看作是在 $9C$ 稍畸变的基础上戴帽 1 个 Be 原子, $10B$ 与 $10A$ 不同的是处在戴帽位置的 La 和 Be 原子位置互换且能量较 $10A$ 仅高 0.065 eV . Be_{11}La 的基态为自旋二重态的 La 处于顶点的稍畸变五边双锥 (C_s), 它的另外两种平衡结构如图 1 中 $11B$ 和 $11C$ 所示, 且能量仅比基态分别高 $0.023, 0.075 \text{ eV}$. 优化

图 1 Be_nLa ($n = 1-18$) 团簇的平衡几何结构

得到 Be_{12}La 的稳定结构见图 1 中 12A, 12B, 12C 所示, 且 12B, 12C 的能量比 12A 分别高 0.099, 0.325 eV. 较有意思的是 12C 中一个 Be 原子位于五边双锥的中心 (C_{5v}). 由图 1 可见, Be_{13}La 的基态是在 12C 稍畸变的基础上戴帽一个 Be 原子 (C_s), 13B 可看作 La 处于顶点的船型结构而能量比基态高 0.229 eV. Be_{14}La 的基态 14A 是自旋为二重态并内嵌 1 个 Be 原子的双戴帽二十面体 (C_s), 14B 是自旋为二重态并内嵌一个 Be 原子的畸变反六棱柱双戴帽 (C_s), 后者能量较前者高 0.034 eV. Be_{15}La 的基态 15A 可看作是在 14B 的基础上又戴帽生长了一个 Be 原子 (C_s), 15B 是 9 个五边双锥和 6 个六边双锥互相嵌套的笼状结构 (C_{2v}), 15C 是 15B 的畸变结果, 15B 和 15C 的能量较基态分别高出 0.055 和 0.84 eV. Be_{16}La 的基态为自旋二重态的反六棱柱四戴帽 (C_s), 16B 与 16A 不同的是戴帽原子所处的位置不同且能量比 16A 高 0.25 eV. Be_{17}La 的基态是自旋为二重态的 12 个五边双锥与 4 个六边双锥互相嵌套的笼状结构, 17B 与 17A 不同的是笼中的 1 个 Be 原子跑到了表面且能量比 17A 高 1.736 eV. Be_{18}La 的基态结构也是个笼状结构, 见图 1 中 18A.

在寻找 Be_nLa 团簇的平衡结构中发现一些值得注意的现象. Be_nLa 团簇基态附近有很多低的激发态, 如 4A, 4B, 7A, 7B, 7C, 8A, 8B, 8C 及 11A, 11B, 11C 等分别可看作实际上是简并的, 可见 Be_nLa 团簇是很复杂的, 其基态的寻找极具挑战性, 而 Jahn-Teller 效应有助于我们找到基态. 从 $n = 3$ 开始体系的结构逐渐转向立体结构, 且无论初始构型中 La 原子处于体系内部或外围, 结果 La 总不能被 Be 原子包围, 这是由于 La 的半径 (0.274 nm) 远大于 Be 的半径 (0.140 nm), 而 La 的电负性 (1.10 eV) 比 Be 的电负性 (1.57 eV) 小. Be_nLa 团簇与 Be_nCo 团簇^[9] 相比, 两者的几何结构都是戴帽式的生长模式, 且掺杂元素都没有陷入 Be 团簇形成的笼内, 但是它们的最低能量结构不完全相同.

3.2. 团簇的相对稳定性和化学活性

图 2—图 4 给出了团簇的平均结合能 E_b 、能量二阶差分 $\Delta_2 E$ 、形成能 E_f 随团簇尺寸的变化关系. 下面通过对团簇的平均结合能、能量二阶差分、形成

能的分析, 讨论 Be_nLa 团簇的稳定性和化学活性, 并与 Be_{n+1} 团簇进行比较. 平均结合能 E_b 、能量二阶差分 $\Delta_2 E$ 和形成能 E_f 的定义式如下:

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

$$E_b[\text{Be}_n\text{La}] = (-E[\text{Be}_n\text{La}] + nE[\text{Be}] + E[\text{La}])/(n+1), \quad (2)$$

$$\Delta_2 E[\text{Be}_n\text{La}] = E[\text{Be}_{n-1}\text{La}] + E[\text{Be}_{n+1}\text{La}] - 2E[\text{Be}_n\text{La}], \quad (3)$$

$$E_f[\text{Be}_n\text{La}] = E_{\text{tot}}[\text{Be}_n\text{La}] - E_{\text{tot}}[\text{Be}_{n+1}\text{La}]. \quad (4)$$

(1)–(4) 式中 $E[\text{Be}]$, $E[\text{Be}_n]$, $E[\text{La}]$, $E[\text{Be}_{n-1}\text{La}]$, $E[\text{Be}_n\text{La}]$, $E[\text{Be}_{n+1}\text{La}]$ 分别表示相应团簇的总能量, $E_{\text{tot}}[\text{Be}_n\text{La}]$, $E_{\text{tot}}[\text{Be}_{n+1}\text{La}]$ 分别表示相应团簇的总结合能.

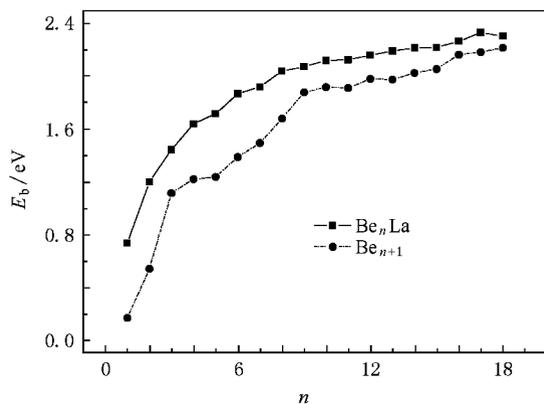


图 2 Be_nLa 和 Be_{n+1} 团簇的平均结合能 E_b 随团簇尺寸的变化

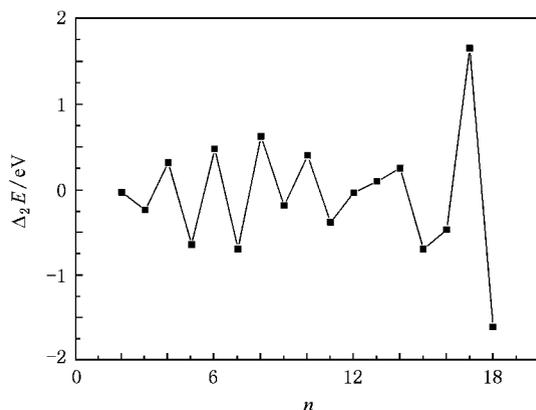


图 3 Be_nLa 团簇的能量二阶差分 $\Delta_2 E$ 随团簇尺寸的变化

图 2 为 Be_nLa 团簇的平均结合能 E_b 随团簇尺寸的变化关系. 从图 2 可以看出: 在 $n = 1-4$ 范围内, 团簇的平均结合能增长非常迅速; 在 $n = 4-6$

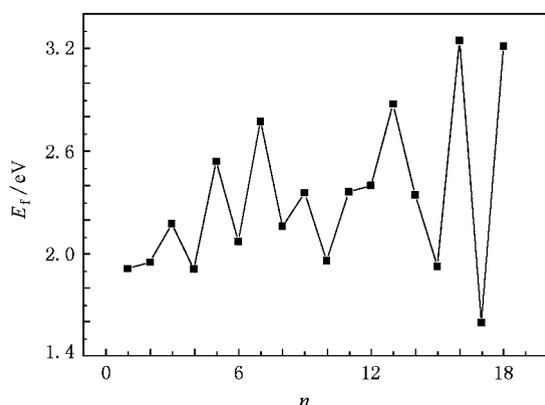


图4 Be_nLa 团簇的形成能 E_f 随团簇尺寸的变化

和 $n = 6-8$ 范围内, 团簇的平均结合能又有两次较为快速的增加, 在 $n \geq 8$ 时虽然结合能仍不断增大, 但增长速度有所减缓. 与纯 Be_{n+1} 团簇相比, 掺杂后的 Be_nLa 团簇的平均结合能增加, 这和文献[9]研究的 Be_nCo 团簇很类似, 都是掺杂后增强了团簇的稳定性.

在团簇物理科学中, 能量二阶差分是一个更能敏感地反映团簇稳定性的量, 能量二阶差分值越大, 说明团簇的稳定性越高. 图3为 Be_nLa 团簇的能量二阶差分 $\Delta_2 E$ 随团簇尺寸的变化关系. 由图3可见, 当 $n = 4, 6, 8, 10, 14, 17$ 时, $\Delta_2 E$ 出现极大值, 这就意味着相应团簇的稳定性较大. 值得指出的是, $n = 17$ 时 Be_nLa 团簇的 $\Delta_2 E$ 特别大. 团簇的形成能提供了一个展示小团簇局域稳定性的很好方法, 形成能越小其化学活性越低. 给一个非稳定团簇增加1个原子能使它变为稳定团簇则其形成能较大, 给一个非幻数团簇增加1个原子能使它变为幻数团簇则其形成能特别大, 团簇的这个行为对制作特殊反应的催化剂起着非常重要的作用. 图4为 Be_nLa 团簇的形成能 E_f 随团簇尺寸的变化. 由图4可见, 当 $n = 3, 5, 7, 9, 13, 16$ 时形成能较大, 意味着当 $n = 4, 6, 8, 10, 14, 17$ 时团簇的稳定性较大. 这与图3的结果相一致, 说明 $n = 4, 6, 8, 10, 14, 17$ 是该团簇的幻数.

3.3. 团簇的电子性质

计算了 Be_nLa 和 Be_{n+1} 团簇的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)之间的

能隙 E_{gap} , 所得结果如图5所示.

能隙 E_{gap} 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分子参与化学反应的能力, 还反映了从 HOMO 向 LUMO 发生跃迁的电子光谱频率值的大小^[10]. 由图5可以看出: 只有当 $n = 8$ 时能隙比掺杂前增大, 相应的化学活性降低, 可能的电子跃迁光谱频率增大; 当 $n = 17$ 时, 能隙与掺杂前相当; 其余情况下能隙比掺杂前减少, 化学活性增大, 可能的电子跃迁光谱频率减小. 这样, 就可以根据掺杂前后能隙的变化来选择不同的掺杂方式, 设计出相应性能的材料.

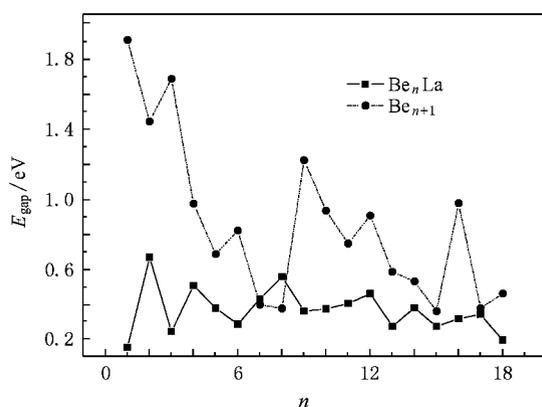


图5 Be_nLa 和 Be_{n+1} 团簇的 HOMO 与 LUMO 间的能隙 E_{gap} 随团簇尺寸的变化

3.4. 团簇的磁性

在几何优化的基础上, 我们计算了 Be_nLa ($n = 1-18$) 团簇的磁学性质. 表1列出了计算得到的 Be_nLa 团簇的总磁矩、Be 原子 $2s, 2p$ 轨道的平均电荷和平均磁矩及 La 原子的轨道电荷、磁矩和所带电荷. 由表1可知: Be 元素的外层 $2s$ 和 $2p$ 轨道发生杂化及 La 元素的外层 $6s$ 和 $5d$ 轨道发生杂化, La 元素的电荷向 Be 元素发生了转移. 这是由于二元团簇 Be_nLa 中 Be 原子与 Be 原子、Be 原子与 La 原子间的相互作用以及 Be 和 La 元素电负性的差异所致. 由自旋向上和自旋向下外层价电子数之差与磁矩的关系可看出, 体系的磁矩来自外层未成对的价电子. 由 La 原子和 Be 原子的平均磁矩及体系的总磁矩可看出, 体系的磁矩主要来自 La 原子的贡献. 随着团簇尺寸的增大(如 $n \geq 4$), 体系的总磁矩都为 1, 这点与 Be_nCo 团簇^[9]的磁矩随尺寸的增加出现振荡现象有

别.由此可见,掺杂团簇的磁矩与掺杂元素和团簇尺寸有关.

表 1 Be_nLa 团簇的总磁矩、Be 原子的 $2s$ 、 $2p$ 轨道的平均电荷和平均磁矩及 La 原子的轨道电荷、磁矩和净电荷

n	团簇总磁矩/ μ_B	Be			La			
		$2s(\uparrow, \downarrow)$	$2p(\uparrow, \downarrow)$	平均磁矩/ μ_B	$6s(\uparrow, \downarrow)$	$5d(\uparrow, \downarrow)$	磁矩/ μ_B	净电荷
1	3.00	1.72(0.821, 0.900)	0.53(0.519, 0.531)	0.442	0.47(0.421, 0.051)	2.32(2.242, 0.079)	2.558	0.273
2	1.00	1.37(1.425, 1.331)	0.81(0.985, 0.643)	0.219	0.20(0.177, 0.025)	2.48(1.441, 1.044)	0.563	0.442
3	3.18	3.53(1.928, 1.601)	2.90(1.988, 0.917)	0.475	0.40(0.395, 0.006)	2.12(1.648, 0.480)	1.575	0.555
4	1.00	4.21(2.080, 2.129)	4.27(2.376, 1.898)	0.112	0.46(0.245, 0.224)	1.94(1.232, 0.709)	0.553	0.674
5	1.00	5.55(2.842, 2.711)	5.08(2.841, 2.240)	0.148	0.39(0.306, 0.085)	2.00(1.020, 0.981)	0.260	0.822
6	1.00	5.71(2.842, 2.876)	6.81(3.685, 3.124)	0.093	0.31(0.153, 0.156)	1.97(1.208, 0.771)	0.443	0.864
7	1.00	6.32(3.135, 3.177)	8.10(4.366, 3.735)	0.088	0.26(0.130, 0.132)	2.05(1.210, 0.839)	0.379	0.805
8	1.00	6.80(3.395, 3.411)	9.53(5.155, 4.382)	0.100	0.29(0.231, 0.054)	0.01(1.033, 0.984)	0.221	0.794
9	1.00	7.20(3.602, 3.606)	10.94(5.454, 5.493)	-0.005	0.28(0.159, 0.123)	2.09(1.548, 0.547)	1.048	0.685
10	1.00	7.85(3.972, 3.883)	12.37(6.471, 5.906)	0.680	0.33(0.185, 0.153)	1.94(1.116, 0.833)	0.321	0.803
11	1.00	8.30(4.147, 4.160)	13.82(7.244, 6.578)	0.062	0.32(0.159, 0.161)	2.02(1.169, 0.850)	0.317	0.756
12	1.00	8.83(4.470, 4.357)	15.18(7.840, 7.345)	0.052	0.33(0.189, 0.180)	2.00(1.167, 0.840)	0.372	0.731
13	1.00	9.39(4.798, 4.592)	16.61(8.602, 8.009)	0.063	0.28(0.153, 0.130)	1.92(1.026, 0.896)	0.161	0.898
14	1.00	10.27(5.207, 5.064)	17.88(9.293, 8.589)	0.062	0.31(0.161, 0.156)	1.90(1.012, 0.897)	0.125	0.869
15	1.00	10.80(5.498, 5.311)	19.06(9.800, 9.261)	0.050	0.26(0.133, 0.131)	1.90(1.066, 0.836)	0.236	0.923
16	1.00	11.32(5.666, 5.655)	20.46(10.599, 9.798)	0.046	0.23(0.132, 0.099)	1.98(1.098, 0.884)	0.260	0.905
17	1.00	11.77(6.010, 5.763)	21.98(11.335, 10.651)	0.051	0.20(0.106, 0.099)	1.92(0.974, 0.952)	0.036	0.943
18	1.00	12.58(6.417, 6.074)	23.1(11.917, 11.195)	0.042	0.19(0.096, 0.100)	2.00(1.022, 0.980)	0.037	0.929

注:表中电荷的单位为 e . \uparrow 表示自旋向上, \downarrow 表示自旋向下.

4. 结 论

基于 DFT 的第一性原理方法,采用 GGA 和 BLYP 交换关联函数,执行全电子、包含 d 极化函数的双数值基组对 Be_nLa ($n = 1-18$) 团簇的几何结构进行了优化,并对体系的能量、频率和磁性进行计算.研究得到团簇的最低能量结构的自旋多重度为 2 或 4,基态附近有许多实际上简并的同分异构体,可见 Jahn-Teller 效应显著.通过对体系的结构和电子性质分析可知, Be_4La , Be_6La , Be_8La , Be_{17}La 是局域稳定的团簇,故相应的形成能较小,这对特殊反应催

化剂的制作是非常重要的.与 Be_{n+1} 团簇相比, Be_nLa 团簇的稳定性增强、化学活性增加,由此说明通过选择合适的掺杂元素可得到高稳定性的磁性团簇. Be_nLa 团簇的磁矩主要来自外层未成对价电子且 La 原子的贡献是主要的.需要指出的是, Be_{17}La 团簇特别稳定且能隙与主团簇的能隙相当,这些特性说明值得对该团簇作进一步研究.

通过对 Be_{n+1} , Be_nLa 和 Be_nCo 团簇的对比研究表明,掺杂团簇的生长模式是受掺杂元素影响的主团簇生长模式,它的电子性质和磁矩受掺杂元素影响较大.掺杂前后团簇性质的变化规律可为相应材料的设计提供依据.

[1] Wang J L, Wang G H, Zhao J J 2001 *J. Phys. : Condens. Matter* **13** L753

[2] Kolchin A M, Hall R W 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 4083

[3] Lee J S 2003 *Phys. Rev. A* **68** 043201

[4] Srinivas S 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7243

[5] Lyalin A, Solov'yov A V, Greiner W 2006 *Phys. Rev. A* **74** 043201

[6] Zhang D B, Shen J 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 114305

[7] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508

[8] Bondybey V E 1984 *Chem. Phys. Lett.* **109** 436

- [9] Wang Q L , Ge G X , Zhao W J , Lei X L , Yan Y L , Yang Z , Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3219 (in Chinese) [王清林、葛桂贤、赵文杰、雷雪玲、闫玉丽、杨致、罗有华 2007 物理学报 **56** 3219]
- [10] Mao H P , Wang H Y , Zhu Z H , Tang Y J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4542 (in Chinese) [毛华平、王红艳、朱正和、唐永建 2006 物理学报 **55** 4542]

Structure , electronic properties and magnetism of La -doped Be clusters Be_nLa^*

Ren Feng-Zhu[†] Luo You-Hua

(*Institute of Computational Materials Science , School of Physics and Electronics , Henan University ,Kaifeng 475004 , China*)

(Received 26 February 2008 ; revised manuscript received 8 August 2008)

Abstract

With many kinds of initial configurations and spin multiplicities taken in full consideration , the first principle method based on density-functional theory (DFT) has been employed to study the equilibrium geometries , electronic properties and magnetism of Be_nLa ($n = 1-18$). Our results showed that there are many isomers with extremely close energies near the ground state , thus the cluster is very complex , making the ground state seek quite challenging . The Be_nLa has magnetism and its stability is far higher than that of Be_{n+1} , indicating that one can acquire magnetic clusters with higher stabilities by choosing the proper doping atom . The Be_{17}La is specially stable and its gap between the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals is quite the same as that of the host cluster . The magnetic moment in Be_nLa cluster system comes mainly from the outer layer unpaired valence electrons and the La element ' s contribution . The magnetic moment of Be_nLa is $1\mu_B$ except that of BeLa and Be_3La , which is $3\mu_B$.

Keywords : Be_nLa clusters , equilibrium geometries , electronic properties and magnetism

PACC : 3640 , 3640B , 7115M

[†] E-mail : f. z. ren@henu. edu. cn