

# Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>( $m + n \leq 6$ )团簇的结构和磁性理论研究\*

秦健萍 梁瑞瑞 吕瑾<sup>†</sup> 武海顺

(山西师范大学化学与材料科学学院, 临汾 041004)

(2014年1月12日收到; 2014年3月18日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的广义梯度近似(DFT-GGA)对Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>( $m + n \leq 6$ )合金团簇进行了系统的几何、电子结构和磁性研究. 研究发现Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>( $m + n \leq 6$ )团簇最稳定结构倾向于形成Co—Al成键数最多的构型, 其中的Co—Al二元合金团簇的最稳定结构类似于纯钴团簇. 随着Al原子数的增多, 团簇的平均磁矩呈线性降低趋势. Co<sub>m</sub>Al( $m = 2-5$ )团簇的总磁矩均比Co<sub>m+1</sub>团簇的小4  $\mu_B$ , 与实验上对较大Co<sub>N</sub>Al<sub>M</sub>团簇的磁性检测结果获得了很好地符合. Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>团簇磁性的降低主要归因于非磁性Al元素的掺入以及Al掺杂后Co原子的整体自旋极化减弱.

**关键词:** Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>合金团簇, 几何结构, 磁性, 自旋极化

**PACS:** 31.15.E-, 36.40.Mr, 36.40.Cg

**DOI:** 10.7498/aps.63.133102

## 1 引言

过渡金属团簇由于其特有的d壳层电子结构, 在磁性存储、催化、光学和生物医疗等领域具有潜在的应用前景, 受到实验和理论科学工作者的广泛关注<sup>[1-4]</sup>. 近来, 二元过渡金属合金团簇由于通过改变化学组成和尺寸大小可以调控其物理化学性质, 获得具有特殊功能的异质纳米材料, 因此对其电子结构与磁性的研究已成为团簇物理学领域一个最热门的研究课题<sup>[5-15]</sup>. 在众多合金团簇的理论和实验研究中, Co基合金团簇是磁性物理学领域最有探索意义的体系之一. 实验方面, Yin等<sup>[5,6]</sup>对Co<sub>N</sub>Mn<sub>M</sub>, Co<sub>N</sub>V<sub>M</sub>, Co<sub>N</sub>Al<sub>M</sub>( $N \leq 60$ ,  $M \leq N/3$ )团簇进行了磁性检测, 发现Co团簇中掺杂Mn后磁性提高, 掺杂V和Al后磁性降低, 而且磁性的提高不依赖于团簇的成分和大小. 然而遗憾的是, Stern-Gerlach (SG)磁偏转分子束实验很难给出团簇几何构型和电子结构的精确信息. 受最近Stern-Gerlach磁偏转分子束实验的启发, Wu

等<sup>[7]</sup>对Co<sub>n</sub>Mn<sub>m</sub>和Co<sub>n</sub>V<sub>m</sub>( $m + n \leq 6$ )团簇的结构和磁性进行了理论研究, 发现Co-V比Co-Mn更易结合, 且从理论上阐释了Co团簇掺杂Mn后磁性提高, 掺杂V后磁性降低的本质原因. Lü等<sup>[8,9]</sup>采用密度泛函方法对Co<sub>13-n</sub>M<sub>n</sub>( $n = 1, 2$ ,  $M = \text{Mn}, \text{V}$ 和Al)及Co<sub>n</sub>Al( $n = 1-8$ )合金团簇结构和磁性进行了研究, 结果表明Co<sub>12</sub>M和Co<sub>11</sub>M<sub>2</sub>合金团簇的最稳定结构均为高对称的二十面体结构, 在Co<sub>n</sub>Al( $n = 1-8$ )团簇中Al原子均处在团簇原子拥有最大配位数的位置上, 且Al掺杂后磁性的变化趋势均与SG磁偏转实验结果相一致. 另外, 理论上对较大掺杂比例的Y<sub>n</sub>Al<sub>m</sub>( $n + m \leq 6$ )和Fe<sub>n</sub>Al<sub>m</sub>( $n + m < 5$ )团簇也进行了研究, 探索了其结构特征和磁性起源<sup>[16,17]</sup>. 而在我们的知识体系下, 较大比例掺杂CoAl合金团簇的磁性理论还尚未见报, 本文将对Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>( $m + n \leq 6$ )合金团簇进行系统的结构和磁性理论研究, 获得实验上无法测量的原子局域磁矩、磁序、电子结构等相关信息, 探究随着Al掺杂的逐渐增多, Co团簇的磁性变化起源.

\* 国家自然科学基金(批准号: 21301112)、教育部博士点基金(批准号: 20131404120001)和山西省自然科学基金(批准号: 2012021020-1)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: lvjin\_sxnu@aliyun.com

## 2 计算方法

本文所有的计算均是在密度泛函水平下使用 Accelrys 公司的 Materials Studio DMOL<sup>3</sup> 软件包完成<sup>[18]</sup>, 交换相关势采用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE<sup>[19]</sup> 函数. 所有计算均是在 Fine 网格散点下完成的, 采用带极化函数的双数值原子基组 (DNP) 进行全电子计算, 采用默认的 5.5 Å 作为截止半径. 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  $1 \times 10^{-6}$  a.u., 梯度和位移的收敛精度优于 0.002 Å 和 0.005 Å, 对于能量的收敛精度优于  $1.0 \times 10^{-5}$  a.u.. 在所有结构优化, 能量和磁性计算中,  $5 \times 10^{-4}$  a.u. 轨道缺省占据 (smearing) 参数被应用. 为了选择对该体系更有效的计算方法, 我们选用了 PBE 和 PW91 两种不

同的方法分别对 Co<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub> 及 CoAl 团簇的键长、结合能和局域磁矩作了计算, 计算结果如表 1 所示. 用 PBE 方法计算得到 Co<sub>2</sub> 的键长为 2.139 Å, 结合能为 2.77 eV/atom, 比用 PW91 方法计算出的结果更接近键长和结合能的实验值 (2.310 Å 和 1.72 eV/atom)<sup>[20]</sup>. 两种方法计算出的 Al<sub>2</sub> 团簇基态的键长为 (2.796 Å, 2.794 Å), 结合能 (0.834 eV/atom, 0.837 eV/atom) 基本相同, 与实验值 (2.56 Å 和  $0.78 \pm 0.08$  eV/atom)<sup>[21]</sup> 也都基本相近. 但在对于 CoAl 的计算中, 用 PBE 方法计算得到的结合能更接近实验值, 且 CoAl 的结合能 2.12 eV/atom 处于 Co<sub>2</sub> (2.77 eV/atom) 和 Al<sub>2</sub> (0.83 eV/atom) 的结合能之间, CoAl 的键长为 2.429 Å, 也在 Co<sub>2</sub> 的键长 2.139 Å 和 Al<sub>2</sub> 的键长 2.796 Å 之间. 基于这些数据考虑, 我们选定了 PBE 方法.

表 1 Co<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub> 和 CoAl 团簇的键长、平均结合能 ( $E_b$ )、总磁矩 (包括先前的理论计算、实验值和目前两种方法的理论计算)

		本工作		理论值	实验值
		PBE	PW91		
Co <sub>2</sub>	团簇键长/Å	2.139	2.134	2.123 <sup>[24]</sup>	2.310 <sup>[20]</sup>
	$E_b$ /(eV/atom)	2.77	2.865	2.74 <sup>[24]</sup>	1.72 <sup>[20]</sup>
	$M$ /( $\mu_B$ /atom)	4	4	4 <sup>[24]</sup>	4 <sup>[20]</sup>
Al <sub>2</sub>	团簇键长/Å	2.796	2.794	2.54 <sup>[25]</sup>	2.560 <sup>[21]</sup>
	$E_b$ /(eV/atom)	0.834	0.837	0.904 <sup>[25]</sup>	$0.78 \pm 0.08$ <sup>[21]</sup>
	$M$ /( $\mu_B$ /atom)	2	2	2 <sup>[25]</sup>	
CoAl	团簇键长/Å	2.429	2.420	2.497 <sup>[26]</sup>	$2.3833 \pm 0.0005$ <sup>[27]</sup>
	$E_b$ /(eV/atom)	2.122	2.18	2.131 <sup>[28]</sup>	$1.844 \pm 0.002$ <sup>[27]</sup>
	$M$ /( $\mu_B$ /atom)	2	2	2	

在考虑团簇的初始几何构型时, 由于随着原子数的增大团簇几何构型呈数量级的增大, 因此我们首先基于 Co 和其他过渡金属以及纯 Al 团簇的先前理论研究, 确定了纯 Co 和 Al 团簇的低能量结构, 并选择这些低能量结构作为 CoAl 团簇合理的起始构型. 第二步尝试用 Al 原子替换 Co<sub>n+1</sub> 团簇中不同位置上的 Co 原子或者是用 Co 原子替换 Al<sub>n+1</sub> 团簇中的 Al 原子, 同时还参考了 Co<sub>n</sub>Mn<sub>m</sub>, Co<sub>n</sub>V<sub>m</sub>, Y<sub>n</sub>Al<sub>m</sub>, Fe<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>, (Co<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>N</sub> 和 Fe<sub>m</sub>Au<sub>n</sub> 等团簇设计了一些构型<sup>[7,16,17,22,23]</sup>. 按照这种方式我们构造了大约 150 个候选结构, 而且在没有对称性限制的条件下, 我们放松几何结构来发现团簇的真正基态几何构型. 最后, 对每个几何结构, 我们首先允许总磁矩 (自旋度) 在 DMOL<sup>3</sup> 软

件的自动设置下被优化到最佳状态 ( $S_z$ ), 接着我们考虑设置它的近邻态 ( $S_z \pm 2$ ) 或更大范围的自旋态进行再次优化, 这两步可以确保我们所获得的自旋态是团簇的最低能量态. 最终, 我们对所有可能的低能量异构体实施了频率计算, 确保它们是真正的基态结构. 团簇原子的净电荷和局域磁矩通过 Mulliken 布居分析来获得.

## 3 结果与讨论

### 3.1 团簇的几何结构

Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub> ( $m + n \leq 6$ ) 合金团簇的基态几何结构、对称性和总磁矩在图 1 中列出. Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub> ( $m + n = 2$ ) 团簇的几何结构已经在计算方

法中详细描述, 在此不再赘述. 优化得到的  $\text{Co}_m\text{Al}_n (m+n=3)$  团簇中的基态结构均为平面三角形结构, 其中  $\text{Co}_3$  和  $\text{Al}_3$  分别为键长是 2.319 Å 和 2.525 Å 的正三角形.  $\text{Co}_2\text{Al}$  和  $\text{CoAl}_2$  可视为  $\text{Co}_3$  中 Co 原子被 Al 逐个取代的具有  $C_{2v}$  对称性的三角形结构, 其中  $\text{Co}_2\text{Al}$  平衡结构的 Co—Al 键长

为 2.425 Å, Co—Co 键长为 2.203 Å,  $\text{CoAl}_2$  平衡结构的 Co—Al 键长为 2.308 Å, Al—Al 键长为 2.689 Å. 从键长上看, 可认为  $\text{Co}_2\text{Al}$  的结构比  $\text{CoAl}_2$  的更紧凑, 源于 Al 原子间的键长远大于 Co 原子间键长所致. 在  $\text{Co}_m\text{Al}_n (m+n=3)$  团簇中, 从  $\text{Co}_3$  到  $\text{Al}_3$  总磁矩依次为 7, 3, 1, 1  $\mu_B$ , 呈明显下降趋势.

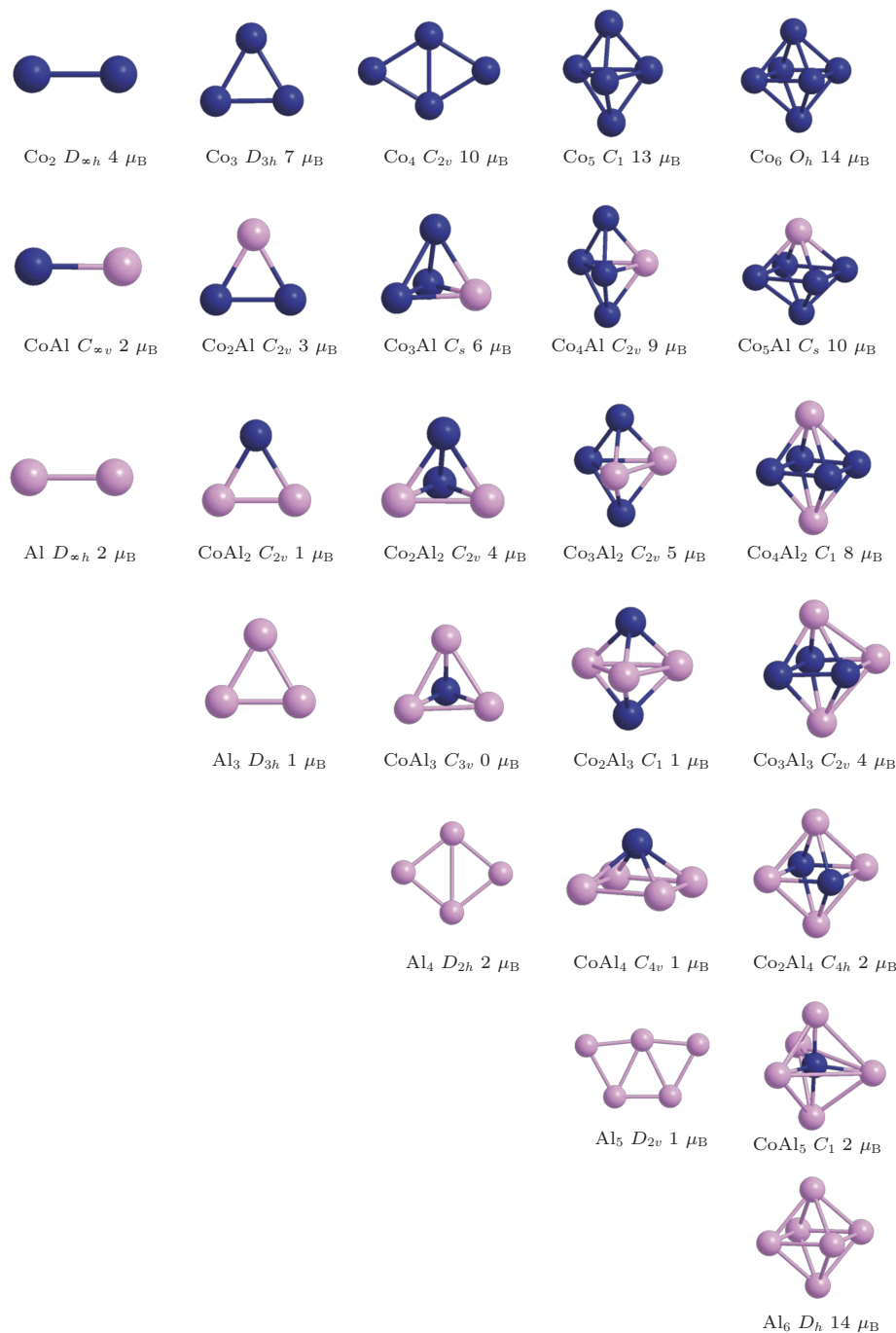


图1  $\text{Co}_m\text{Al}_n (m+n \leq 6)$  团簇的最稳定结构及其对称性和总磁矩, 蓝色球和粉色球分别代表 Co 原子和 Al 原子

$\text{Co}_4$  的基态结构是键长为 2.337 Å 的非平面等边四边形结构, 具有  $C_{2v}$  对称性和  $4.144^\circ$  的二面角, 磁矩为 10  $\mu_B$ , 与 Sebetci<sup>[29]</sup> 对  $\text{Co}_4$  构型的计算结

果基本符合, 仅对称性存在微小差别. 其对称性为  $C_s$ , 其中一对键长是 2.21 Å, 另一对为 2.25 Å. 在确定  $\text{Co}_3\text{Al}$  基态结构过程中, 我们尝试在  $\text{Co}_4$  团簇

最稳定结构的基础上, 用Al原子在不同位置替换一个Co原子进行能量计算, 但所得 $\text{Co}_3\text{Al}$ 的构型均不稳定, 最终我们获得 $\text{Co}_3\text{Al}$ 团簇的最稳定结构是具有 $C_s$ 对称性的四面体构型, 完全不同于 $\text{Al}_4$ 团簇的基态为平面菱形结构.  $\text{Co}_2\text{Al}_2$ 和 $\text{CoAl}_3$ 亦为四面体结构, 分别具有 $C_{2v}$ 和 $C_{3v}$ 对称性, 其中 $\text{CoAl}_3$ 的磁矩发生了猝灭, 磁矩为 $0\mu_B$ .

$\text{Co}_m\text{Al}_n$  ( $m+n=5$ ) 团簇中除 $\text{Al}_5$ 外均为立体结构.  $\text{Co}_5$ 是具有 $D_{3h}$ 对称性的三角双锥结构, 磁矩为 $13\mu_B$ . 如图1所示 $\text{Co}_4\text{Al}$ ,  $\text{Co}_3\text{Al}_2$ 和 $\text{Co}_2\text{Al}_3$ 均可以看作是用Al原子逐个取代 $\text{Co}_5$ 三角双锥构型中的Co原子, 其对称性分别为 $C_{2v}$ ,  $C_{2v}$ 和 $C_1$ 点群, 总磁矩分别是9, 5和 $1\mu_B$ . 随着Al原子数的增多,  $\text{CoAl}_4$ 团簇转变为 $C_{2v}$ 对称性的四棱锥结构,  $\text{Al}_5$ 为 $C_{2v}$ 对称性的平面结构, 二者的磁性均为 $1\mu_B$ .

$\text{Co}_m\text{Al}_n$  ( $m+n=6$ ) 团簇中除 $\text{CoAl}_5$ 外均为八面体. 其中 $\text{Co}_6$ 和 $\text{Al}_6$ 均为具有 $O_h$ 对称性的八面体, 键长分别为 $2.365\text{ \AA}$ 和 $2.765\text{ \AA}$ , 总磁矩分别为14和 $2\mu_B$ .  $\text{Co}_5\text{Al}$ ,  $\text{Co}_4\text{Al}_2$ 和 $\text{Co}_3\text{Al}_3$ 分别相当于Al原子从 $\text{Co}_6$ 两端顶点开始逐个取代Co原子, 分别属于 $C_s$ ,  $C_1$ 和 $C_{2v}$ 点群, 其磁矩分别为10, 8和 $4\mu_B$ .  $\text{CoAl}_5$ 相当于在5个Al原子组成的三角双锥体中心加一个Co原子, 对称性为 $C_1$ , 磁性为 $2\mu_B$ , 这个结果与Wang等<sup>[28]</sup>的计算结果有所差别, 这可能是由于选用的方法及参数设置不同所造成, Wang等的计算方法交换相关势选用的是PW91, 拖尾效应smearing参数设置值为0.001 Hartree ( $1\text{ Hartree} = 27.21\text{ eV}$ ).

从以上分析看,  $\text{Co}_m\text{Al}_n$  ( $m+n \leq 6$ ) 团簇倾向于形成Co—Al成键数最多的结构, 其中当 $m+n \geq 4$ 时含钴团簇全部为立体结构,  $m+n=5$ 中的含钴团簇均倾向于三角双锥结构,  $m+n=6$ 的团簇中除 $\text{CoAl}_5$ 外均为八面体. 在这些钴铝二元合金团簇结构中, 占有Co原子比例大的结构更类似于纯钴团簇的结构.

### 3.2 团簇的结合能

我们研究了 $\text{Co}_m\text{Al}_n$  ( $m+n \leq 6$ ) 团簇最低能量结构的平均结合能随尺寸大小的变化, 这里 $\text{Co}_m\text{Al}_n$ 团簇的平均结合能被定义为

$$E_b = [nE_t(\text{Co}) + mE_t(\text{Al}) - E_t(\text{Co}_m\text{Al}_n)] / m + n, \quad (1)$$

其中,  $E_t$ 代表相应团簇和原子的总能量. 从图2中可以看出, 在Al原子数相同的情况下,  $\text{Co}_m\text{Al}_n$ 二元合金团簇的平均结合能随着原子数目的增大而增大, 纯Co团簇的结合能要大于相应的纯Al团簇, 但在原子数固定时, 随着Al原子数的增大, 平均结合能逐渐降低, 说明掺杂Al以后团簇的稳定性下降. 这主要是因为组成合金团簇的相应体材料内聚能有明显差异, Co体材料的内聚能 $4.39\text{ eV/atom}$ 明显大于Al体材料的结合能 $3.39\text{ eV/atom}$ <sup>[30]</sup>. 相应二聚体的实验和理论计算也符合这一趋势<sup>[20,21,24,25]</sup>, 我们计算的二聚体结合能的变化趋势为 $\text{Co—Co} > \text{Co—Al} > \text{Al—Al}$  ( $2.77 > 2.12 > 0.83\text{ eV}$ ), 随着CoAl成键数的增大其结合能逐渐减小.

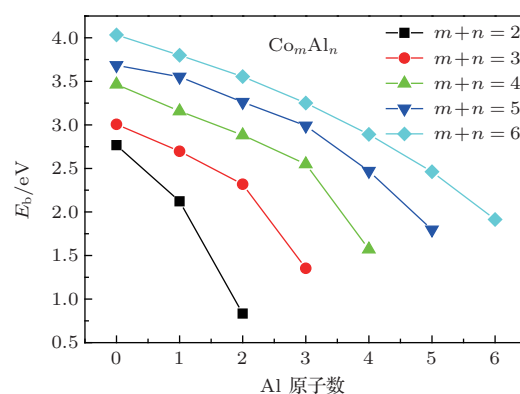


图2  $\text{Co}_m\text{Al}_n$  ( $m+n \leq 6$ ) 团簇的最稳定结构的平均结合能随尺寸大小的变化

### 3.3 团簇的磁性

过渡金属合金团簇的磁性一直是人们研究的热点. 我们首先对 $\text{Co}_m\text{Al}_n$  ( $m+n \leq 6$ ) 团簇的磁稳定性做了分析. 自旋能隙 $\delta_1$ ,  $\delta_2$ 通常被定义为

$$\delta_1 = -(\epsilon_{\text{HOMO}}^{\text{majority}} - \epsilon_{\text{LUMO}}^{\text{minority}}), \quad (2)$$

$$\delta_2 = -(\epsilon_{\text{HOMO}}^{\text{minority}} - \epsilon_{\text{LUMO}}^{\text{majority}}). \quad (3)$$

它经常在理论上被看做是团簇的磁稳定性的一个评判值. 如果 $\delta_1$ ,  $\delta_2$ 这两个值均为正值, 我们就认为这个团簇具有磁稳定性, 更进一步地说就是自旋向上(多数自旋方向)电子的LUMO值高于自旋向下(少数自旋方向)的电子的HOMO值, 反之亦然. 自旋能隙 $\text{Co}_m\text{Al}_n$  ( $m+n \leq 6$ ) 团簇的 $\delta_1$ ,  $\delta_2$ 描绘在图3中, 图中横坐标 $n$ 表示团簇中的Al原子数目. 从图3中我们可以看出 $\text{Co}_m\text{Al}_n$  ( $m+n \leq 6$ ) 团簇的 $\delta_1$ ,  $\delta_2$ 的值均为正值, 表明该体系中的团簇均具有磁稳定性. 图4中给

出了  $\text{Co}_m\text{Al}_n (m+n \leq 6)$  团簇的总磁矩随尺寸大小的变化关系. 由图中可以看出, 随着纯 Co 团簇中掺杂的 Al 原子数的增大, 团簇的平均磁矩呈线性降低, 其中的  $\text{Co}_m\text{Al} (m=2-5)$  均比  $\text{Co}_{m+1}$  的磁矩小  $4 \mu_B$ , 这一结果很好的符合了 Yin 等 [6] 对  $\text{Co}_N\text{Al}_M (N \leq 60, M \leq N/3)$  团簇的磁性检测结果, 即在这个尺寸下, 每增加一个 Al 原子, 磁性降低  $3.9 \mu_B$ . 除  $\text{CoAl}_3$  外,  $\text{CoAl}_{n-1} (n=2-6)$  均与  $\text{Al}_n (n=2-6)$  的磁矩相等, 说明在原子数比较少的纯 Al 团簇中, 掺杂一个 Co 原子, 团簇的磁性不

变. 有趣的是,  $\text{CoAl}_3$  团簇具有  $0 \mu_B$  的总磁矩, 主要源于  $\text{CoAl}_3$  的最外层形成 18 电子的稳定结构, 呈现电子闭壳层结构, 无单电子存在, 从而致使磁矩发生了猝灭 [28,31]. 图 5 描绘了 Co 原子平均磁矩的变化图, 从图中可以看出 Co 原子的平均磁矩几乎是随着 Al 原子数的增大而逐渐减小的, 这一磁性变化特征, 在  $\text{Co}_m\text{Al}_n (m+n \leq 6)$  合金团簇基态的局域电子自旋密度图中也得到了验证, 如图 6 所示, 即随着 Al 原子数的增多, Co 原子的局域自旋密度体积逐渐变小, Co 原子的局域磁矩逐渐降低.

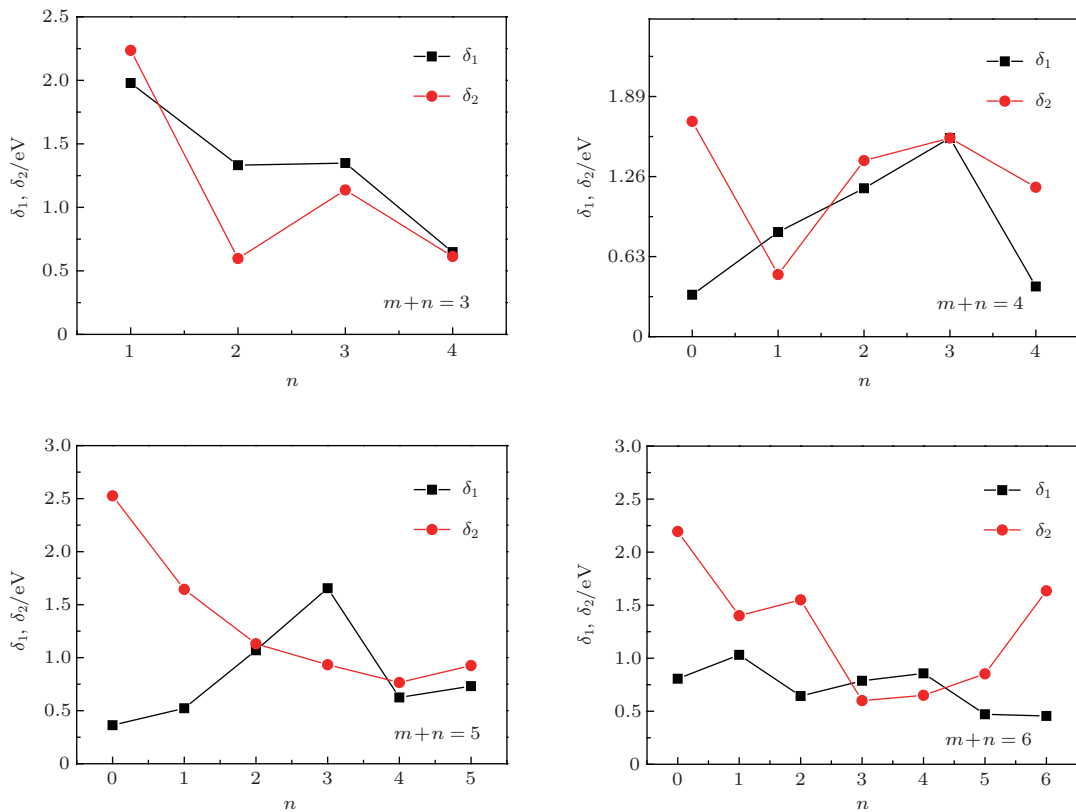


图3  $\text{Co}_m\text{Al}_n (m+n \leq 6)$  团簇的最稳定结构中  $\delta_1, \delta_2$  随尺寸大小的变化

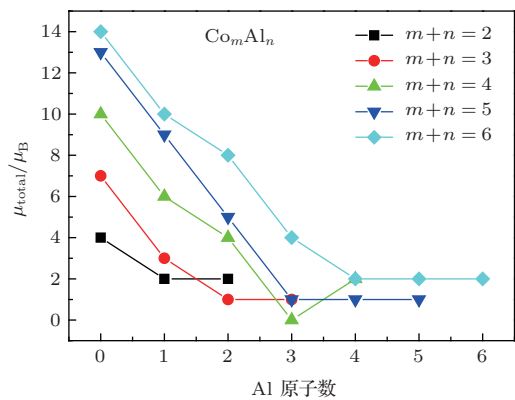


图4  $\text{Co}_m\text{Al}_n (m+n \leq 6)$  团簇的最稳定结构的总磁矩随尺寸大小的变化

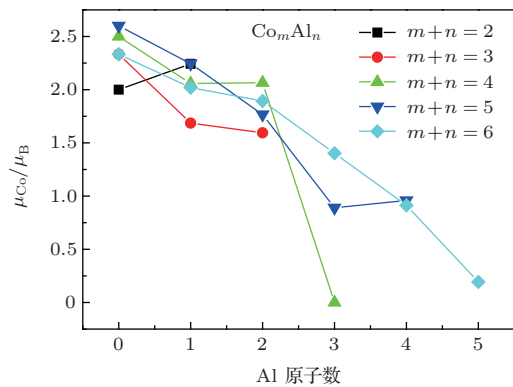


图5  $\text{Co}_m\text{Al}_n (m+n \leq 6)$  团簇的最稳定结构中 Co 原子的平均磁矩随尺寸大小的变化

为了进一步探究  $\text{Co}_m\text{Al}_n (m+n \leq 6)$  团簇磁性随 Al 原子数目增多, 磁性降低的原因, 表 2 总结了  $\text{Co}_m\text{Al}_n (m+n \leq 6)$  团簇最稳定结构的原子净电荷、轨道电荷、s, p, d 态的局域磁矩和原子局域磁矩. 从表 2 中可以看出, Co 原子的磁矩主要来自 3d 电子态, 其余是 4s 电子态, 而 4p 态贡献很少, 可以忽略不计. 分析团簇原子的净电荷, 可以得出在所有的 CoAl 团簇中, 电荷均是由 Al 原子向 Co 原子发生转移, 随着 Al 原子数的增多, Co 原子得到的电子也愈多, 磁矩降低就越多, 这一现象也发生在  $\text{Fe}_m\text{Co}_n (m+n \leq 6)$  合金团簇中, Fe 原子获得电子, 磁性降低; 失去电荷, 磁性提高<sup>[32]</sup>. 另外, 我们发现  $\text{Co}_6$  中 Co 原子的电荷与磁矩分别为 0 和  $2.333 \mu_B$ , 而  $\text{CoAl}_5$  团簇中 Co 原子的电荷与磁矩分别为  $-1.345$  和  $0.193 \mu_B$  两者电荷的差值为 1.345, 但是磁矩的差值却为  $2.14 \mu_B$ , 说明总磁矩的降低一部分缘自电荷转移, 另一部分是因为非磁性 Al 的嵌入对 Co 原子的自旋极化产生了影响. 为了进一步探究这一点, 我们计算了  $\text{Co}_m\text{Al}_n (m+n \leq 6)$  团簇中 Co 原子的 d 电子自旋极化, d 电子自旋极化通常

定义为<sup>[33]</sup>

$$P = N_d \uparrow - N_d \downarrow / N_d \uparrow + N_d \downarrow, \quad (4)$$

其中  $N_d \uparrow$  代表 Co 原子自旋向上的 d 电子数,  $N_d \downarrow$  代表 Co 原子自旋向下的 d 电子数,  $N_d \uparrow + N_d \downarrow$  代表 Co 原子 d 轨道的电子数. 图 8 中给出了  $\text{Co}_m\text{Al}_n (m+n \leq 6)$  团簇中各个 Co 原子 d 电子的自旋极化. 从图 8 中可以看出, Al 原子掺杂 Co 团簇后, 与

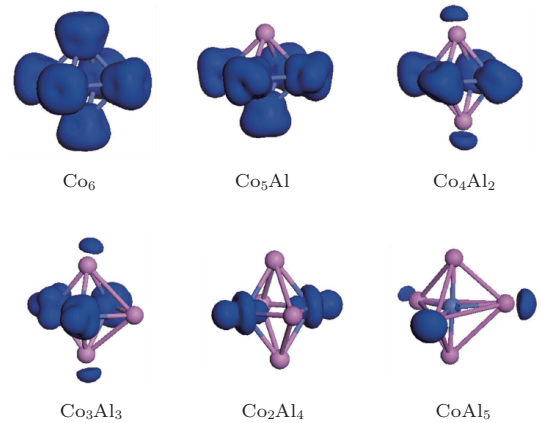


图 6  $\text{Co}_m\text{Al}_n (m+n=6)$  团簇的最稳定结构的原子局域自旋密度 (等值面为 0.05 a.u.)

表 2  $\text{Co}_m\text{Al}_n (m+n \leq 6)$  团簇最稳定结构的原子净电荷  $Q$ 、原子局域磁矩  $\mu_{\text{atom}}$ 、轨道电荷和 s, p, d 态的局域磁矩

团簇	原子	$Q$	$\mu_{\text{atom}}$	局域磁矩/ $\mu_B$		
				3d	4s/3s	4p/3p
$\text{Co}_6$	Co(1)	0	2.333	7.758/2.080	0.773/0.119	0.469/0.136
$\text{Co}_5\text{Al}$	Co(1)	-0.065	1.987	7.895/1.851	0.784/0.070	0.387/0.067
	Co(3)	-0.064	1.989	7.893/1.854	0.748/0.050	0.444/0.091
	Co(5)	-0.006	2.143	7.818/2.004	0.748/0.050	0.444/0.091
$\text{Co}_4\text{Al}_2$	Al(6)	0.264	-0.095	1.441/-0.011	1.241/-0.080	0.056/-0.004
	Al(1)	0.298	0.212	1.520/0.060	1.133/0.161	0.050/-0.008
	Co(3)	-0.134	1.974	7.936/1.802	0.809/0.117	0.392/0.056
$\text{Co}_3\text{Al}_3$	Co(5)	-0.164	1.814	7.958/1.736	0.814/0.036	0.394/0.044
	Co(1)	-0.320	1.28	8.155/1.219	0.815/0.053	0.353/0.009
	Co(2)	-0.103	1.464	8.040/1.502	0.761/-0.031	0.303/-0.008
$\text{Co}_2\text{Al}_4$	Al(4)	0.253	-0.322	1.599/-0.072	1.103/-0.250	0.047/0.000
	Al(5)	0.245	0.149	1.591/0.041	1.116/0.114	0.050/-0.006
	Al(1)	0.194	0.043	1.714/0.013	1.046/0.033	0.046/-0.002
$\text{CoAl}_5$	Co(5)	-0.388	0.913	8.319/0.832	0.855/0.068	0.219/0.014
	Co(1)	-1.345	0.193	8.500/-0.063	0.799/0.021	1.053/0.234
	Al(2)	0.235	0.413	1.710/0.047	1.030/0.365	0.027/0.000
$\text{CoAl}_5$	Al(3)	0.231	0.179	1.716/0.011	1.022/0.165	0.033/0.002
	Al(4)	0.317	0.509	1.661/0.066	0.997/0.443	0.027/0.000
	Al(5)	0.330	0.524	1.653/0.069	0.992/0.455	0.027/0.000
	Al(6)	0.233	0.183	1.716/0.010	1.019/0.171	0.033/0.002

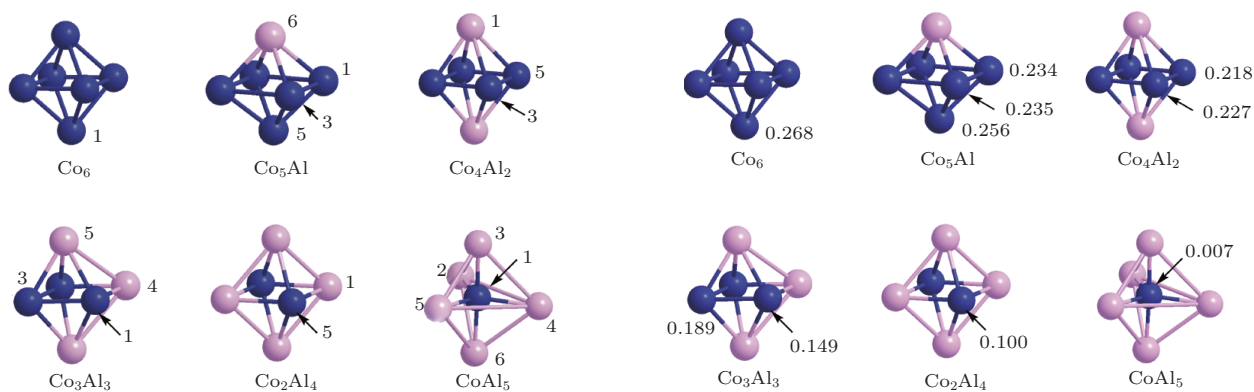


图7  $Co_mAl_n (m+n=6)$  团簇最稳定结构的各原子序号

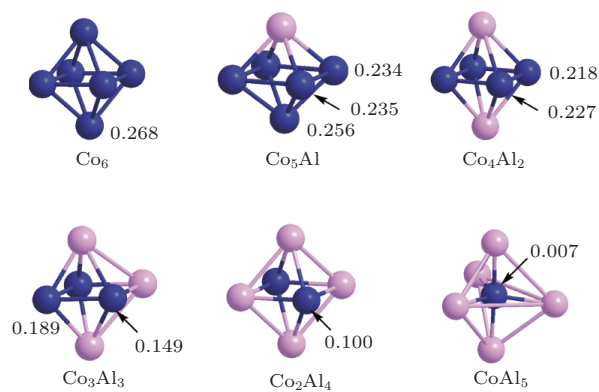


图8  $Co_mAl_n (m+n=6)$  团簇的最稳定结构中各Co原子d电子的自旋极化

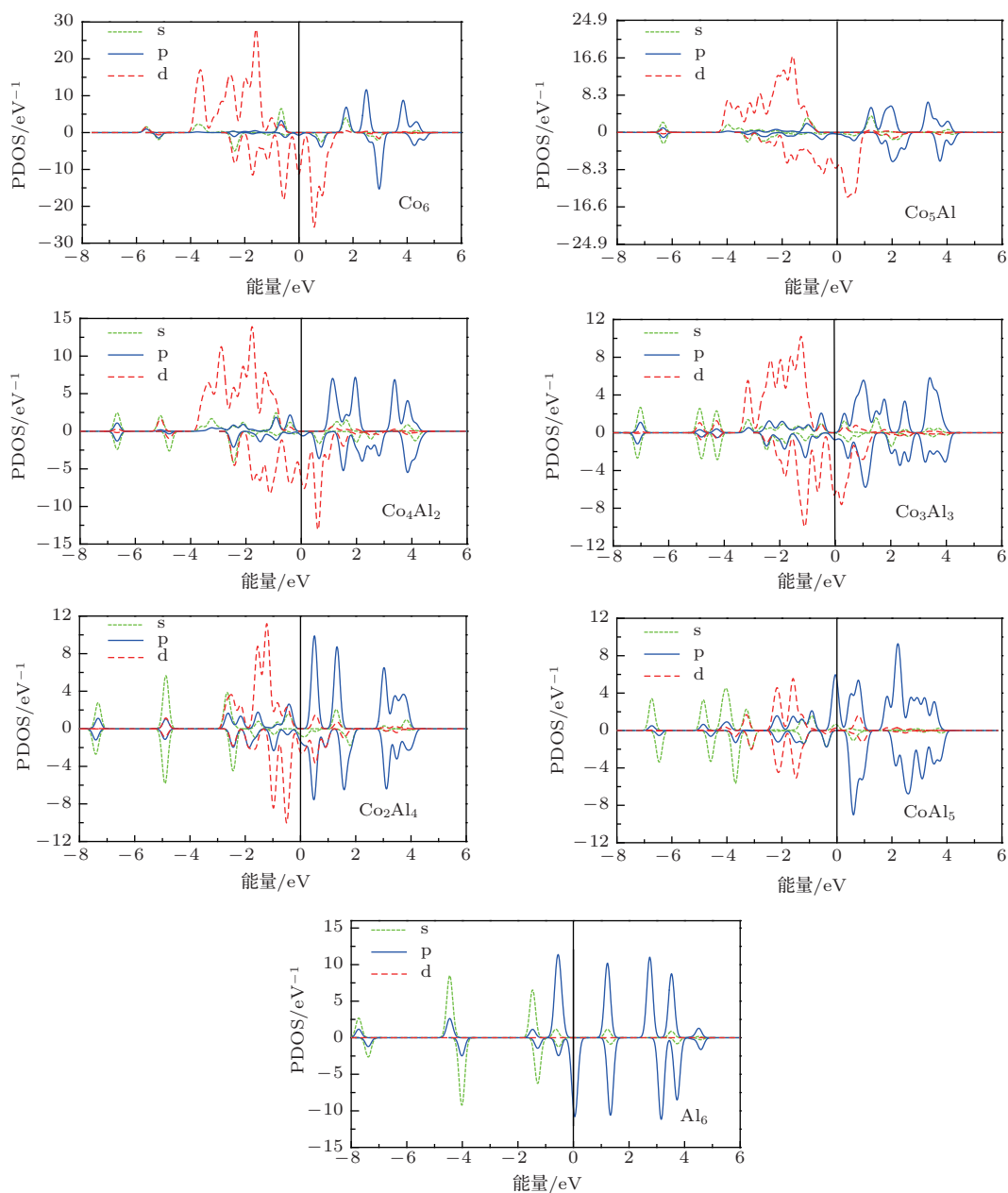


图9 (网刊彩色)  $Co_mAl_n (m+n \leq 6)$  团簇的分态密度图 (PDOS), 展宽宽度为 0.1 eV

Al相邻的Co原子d电子的自旋极化值明显小于相应的纯Co团簇以及CoAl合金团簇中的其他Co原子的自旋极化值,如Co<sub>5</sub>Al团簇中,八面体顶点Co原子的自旋极化值2.56明显大于中间平面Co原子的自旋极化值2.35和2.34;且随着Al原子数的增多,Co原子d电子的自旋极化逐渐减小.另外,从表2给出的Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>( $m+n \leq 6$ )团簇最稳定结构原子的局域磁矩可以看出,在CoAl团簇中,Co原子与Al原子之间的反铁磁性与铁磁性耦合交替呈现,但不管是反铁磁性耦合,还是铁磁性耦合,在含Co较高CoAl团簇中,Al原子的局域磁矩远小于Co原子,即使是反铁磁性耦合,对Co原子磁性的降低作用也很微弱.进一步说明Co团簇中掺杂Al原子,团簇的平均磁矩降低,其主要原因是非磁性Al的掺杂降低了Co原子的自旋极化能力.

为了进一步理解Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>( $m+n \leq 6$ )团簇磁性变化的原因,我们进行了PDOS分析.图9给出了Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>( $m+n \leq 6$ )团簇的分态密度图(PDOS),电子自旋向上的PDOS是正值,电子自旋向下PDOS是负值,0处垂直的实线代表了团簇的费米能级.

从图9中可以很清晰地看到,Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>( $m \geq 2, n \leq 4$ )团簇电子在费米面以下主要来自d电子态,而s, p态的贡献很少,仅提供少量的净自旋,Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>( $m \leq 1, n \geq 5$ )团簇在费米面附近主要来自p电子态.一般而言,团簇电子自旋向上与自旋向下带之间的相对位移可以指示团簇电子的自旋交换劈裂程度,而且,态密度的自旋交换劈裂程度愈大,团簇的自旋极化就愈强,磁性就愈大<sup>[34]</sup>.如图9所示,在费米能级以下,Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>( $m \geq 2, n \leq 4$ )团簇自旋向上电子的积分面积明显大于自旋向下电子的积分面积,显示强的不均匀对称,而且自旋向上与向下的d电子带均存在明显的相对位移,表现不同程度的自旋交换劈裂,自旋交换劈裂强度顺序为Co<sub>6</sub> > Co<sub>5</sub>Al > Co<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> > Co<sub>3</sub>Al<sub>3</sub> > Co<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>,即从Co<sub>6</sub>开始随着Al原子数的增多,自旋向上与向下的d电子带存在的相对位移在逐步减小,自旋劈裂减少,且自旋向上电子的积分面积与自旋向下电子的积分面积差也在不断缩小,磁矩逐渐变小.这其中Co<sub>6</sub>和Co<sub>5</sub>Al, Co<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>和Co<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>之间的这一变化较明显,Co<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>, CoAl<sub>5</sub>, Al<sub>6</sub>的态密度图中的积分面积差和相对位移大体相当,磁矩不再减小,这些变化特征完全与其总磁矩的大小次序相符,也进一步说明Al掺杂后相邻Co原子的自

旋劈裂值减小,自旋极化降低.

## 4 结 论

通过第一性原理DFT-GGA计算,我们对Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>( $m+n \leq 6$ )合金团簇进行了系统的几何、电子结构和磁性研究.研究结果发现Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>( $m+n \leq 6$ )团簇的最稳定结构倾向于形成Co—Al成键数最多的构型,Co—Al二元合金团簇的最稳定结构类似于纯钴团簇.随着Al原子数的增多,团簇的平均磁矩呈线性降低,Co<sub>m</sub>Al( $m=2-5$ )团簇的总磁矩均比Co<sub>m+1</sub>团簇的小4 μ<sub>B</sub>,这一结果很好的符合了Yin等<sup>[6]</sup>对Co<sub>N</sub>Al<sub>M</sub>( $N \leq 60, M \leq N/3$ )团簇的磁性检测结果.Co<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>团簇磁性的降低主要归因于非磁性Al元素的掺入以及Al掺杂后Co原子整体自旋极化的减弱.

## 参考文献

- [1] Billas Isabelle M L, Châ telain A, de Heer Walt A 1994 *Science* **265** 1682
- [2] Alonso J A 2000 *Chem. Rev.* **100** 637
- [3] Aguilera-Granja F, García-Fuente A, Vega A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134425
- [4] Piotrowski M J, Piquini P, Da Silva J L F 2010 *Phys. Rev. B* **81** 155446
- [5] Yin S Y, Moro R, Xu X S, de Heer W A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 113401
- [6] Yin S Y 2006 *Ph. D. Dissertation* (Atlanta: School of Physics Georgia Institute of Technology)
- [7] Wu P, Yuan L F, Yang J L 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 12320
- [8] Lü J, Zhang F Q, Jia J F, Xu X H, Wu H S 2010 *J. Mol. Struct. Theochem.* **955** 14
- [9] Lü J, Qin J P, Wu H S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 053101 (in Chinese)[吕瑾, 秦健萍, 武海顺 2013 物理学报 **62** 053101]
- [10] Ren F Z, Wang Y X, Tian F Y, Zhao W J, Luo Y H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2165 (in Chinese)[任凤竹, 王渊旭, 田付阳, 赵文杰, 罗有华 2008 物理学报 **57** 2165]
- [11] Ge G X, Jing Q, Cao H B, Yang Z Q, Tang G H, Yan, H X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 103102 (in Chinese)[葛桂贤, 井群, 曹海滨, 杨增强, 唐光辉, 闫红霞 2011 物理学报 **60** 103102]
- [12] Zhang M, Feng X J, Zhao L X, Zhang HY, Luo Y H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 056102 (in Chinese)[张孟, 冯晓娟, 赵丽霞, 张红雨, 罗有华 2012 中国物理 **21** 056102]
- [13] Zhang X R, Yang X, Ding X L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 093601 (in Chinese)[张秀荣, 杨星, 丁迅雷 2012 中国物理 **21** 093601]



- [14] Zhang X R, Li Y, Yin L, Wang Y Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 023601 (in Chinese)[张秀荣, 李扬, 尹琳, 王杨杨 2013 物理学报 **62** 023601]
- [15] Tang C M, Chen S W, Zhu W H, Tao C J, Zhang A M, Gong J F, Zou H, Liu M Yi, 2012 *Chin. Phys. B* **21** 117101 in Chinese **2012 B 21** 117101 (in Chinese) [唐春梅, 陈声伟, 朱卫华, 陶成君, 张爱梅, 巩江峰, 邹华, 刘明熠 2012 中国物理 **21** 117101]
- [16] Venkataramanan N S, Suvitha A, Note, Kawazoe Y 2009 *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **902** 72
- [17] Yin Y S, Yu S Q, Zhang W W, Ye H N 2009 *J. Mol. Struct. Theochem.* **902** 1
- [18] DMol is a density functional theory program distributed by Accelrys, Inc., 2006; Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508; 2000 **113** 7756
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Kant A, Strauss B 1964 *J. Chem. Phys.* **41** 3806
- [21] Rosen B 1970 *Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules* (New York Oxford University Press)
- [22] Aguilera-Granja F, Vega A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144423
- [23] Sun Q, Kandalam A K, Wang Q, Jena P, Kawazoe Y, Marquez M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 134409
- [24] Ma Q M, Xie Z, Wang J, Liu Y, Li Y C 2006 *Phys. Lett. A* **358** 289
- [25] Calleja M, Rey C, Alemany M M G, Gallego L J, Ordejón P, Sánchez-Portal D, Artacho E, Soler J M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2020
- [26] Zhao J J, Guo L 2010 *Chin. J. Struct. Chem.* **29** 816
- [27] Behm J M, Brugh D J, Morse M D 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6487
- [28] Wang M, Huang X W, Du Z L, Li Y C 2009 *Chem. Phys. Lett.* **480** 258
- [29] Sebetci A 2008 *Chem. Phys.* **354** 196
- [30] Kittel C 2005 *Introduction to Solid State Physics* (8th Ed.) (Wiley, New York) p50
- [31] Chen M X, Yan X H 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 174305
- [32] Mpourmpakis G, Froudakis G E, Andriotis A N, Menon M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 104417
- [33] Mazin I I 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1427
- [34] Zhang G W, Feng Y P, Ong C K 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17208

# Structural, electronic and magnetic properties of $\text{Co}_m\text{Al}_n(m+n \leq 6)$ clusters\*

Qin Jian-Ping Liang Rui-Rui Lü Jin<sup>†</sup> Wu Hai-Shun

(School of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China)

( Received 12 January 2014; revised manuscript received 18 March 2014 )

## Abstract

Based on DFT-GGA calculations, we investigate systematically the structural, electronic and magnetic properties of  $\text{Co}_m\text{Al}_n(m+n \leq 6)$  clusters. The calculated results show that the most stable structure of  $\text{Co}_m\text{Al}_n(m+n \leq 6)$  clusters prefers to form the maximized number of Co—Al bonds, and is more similar to the most stable structure of pure cobalt clusters. With increasing Al atom numbers, the average magnetism of the clusters is reduced linearly. The magnetism of the  $\text{Co}_m\text{Al}$  ( $m = 2-5$ ) clusters is  $4 \mu_B$  smaller than that of  $\text{Co}_{m+1}$  clusters, this agrees well with the recent Stern-Gerlach's experimental result of magnetism detection for a larger size of  $\text{Co}_N\text{Al}_M$  cluster. Reduction of the magnetism of  $\text{Co}_m\text{Al}_n$  clusters is mainly attributed to the non-magnetic Al element embedded and the weakening of spin polarization of the Co atoms.

**Keywords:**  $\text{Co}_m\text{Al}_n(m+n \leq 6)$  alloy clusters, geometrical structure, magnetism, spin polarization

**PACS:** 31.15.E-, 36.40.Mr, 36.40.Cg

**DOI:** 10.7498/aps.63.133102

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21301112), the Ph. D. Program Foundation of Ministry of China (Grant No. 20131404120001), and the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 2012021020-1).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: lvjin\_sxmu@aliyun.com