

3d 系列 (TM)_n 团簇的结构和磁性*

吕 瑾 许小红 武海顺†

(山西师范大学化学与材料科学学院, 临汾 041004)

(2003 年 5 月 29 日收到, 2003 年 7 月 11 日收到修改稿)

基于第一性原理, 在密度泛函理论下, 用局域自旋密度近似(LSDA)和广义梯度近似(GGA)对(TM)_n团簇的所有几何构型进行优化、能量、频率和磁性计算, 确定出 3d 系列(TM)_n团簇的基态构型, 对其磁性、结合能和平均原子间距作了系统的研究, 得出在 3d 系列(TM)_n团簇中, Mn_n的局域磁矩最大, V_n的局域磁矩最小, 并且除 Cr_n在 LSDA 和 GGA 均为反铁磁性耦合及 GGA 下的 V_n为反铁磁性耦合外, 其他均为铁磁性耦合.

关键词: (TM)_n团簇, 基态构型, 结合能, 局域磁矩, 平均原子间距

PACC: 3640B, 2110K, 2100D, 3520D

1. 引 言

近年来, 过渡金属原子簇的结构和性质正引起固体物理、材料科学以及表面科学工作者的广泛兴趣^[1-3]. 与相应的体材料相比, 过渡金属原子簇具有大的表体化、高的对称性、低维数和低原子配位数的特点, 因而在几何结构、电子结构和磁性等方面都表现出一些独特的性质^[4-6], 成为一个很有前景的研究领域.

目前对于第一过渡(3d)金属原子簇已有许多的理论和实验研究^[7-16]. Zhao 等^[7]用超软赝势的方法对钛团簇进行了几何构型和电子结构研究, 给出 Ti₄的基态为四面体构型, 平均原子间距为 0.251 nm. 丁长庚等^[8]用局域自旋密度近似(LSDA)和广义梯度近似(GGA)方法研究了钒团簇的几何和电子结构性质, V₄的基态构型为 C_{2v}点群, 原子间距为 0.223 nm, 并且所有的团簇均具有低磁矩. Sun 等^[9]用模型多体势、遗传算法和紧束缚哈密顿近似对钒小团簇的几何构型、电子结构和磁性作了研究, 给出 V₄的基态构型为四面体, 平均磁矩为 0.08 μ_B. Nayak 等^[10]对锰小团簇的磁奇异性进行了研究, 得出 Mn₂, Mn₃, Mn₄和 Mn₅的磁性随 Mn 原子数的增加而成倍增加的结论, 且 Mn₄的基态构型为 D_{2d}点

群. Castro 等^[11]用密度泛函理论下的 LSDA 和 GGA 对 Fe_n, Co_n和 Ni_n(n ≤ 5)的小团簇进行了结构和磁性质研究, 发现团簇的基态大多来自对称的紧密堆积结构, 随着团簇的增大, 尽管配位数在增大, 但是如果能保持键级减小、键长增大, 团簇仍然能保持很高的磁矩. 另外, Pereira 等^[12]对 Co_n(n ≤ 5)的钴小团簇进行了密度泛函理论研究, 指出团簇在基态附近有许多能量非常接近的态. Fan 等^[13]通过对 Co_n(n = 2-8)团簇的研究, 发现团簇倾向于形成紧密堆积结构. Reuse 等^[14]对 Ni_n(n = 2-6, 8, 13)小团簇的研究指出, Ni₄有四面体和平面正四边形两种基态构型, 平均磁矩均为 1.50 μ_B. 罗成林等^[17]利用紧束缚近似的方法对 n < 27 的镍原子团簇进行了结构和相对稳定性的模拟, 得出 Ni₄的相对稳定构型为菱形结构. 到目前为止, 人们对第二过渡金属(4d)元素组成的原子簇的磁性已经给予了越来越多的关注^[4, 5, 18], 但还未见到对非铁磁性元素 Sc₄和 Ti₄团簇磁性以及 3d 系列(TM)_n团簇的基态、结合能、磁性以及平均原子间距较为系统的研究. 本文将对 3d 系列四原子团簇的磁性随结合能、平均原子间距和原子序数的变化规律进行了探讨, 使这一研究为探索以过渡金属原子簇为基础合成新的特殊功能材料提供理论依据.

* 教育部高等学校骨干教师资助计划和山西省自然科学基金(批准号: 20011015)资助课题.

† 通讯联系人. Tel: 0357-2051375, E-mail: wuhs@dns.sxtu.edu.cn

2. 计算方法

本文采用密度泛函方法的 LSDA 和 GGA, 全部构型优化和电子结构计算均采用了 DMOL 软件包. 虽然 LSDA 方法在研究团簇的性质相当成功, 但它有低估团簇的平衡键长和高估体系结合能的不足^[19, 20], 所以我们也采用了能够克服这种不足的 GGA 方法. 在 LSDA 方案中, 我们选择 VWN^[21] 局域关联函数进行交换相关势的梯度修正, 在 GGA 方案中, 我们选择 Becke^[22] 的交换梯度修正和 Perdew-Wang^[23] 的关联梯度修正. 所有的计算均是在 FINE 网格散点下完成的, 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^{-6} a. u., 梯度和位移的收敛精度优于 10^{-3} a. u., 对于能量的收敛精度优于 10^{-5} a. u. 另外, 在几何构型优化和能量计算中, 对 Sc₄, Ti₄, V₄, Cr₄ 和 Mn₄ 团簇,

我们在缺省轨道占据 Smearing 参数的情况下, 计算其电子密度、频率、轨道和布居数分析; 对 Fe₄ 和 Ni₄ 团簇, 在 Smearing 参数为 0.01 a. u. 时计算其频率, Co₄ 团簇在 Smearig 参数为 0.03 a. u. 时计算其频率. 全部计算工作在山西师范大学材料化学研究所完成.

3. 结果及讨论

3.1. (TM)₄ 团簇的基态几何构型

为了确定 (TM)₄ 团簇的基态几何构型, 我们对 (TM)₄ 团簇的所有几何结构在 LSDA 和 GGA 下进行了构型优化、能量和频率计算. 由于考虑了所有可能的构型, 我们把能量最低且最低振动频率为正值的结构确定为基态. 表 1 列出了 (TM)₄ 团簇的基态几何构型和几何相关参数, 点群的对称性在括号中给出, 相应的几何构型见图 1.

表 1 GGA 和 LSDA 计算的基态构型和几何参数

| GGA | | | LSDA | | |
|------------------------------------|------------|-----------------------|------------------------------------|------------|-----------|
| 团簇 | 键长/nm | 键角(°) | 团簇 | 键长/nm | 键角(°) |
| Sc ₄ (D _{2d}) | a = 0.3002 | α = 58.4 | Sc ₄ (D _{2d}) | a = 0.2940 | α = 57.9 |
| | b = 0.2836 | β = 63.9 | | b = 0.2763 | β = 64.3 |
| Ti ₄ (D _{2d}) | a = 0.2553 | α = 56.9 | Ti ₄ (D _{2d}) | a = 0.2502 | α = 56.9 |
| | b = 0.2431 | β = 61.6 | | b = 0.2384 | β = 61.5 |
| V ₄ (T _d) | a = 0.2262 | α = 60.0 | V ₄ (T _d) | a = 0.2215 | α = 60.0 |
| | b = 0.2261 | | | b = 0.2214 | |
| Cr ₄ (C _s) | a = 0.2430 | α = 60.0 | Cr ₄ (C _{2h}) | a = 0.2606 | α = 68.9 |
| | b = 0.2428 | α ₁ = 50.3 | | b = 0.1792 | β = 111.1 |
| | c = 0.3115 | γ = 50.6 | | | |
| | d = 0.3087 | γ ₂ = 78.9 | | | |
| Mn ₄ (C _{3v}) | a = 0.2700 | α = 60.2 | Mn ₄ (D _{2d}) | a = 0.2631 | α = 63.9 |
| | b = 0.2715 | β = 59.6 | | b = 0.2486 | β = 58.1 |
| | | γ = 60.0 | | | |
| Fe ₄ (D _{2d}) | a = 0.2583 | α = 63.6 | Fe ₄ (D _{2d}) | a = 0.2485 | α = 68.4 |
| | b = 0.2451 | β = 58.2 | | b = 0.2210 | β = 55.8 |
| Co ₄ (T _d) | a = 0.2295 | α = 60.0 | Co ₄ (T _d) | a = 0.2234 | α = 60.0 |
| Ni ₄ (T _d) | a = 0.2262 | α = 60.0 | Ni ₄ (T _d) | a = 0.2198 | α = 60.0 |

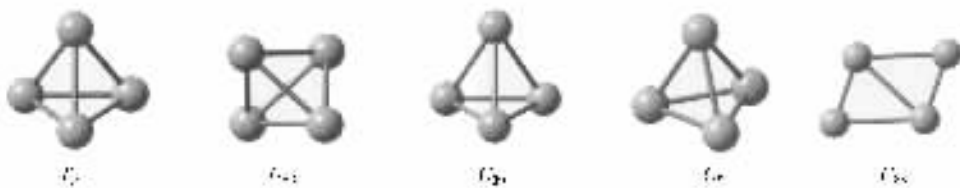


图 1 团簇的几何构型

对于 Sc_4 团簇, 它的基态构型为 D_{2d} 点群, 平均原子间距 0.2891 nm (GGA), 0.2822 nm (LSDA), Ti_4 团簇的基态构型为 D_{2d} 点群, 平均原子间距 0.2472 nm (GGA), 0.2462 nm (LSDA), 与 Zhao 等^[7] 所得四面体构型的平均原子间距 0.251 nm 基本一致. 对于 V_4 团簇, 其基态构型为 T_d 点群, 平均原子间距 0.2262 nm (GGA), 0.2215 nm (LSDA), 与丁长庚等^[8] 确定的基态为 C_{2h} 点群不同, 但与其平均原子间距 0.223 nm 相近. 出现这种差别的原因可能是在几何优化和能量计算中我们采用的是全电子计算, 丁长庚等使用的是赝势计算. Cr_4 团簇在 GGA 和 LSDA 两种方法下所得出的基态构型差别较大, GGA 给出了 C_s 点群的四面体构型, LSDA 给出了 C_{2h} 点群的平面构型. LSDA 方法求得 Cr_4 亚稳态的能量比基态高 0.0135 a.u. , 亚稳态的对称性为 C_s 点群. 对于 Mn_4 团簇, 两种方法给出了两种不同的四面体基态构型, GGA 给出的是 C_{3v} 点群, LSDA 给出的是 D_{2d} 点群, 且 LSDA 的 D_{2d} 构型与 Nayak 等^[10] 所得出的结果完全一致. Fe_4 , Co_4 和 Ni_4 三种团簇的基态构型分别为 D_{2d} , T_d 和 T_d 点群, 平均原子间距分别为 0.2495 , 0.2295 和 0.2262 nm (GGA), 0.2302 , 0.2234 和 0.2198 nm (LSDA), 其中 Co_4 团簇的结果与 Pereiro 等^[12] 的结果相一致.

3.2. (TM)₄ 团簇的结合能

表 2 给出了 (TM)₄ 团簇原子的结合能 E_b , 其定义为

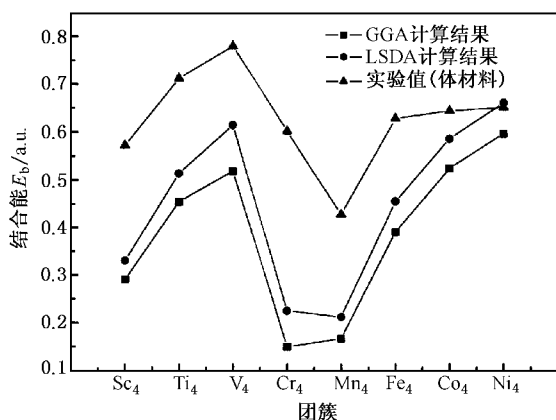
$$E_b = 4 \times E - E_4,$$

式中 E_b 为 (TM)₄ 团簇分解为 TM 原子的结合能, E_4 和 E 分别为 (TM)₄ 团簇的总能量和单个 TM 原子的能量. 从表 2 可以得知, 随着原子序数的增大, 从 Sc 到 V 结合能在逐渐增大, 但从 V 到 Cr E_b 值迅速降低, 之后又逐渐增大. 在所有的团簇中, Ni_4 团簇的 E_b 值最大, V_4 和 Co_4 次之, Mn_4 和 Cr_4 最小. 结合能

E_b 的这种变化趋势我们也绘制在图 2 中. 由图 2 可见, GGA 和 LSDA 两种方法给出的结合能具有很好的平行性, 而且与体材料实验值的变化趋势基本一致.

表 2 (TM)₄ 团簇原子的结合能

| GGA | | LSDA | |
|--------|-----------|--------|-----------|
| 团簇 | 结合能/a.u. | 团簇 | 结合能/a.u. |
| Sc_4 | 0.2920201 | Sc_4 | 0.3314934 |
| Ti_4 | 0.4553899 | Ti_4 | 0.5149131 |
| V_4 | 0.5193779 | V_4 | 0.6152717 |
| Cr_4 | 0.1501000 | Cr_4 | 0.2258916 |
| Mn_4 | 0.1677345 | Mn_4 | 0.2125766 |
| Fe_4 | 0.3917556 | Fe_4 | 0.4561755 |
| Co_4 | 0.5258945 | Co_4 | 0.5869541 |
| Ni_4 | 0.5976827 | Ni_4 | 0.6619844 |

图 2 (TM)₄ 团簇的结合能

在 (TM)₄ 团簇中, 结合能变化的波折性与 TM 原子的电子结构有关. Ni 原子最外层的电子排布为 $4s^2 3d^8$, 在形成 Ni_4 团簇时, 每个 Ni 原子采取 $d^2 sp$ 杂化, 形成三角锥型的杂化轨道, 四个原子的杂化轨道相互作用满足 Ni 原子 d 轨道的全满排布, 而 Cr , Mn 原子的最外层电子排布分别为 $4s^1 3d^5$, $4s^2 3d^5$, 原子本身已经满足半满的稳定排布, 在形成 Cr_4 , Mn_4 团

簇时, d 轨道几乎仍保持原来的五电子自旋平行排布, 发生微弱的相互作用, 故结合能很小.

3.3. (TM)₄ 团簇的磁性

在过渡金属团簇的研究中, 磁性一直非常受人关注. 到目前为止, 还未见到对 Sc, Ti 团簇的磁性研究. 在表 3 中我们给出了 (TM)₄ 团簇原子上的电荷和局域自旋. 表 3 中, 电荷数若为负值, 那么它对局域自旋产生贡献, 其局域磁矩等于二者绝对值之差;

表 3 (TM)₄ 团簇原子上的电荷和局域自旋

| 团簇 | GGA | | LSDA | | |
|------------------------------------|--------|--------|------------------------------------|---------|--------|
| | 电荷 | 局域自旋 | 团簇 | 电荷 局域自旋 | |
| Sc ₄ (D _{2d}) | -0.025 | 0.525 | Sc ₄ (D _{2d}) | -0.000 | 0.500 |
| | 0.025 | 0.525 | | -0.000 | 0.500 |
| | -0.025 | 0.525 | | -0.000 | 0.500 |
| | 0.025 | 0.525 | | -0.000 | 0.500 |
| Ti ₄ (D _{2d}) | -0.025 | 1.025 | Ti ₄ (D _{2d}) | -0.050 | 0.950 |
| | -0.025 | 1.025 | | -0.050 | 0.950 |
| | -0.025 | 1.025 | | -0.050 | 0.950 |
| | -0.025 | 1.025 | | -0.050 | 0.950 |
| V ₄ (C _{3v}) | -0.017 | 0.120 | V ₄ (T _d) | -0.025 | 0.025 |
| | -0.049 | -0.261 | | -0.025 | 0.025 |
| | -0.017 | 0.120 | | -0.025 | 0.025 |
| | -0.017 | 0.120 | | -0.025 | 0.025 |
| Cr ₄ (C _s) | -0.015 | 4.909 | Cr ₄ (C _{2h}) | 0.066 | 2.737 |
| | -0.015 | 4.909 | | -0.116 | -2.687 |
| | -0.035 | -4.861 | | 0.066 | 2.737 |
| | -0.035 | -4.857 | | -0.116 | -2.687 |
| Mn ₄ (C _{3v}) | -0.026 | 4.973 | Mn ₄ (D _{2d}) | -0.025 | 4.525 |
| | -0.022 | 4.982 | | -0.025 | 4.525 |
| | -0.026 | 4.973 | | -0.025 | 4.525 |
| | -0.026 | 4.973 | | -0.025 | 4.525 |
| Fe ₄ (D _{2d}) | -0.000 | 3.500 | Fe ₄ (D _{2d}) | -0.000 | 3.500 |
| | -0.000 | 3.500 | | -0.000 | 3.500 |
| | -0.000 | 3.500 | | -0.000 | 3.500 |
| | -0.000 | 3.500 | | -0.000 | 3.500 |
| Co ₄ (T _d) | -0.250 | 2.750 | Co ₄ (T _d) | -0.250 | 2.750 |
| | -0.250 | 2.750 | | -0.250 | 2.750 |
| | -0.250 | 2.750 | | -0.250 | 2.750 |
| | -0.250 | 2.750 | | -0.250 | 2.750 |
| Ni ₄ (T _d) | -0.500 | 1.500 | Ni ₄ (T _d) | -0.500 | 1.500 |
| | -0.500 | 1.500 | | -0.500 | 1.500 |
| | -0.500 | 1.500 | | -0.500 | 1.500 |
| | -0.500 | 1.500 | | -0.500 | 1.500 |

反之, 抵消局域自旋, 局域磁矩等于二者绝对值之和. 所以 Sc₄ 和 Ti₄ 团簇局域磁矩等于局域自旋数与电荷数之和. Sc₄ 团簇在 GGA 和 LSDA 下均为 0.5 μ_B, Ti₄ 团簇为 1.0 μ_B (GGA) 0.9 μ_B (LSDA). 对于 V₄ 团簇, GGA 给出的基态是 T_d 点群, 但从局域磁矩的特征看仍是 C_{3v} 点群, 分别为 0.103, -0.212, 0.103 和 0.103 μ_B. 在 LSDA 下局域磁矩为 0 μ_B, V₄ 团簇的磁性很小或没有磁性, 这一点与 Grönbeck 等^[24] 在研究 V_n (n = 2—8) 团簇时所得出的结论相符.

Cr₄ 团簇有两个明显的特点: 一个是局域磁矩大, 另一个是反铁磁性耦合. GGA 方法给出 Cr₄ 的磁矩为 4.894, -4.826 和 -4.822 μ_B. 反铁磁性耦合的形成与团簇的基态构型有关, 对称性高的团簇每个原子的局域环境相同或相似, 轨道间不容易形成超交换相互作用. 对称性低的团簇局域环境不同, 轨道间容易形成超交换相互作用, 进而形成反铁磁性耦合.

Mn₄ 团簇的局域磁矩在 (TM)₄ 团簇中最大. GGA 给出的局域磁矩分别为 4.947, 4.960, 4.947 和 4.947 μ_B, LSDA 给出的均为 4.500 μ_B. GGA 的结果与实验基本一致^[25].

对于 Fe₄, Co₄ 和 Ni₄ 团簇, 理论和实验均表明其磁矩大于体材料的磁矩. 这一点在我们的研究结果中也得到了证实, 如 bcc 结构的铁磁矩是 2.2 μ_B, hcp 结构的钴磁矩是 1.76 μ_B, bcc 结构的镍磁矩为 0.606 μ_B^[11]. 我们获得 Fe₄, Co₄ 和 Ni₄ 团簇的原子平均磁矩分别为 3.5, 2.5 和 1.0 μ_B. Castro 等^[11] 所获得平均磁矩分别为 3.0, 2.5 和 1.0 μ_B. 文献 [12, 13] 中 Co₄ 团簇的原子平均磁矩也为 2.5 μ_B, 与我们的结果一致.

3.4. (TM)₄ 团簇的平均原子间距

图 3 给出了 3d 系列 (TM)₄ 团簇的平均原子间距随原子序数变化的规律. 由图 3 可见, 平均原子间距随着原子序数的增加, 从 Sc 到 V 逐渐缩短, 但从 V 到 Cr, 又迅速伸长, 在 Cr 和 Mn 之间几乎出现了平台, 之后又逐渐缩短. Cr₄ 和 Mn₄ 团簇的平均原子间距较大, 处在曲线峰值的位置上, 仅次于 Sc₄ 团簇. 说明 Cr₄ 和 Mn₄ 团簇的原子间成键较弱, 团簇中的原子基本保留自由原子的性质, 存在大量自旋相互平行的 d 电子, 所以它们获得了最大的磁矩. V₄ 团簇的平均原子间距较短, 处在曲线谷底的位置上, 表

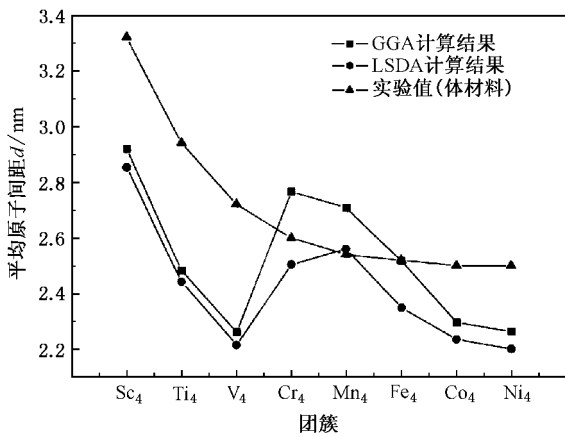


图3 (TM)₄ 团簇的平均原子间距

明 V₄ 团簇中原子间相互作用较强,大多数电子相互配对用来形成化学键,所以 V₄ 的磁矩最小。另外,从与金属半径之和的比较可以看出,Sc₄,Ti₄,V₄,Co₄ 和 Ni₄ 团簇的平均原子间距比金属体材料的原子间距显著缩短,它们中的 d 电子在形成团簇的过程中

被自旋反平行约束在化学键之中,而 Cr₄,Mn₄ 和 Fe₄ 团簇中的平均原子间距比体材料更长或稍微有所缩短,表明在其团簇结构中原子具有更多自旋平行的电子,因而它们团簇的磁矩在 3d 过渡系列中最大或较大。而 Sc₄,Ti₄,V₄,Co₄ 和 Ni₄ 团簇,随平均原子间距缩短程度的不同,磁矩比 Cr₄ 和 Mn₄ 团簇都有不同程度的降低。

4. 结 论

1) 在 3d 系列的 (TM)₄ 团簇中,其基态构型为高对称的 T_d 和 D_{2d} 点群,仅 Cr₄ 团簇在 LSDA 下出现反常,为平面构型的 C_{2h} 点群。

2) 在 3d 系列的 (TM)₄ 团簇中,Mn₄ 团簇的局域磁矩最大,V₄ 团簇的局域磁矩最小。

3) 在 3d 系列的 (TM)₄ 团簇中,仅 Cr₄ 团簇和 GGA 计算下的 V₄ 团簇为反铁磁性耦合,其余的均为铁磁性耦合。

- [1] Zhao J J, Chen X S, Sun Q *et al* 1995 *Phys. B* **215** 377
- [2] Guo G H, Zhang H B, Levitin R Z 2003 *Chin. Phys.* **12** 655
- [3] Li W X, Liu B D, Wang J L *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 661
- [4] Reddy B V, Khanna S N, Dunlap B I 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3323
- [5] Cox A J, Louderback J G, Bloomfield L A 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 923; Cox A J, Louderback J G, Bloomfield L A 1994 *Phys. Rev. B* **49** 12295
- [6] Liu F, Khanna S N, Jena P 1991 *Phys. Rev. B* **43** 8179
- [7] Zhao J J, Qiu Q, Wang B L *et al* 2001 *Solid State Commun.* **118** 157
- [8] 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]
- [9] Sun H Q, Luo Y H, Zhao J J *et al* 1999 *Phys. Stat. Sol. B* **215** 1127
- [10] Nayak S K, Jena P 1998 *Chem. Phys. Lett.* **289** 473
- [11] Castro M, Jamorski C, Salahub D R 1997 *Chem. Phys. Lett.* **271** 133
- [12] Pereiro M, Man'kovsky S, Baldomir D *et al* 2001 *Comput. Mater. Sci.* **22** 118

- [13] Fan H J, Liu C W, Liao M S 1997 *Chem. Phys. Lett.* **273** 353
- [14] Reuse F A, Khanna S N 1995 *Chem. Phys. Lett.* **234** 77
- [15] Billas I M L, Chatelain A, de Heer W A 1994 *Science* **265** 1682
- [16] Louderback J G, Cox A J, Lising L J *et al* 1993 *Z. Phys. D* **26** 301
- [17] Luo C L, Zhou Y H, Zhng Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 54 (in Chinese) [罗成林、周延怀、张 益 2000 物理学报 **49** 54]
- [18] Deng K M, Xiao C Y, Yang J L *et al* 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1992 (in Chinese) [邓开明、肖传云、杨金龙等 1996 物理学报 **45** 1992]
- [19] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 556
- [20] Ozoliņš V, Körling M 1993 *Phys. Rev. B* **48** 18304
- [21] Vosko S H, Wilk L, Nusair M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1200
- [22] Becke A D 1998 *J. Chem. Phys.* **88** 1053
- [23] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [24] Grönbeck H, Ros N 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 10620
- [25] Ludwig G W, Woodbury H H, Carlson R O 1959 *J. Phys. Chem. Solids.* **8** 490

Structure and magnetism of 3d series (TM)₄ clusters^{*}

Lü Jin Xu Xiao-Hong Wu Hai-Shun

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

(Received 29 May 2003 ; revised manuscript received 11 July 2003)

Abstract

Based on the first-principle , we optimize all geometric structures of (TM)₄ clusters , calculate the energy , frequency and magnetism of (TM)₄ clusters by using the local spin density approximation(LSDA) and generalized gradient approximation(GGA) density functional theory . We confirm the ground-state structures of (TM)₄ clusters , study their magnetism , binding energy and average interatomic distance systematically , and find that in the 3d series (TM)₄ clusters , the local magnetic moment of Mn₄ cluster is the largest , that of the V₄ cluster is the weakest . Except that the Cr₄ cluster in LSDA and GGA shows anti-ferromagnetic coupling , and the V₄ cluster in GGA shows also anti-ferromagnetic coupling , other clusters all show ferromagnetic coupling .

Keywords : (TM)₄ clusters , structure of ground state , binding energy , local magnetic moment , average interatomic distance

PACC : 3640B , 2110K , 2100D , 3520D

^{*} Project supported by the Foundation for University Key Teachers from the Ministry of Education of China and the Natural Science Foundation of Shanxi Province , China(Grant No.20011015).