

FeB_N(N ≤ 6)团簇的结构与磁性^{*}

杨 致^{1)†} 闫玉丽¹⁾ 赵文杰¹⁾ 雷雪玲¹⁾ 葛桂贤¹⁾ 罗有华^{1 2)}

1) 河南大学理论物理研究所,开封 475001)

2) 华东理工大学理学院,上海 200237)

(2006 年 6 月 9 日收到,2006 年 10 月 9 日收到修改稿)

利用密度泛函理论中的广义梯度近似(GGA),在考虑自旋多重度后,预测了 FeB_N(N ≤ 6)团簇的基态结构.结果表明基态团簇的自旋多重度分别为 4, 3, 2, 1, 2 和 1,其中 FeB₄ 团簇比较稳定.同时对 FeB_N(N ≤ 6)基态团簇的磁性做了系统地研究,发现除了 FeB₅ 团簇外,FeB_N(N ≤ 6)团簇的总磁矩和 Fe 原子磁矩随团簇尺寸的增大而减小.

关键词: FeB_N 团簇, 自旋多重度, 磁矩

PACC: 3640, 6146, 3520

1. 引 言

硼是最轻的三价主族元素,有着 $2s^2 2p^1$ 的价电子结构,易于形成 sp^2 杂化.近些年来人们对于掺杂硼团簇有着较多的研究^[1-6]. La Placa 等人^[1]根据实验结果推测可能存在与 C₆₀ 有着相同结构的 B₃₆N₂₄ 团簇; Chopra 等人^[2]以及 Lee 等人^[3]已经在实验上合成了硼氮纳米颗粒; Niu 及其合作者^[4]研究了 B_NX (X = C 或 Be)团簇的基态结构和稳定性; Hayami^[5]详细地研究了从 H 到 Ne 轻原子分别在 B₁₂ 二十面体中掺杂的情况,发现加入 H 或 Li 原子可以增强 B₁₂ 二十面体的稳定性.越来越多的研究表明,掺杂硼团簇有着许多新颖奇特的性质.我们知道,晶态与非晶态 Fe-B 合金材料在工业中有着广泛的用途,并且人们对含铁化合物一直有着很大的兴趣^[7,8],因而研究 Fe-B 掺杂团簇是一件很有意义的工作.文献[6]曾经利用局域密度泛函理论(LDA)研究了 Fe_NB (N ≤ 6)团簇的基态结构和磁性.本文在充分考虑自旋多重度的基础上,利用密度泛函理论(density functional theory, DFT)中的广义梯度近似(GGA)对 FeB_N(N ≤ 6)团簇的结构、电子性质和磁性进行了探讨.这对进一步了解 Fe-B 混合二元团簇的性质以及合成新的特殊功能材料都有一定的意义.

2. 计算方法

本文采用密度泛函方法对 FeB_N(N ≤ 6)团簇进行几何优化和电子结构计算.我们知道,虽然 LDA 方法在研究团簇的性质中相当成功,但是由于真实的交换关联作用是非局域的,而 LDA 对其进行了局域密度近似,所以它有低估团簇的平衡键长和高估体系结合能的不足.为了更好地描述真实体系电子密度的不均匀性,可以利用梯度展开对交换关联作用进行改进.因此这里我们采用 GGA 方法来克服 LDA 中的不足.在 GGA 中,我们选择 Becke^[9]的交换梯度修正和 Perdew-Wang^[10]的关联梯度修正,并采用带极化的双数值原子基组(DND)进行全电子计算.为了验证所选方法的合理性,我们计算了 B₂ 和 Fe₂ 二聚体的键长.计算结果表明 B₂ 和 Fe₂ 的键长分别为 1.610 Å 和 2.001 Å,与实验值 1.590 Å^[11]和 2.02 ± 0.02 Å^[12]十分接近.这说明所选择的方法是合理的.

在计算过程中,电子结构计算以体系的能量是否收敛为判据,精度优于 10^{-5} a. u. . 结构优化以梯度、位移和能量是否收敛为判据. 梯度和位移收敛精度均优于 10^{-3} a. u. , 能量收敛精度优于 10^{-5} a. u. . 所有的 DFT 计算均采用 Dmol³ 软件包^[13].

团簇初始结构的选择对团簇优化的过程和结果

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 30174086)资助的课题.

[†] E-mail: yangzhi81@sohu.com

有着重要的影响 ,合理的初始结构有助于减少计算并得到可靠的结果 .为此 ,我们利用 Chem3D 7.0 for Windows 软件和分子动力学程序 Discover^[14]对一定尺寸的 FeB_N 设计出不同的初始结构 ,然后在不同的自旋多重度下对这些初始结构在 DFT 理论水平上进行几何优化 ,并同时计算频率 .对于有虚频的结果 ,我们通过适当调整所得结果的结构进行再优化 ,以消除虚频从而确保得到的是稳定结构 .

3. 结果与讨论

3.1. FeB_N 团簇的几何结构

我们在图 1 中把 FeB_N 团簇的稳定结构按照总能量由低到高的顺序排列 ,并用 Na, Nb, \dots 加以区分 (N 表示团簇中的 B 原子数) ,显然 Na 所代表的

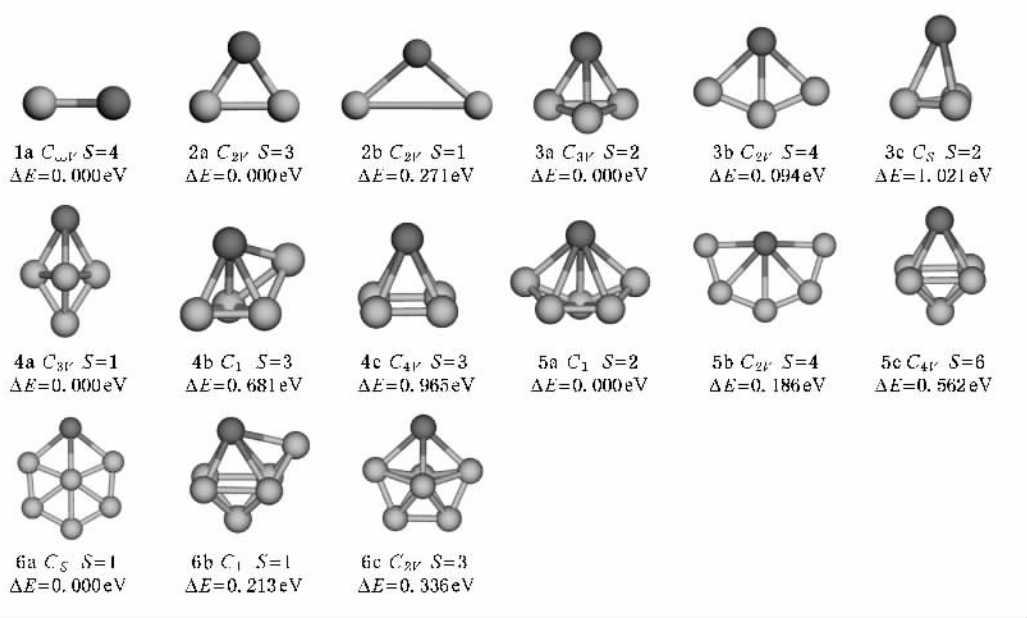


图 1 FeB_N ($N = 1-6$) 团簇的稳定结构及相应的对称性、自旋多重度 (S) 和相对能量 (ΔE)

表 1 FeB_N ($N = 1-6$) 基态团簇的对称性 (sym)、自旋多重度 (S)、结合能 (E_b)、能隙 (E_{gap})、 $\text{Fe}-\text{B}$ 键长范围 (R)^{*}、 Fe 原子所带电荷 (Q) 和最低频率 (ω_L)

团簇	sym	S	E_b/eV	E_{gap}/eV	$R/\text{\AA}$	Q/e	ω_L/cm^{-1}
FeB	$C_{\infty v}$	4	4.260	0.347	1.722	0.122	706.76
FeB_2	C_{2v}	3	9.411	1.091	1.818	0.158	313.65
FeB_3	C_{3v}	2	14.751	0.900	1.830	0.233	300.78
FeB_4	C_{3v}	1	22.344	1.348	1.838—2.878	0.206	460.41
FeB_5	C_1	2	25.052	0.797	1.968—2.250	0.228	240.37
FeB_6	C_s	1	29.329	0.641	1.863—2.832	0.242	188.20

^{*} $\text{Fe}-\text{B}$ 截断距离 $R_{\text{cutoff}} = 3.5 \text{\AA}$,若 $\text{Fe}-\text{B}$ 距离大于 3.5\AA 则认为不成键 .

结构就是 FeB_N 团簇的基态结构 .图 1 同时给出了团簇的对称性、自旋多重度 S 以及各稳定结构和相应基态结构之间的能量差 ΔE .表 1 列出了 FeB_N 基态团簇的性质参数 .

结果表明 , FeB 基态团簇的自旋多重度为 4 , $\text{Fe}-\text{B}$ 键长 1.722\AA ,略低于文献 [6] 所给出的 1.78\AA 的结果 ,这可能是由于文献 [6] 采用的是局域密度泛函理论的原因 . FeB_2 基态团簇的自旋多重度为 3 ,

$\text{Fe}-\text{B}$ 键长 1.818\AA ,单重态 $2b$ 与基态都具有 C_{2v} 的对称性 ,但能量比基态高 0.271 eV . FeB_3 基态团簇的对称性为 C_{3v} , $\text{Fe}-\text{B}$ 键长 1.830\AA ,自旋多重度为 2 ,四重态 $3b$ 的能量仅高出基态 0.094 eV ,这说明确定小尺寸 FeB_N 团簇的基态结构很富有挑战性 ,充分考虑其自旋多重度是十分必要的 . FeB_4 团簇的基态几何结构是对称性为 C_{3v} 的三角双锥 , $\text{Fe}-\text{B}$ 键长

范围为 1.838—2.878Å.三重态 $4b$ 、 $4c$ 的能量分别比基态高出 0.681 eV 和 0.965 eV. FeB_5 基态团簇的几何结构为双带帽三角锥,自旋多重度为 2,对称性为 C_{1v} .我们的计算结果表明,四重态的 $5b$ 比基态团簇的能量高出 0.186 eV,而六重态的 $5c$ 则比基态团簇的能量高出 0.562 eV. FeB_6 团簇的基态结构是平面六边形,具有 C_{3v} 的对称性, Fe—B 键长范围为 1.863—2.832Å,单重态 $6b$ 和三重态 $6c$ 分别比基态能量高出 0.213 eV 和 0.336 eV.

3.2. FeB_N 基态团簇的相对稳定性

为了得到基态团簇之间的相对稳定性,我们计算了团簇的平均结合能(E_{av})和垂直电离势(VIP).平均结合能的定义为团簇的结合能除以团簇的原子数.基态团簇的结合能(E_b)已经在表 1 中给出.垂直电离势的定义为

$$\text{VIP} = E_{\text{FeB}_N} - E_{\text{FeB}_N^+}, \tag{1}$$

其中 E_{FeB_N} 为 FeB_N 团簇的总能量, $E_{\text{FeB}_N^+}$ 为团簇同一构型阳离子 FeB_N^+ 的总能量.图 2 给出了 FeB_N 基态

团簇的平均结合能和垂直电离势随 N 的变化关系.从图 2 不难看出,当 $N = 4$ 时团簇的平均结合能和垂直电离势都比较大,说明 FeB_4 基态团簇相对于其他基态团簇更稳定.

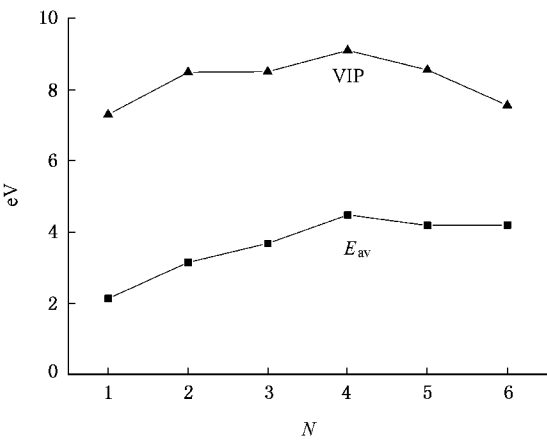


图 2 FeB_N ($N = 1\text{—}6$)基态团簇的平均结合能(E_{av})和垂直电离势(VIP)

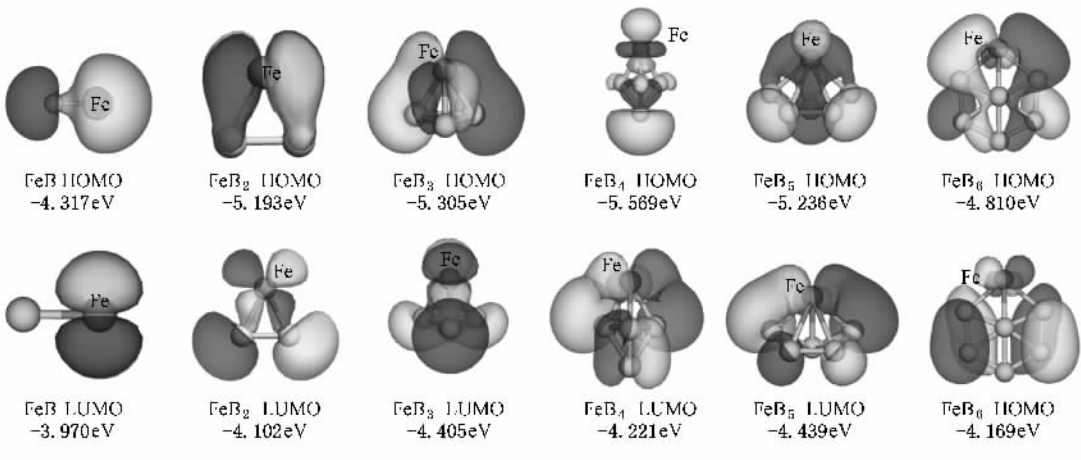


图 3 FeB_N ($N = 1\text{—}6$)基态团簇的最高占据分子轨道(HOMO)、最低未占据分子轨道(LUMO)及相应轨道能级

团簇体系的前线轨道能级反映了其动力学性质.图 3 给出了 FeB_N 基态团簇的最高占据分子轨道(HOMO)、最低未占据分子轨道(LUMO)以及相应的轨道能级. HOMO 和 LUMO 的能级之差就是能隙 E_{gap} .表 1 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.由图 3 可以看出, FeB_4 基态团簇的 HOMO 能级最低,说明最不易失去电子,这与团簇有较大的垂直电离势是一致的.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, FeB_4 基态团簇的能隙比较大,表明化学活性较低,这也说明 FeB_4 基态团簇相对比较稳定.

3.3. FeB_N 基态团簇的磁性

表 2 给出了基态 FeB_N 团簇中 Fe 原子的磁矩和总磁矩等参数.这里是利用 Mulliken 布居分析得到

轨道的电子占据数 ,自旋向上态与自旋向下态的电子占据数之差求得的磁矩 ,单位为玻尔磁子 (μ_B) .

表 2 FeB_N ($N = 1\text{—}6$) 基态团簇 Fe 原子磁矩 (μ_{Fe})、团簇总磁矩 (μ_{T})、Fe 原子 3d、4s 和 4p 轨道的电子占据数以及磁矩(括号中的数字)

团簇	μ_{Fe}/μ_B	μ_{T}/μ_B	3d	4s	4p
FeB	3.356	3.00	6.774(2.997)	0.985(0.755)	0.120(0.006)
FeB ₂	2.011	2.00	6.816(1.803)	0.855(0.199)	0.175(0.010)
FeB ₃	1.097	1.00	6.905(1.034)	0.645(0.043)	0.215(0.022)
FeB ₄	0.000	0.00	7.125(0.000)	0.510(0.000)	0.155(0.000)
FeB ₅	1.935	1.08	6.908(1.883)	0.595(0.054)	0.264(0.002)
FeB ₆	0.000	0.00	6.945(0.000)	0.518(0.000)	0.295(0.000)

由表 2 可以看出 , FeB_N ($N \leq 6$) 团簇的总磁矩范围在 0—3 μ_B 之间 ,团簇的磁矩主要由 Fe 原子提供 .对于 FeB 团簇 ,其 Fe 原子的磁矩为 3.356 μ_B ,小于文献[6]所给的 3.866 μ_B 的结果 ,也小于 Fe_2 中 Fe 原子的磁矩 4.000 μ_B [15] . FeB_2 和 FeB_3 团簇中 Fe 原子磁矩分别为 2.011 μ_B 和 1.097 μ_B ,总磁矩分别为 2 μ_B 和 1 μ_B . FeB_4 团簇中 Fe 原子磁矩和总磁矩都减小到了 0 ,发生了“磁矩猝灭”现象 . FeB_5 团簇 Fe 原子磁矩和总磁矩分别为 1.935 μ_B 和 1.08 μ_B . FeB_6 团簇也发生了“磁矩猝灭”现象 ,Fe 原子磁矩和总磁矩均为 0 .

表 2 同时给出了 Fe 原子的轨道占据数和每个轨道上的电子所提供的磁矩 .显然 FeB_N 中 Fe 原子的磁矩主要是由其 3d 轨道电子提供的 .我们知道自由铁原子的价电子结构是 $3d^6 4s^2$,由表 2 可以看出在 FeB_N 中 Fe 原子的 3d 和 4p 轨道得到了额外的电子 ,而 4s 轨道失去了电子 ,所以在 FeB_N 团簇中 Fe 原子的 4s 电子向自身的 3d 和 4p 轨道转移 ,形成了 sp-d 杂化 .这与 Fe_N 团簇中 Fe 原子形成 sp-d 杂化类似 [15] .以 FeB_4 团簇为例 ,我们从表 2 不难看出与其他基态团簇相比 , FeB_4 团簇有着最大的 3d 轨道电子占据数和最小的 4s 轨道电子占据数 ,这表明 FeB_4 团簇中 Fe 原子的 3d 和 4s 轨道之间有着很强的杂化作用 ,有利于成键 ,从而使 FeB_4 团簇更为稳定 .另外 ,由表 2 可以看出 ,对于所有 FeB_N 团簇 ,其 Fe 原子的 3d 和 4p 轨道得到的电子少于 4s 轨道失去的电子 ,因此 Fe 原子的电子还向 B 原子进行了转移 ,这是由于 B 原子的电负性大于 Fe 原子的电负性 ,B 原子在此是电子受体的缘故 .这一点我们也可以从

表 1 中 Fe 原子所带的正电荷看出 .

当 $N \leq 3$ 时 ,我们发现 FeB_N 基态团簇中 Fe 原子的磁矩虽然均不为 0 ,但却是逐渐减小的 ,虽然 3d 轨道电子磁矩的减小是 Fe 原子磁矩减小的主要原因 ,但 4s 轨道电子所提供的磁矩也有较大差别 ,分别为 0.755 μ_B 、0.199 μ_B 和 0.043 μ_B ,4p 轨道电子对 Fe 原子的磁矩影响则很小 ,分别为 0.006 μ_B 、0.010 μ_B 和 0.022 μ_B .当 $N \geq 4$ 时 ,4s 和 4p 轨道电子对 Fe 原子磁矩的影响则很小 .我们的计算结果表明 , FeB_4 基态团簇的自旋多重度为 1 ,其最高占据分子轨道 (HOMO) 是非简并的 ,因此团簇中的电子两两配对 ,形成了闭壳层电子结构 ,总磁矩为 0 .对 FeB_6 基态团簇也有着相似的结论 .在 FeB_5 基态团簇中由于其自旋多重度为 2 ,存在一个未成对电子 ,所以具有一定的磁矩 ,表现出顺磁性 .

最后 ,我们在图 4 中给出了团簇平均磁矩 (μ_{av}) 随 N 的变化关系 .平均磁矩的定义是团簇总磁矩除

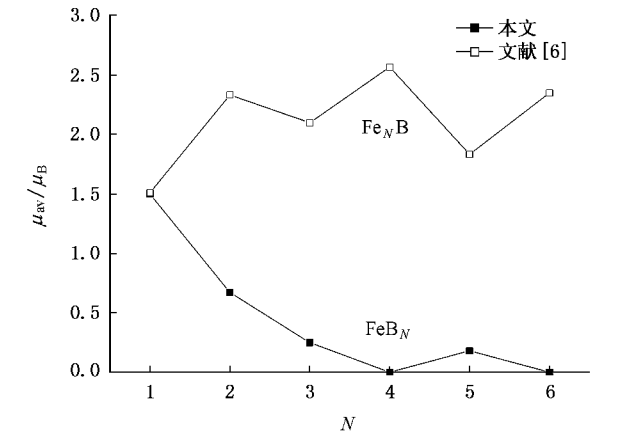


图 4 FeB_N ($N = 1\text{—}6$) 基态团簇的平均磁矩

以团簇的原子数.由图 4 可以看出,除了 FeB_5 外, FeB_N ($N \leq 6$)基态团簇的平均磁矩随团簇尺寸的增加是减小的,与 Fe_NB 基态团簇的平均磁矩出现明显振荡变化不同^[6].

4. 结 论

本文利用密度泛函理论中的广义梯度近似(GGA)对 FeB_N ($N \leq 6$)团簇进行了研究,所得结论

如下:

1. 我们在充分考虑自旋多重度的基础上预测了 FeB_N ($N \leq 6$)团簇的基态构型.基态团簇的自旋多重度分别为 4,3,2,1,2 和 1.在基态团簇中 FeB_4 最稳定.
2. FeB_N ($N \leq 6$)基态团簇在 $N = 4$ 和 6 时出现了磁矩猝灭.当 $N \leq 3$ 时,4s 轨道的磁矩对 Fe 原子磁矩有着显著影响.除 FeB_5 外,团簇的总磁矩、Fe 原子磁矩和平均磁矩随着团簇尺寸增加而减小.

[1]	La Placa S J , Roland P A ,Wynne J J 1992 <i>Chem . Phys . Lett .</i> 190 163	[8]	Wang F , Chen Y F , Wang G J , Sun J R , Shen B G 2004 <i>Chinese Physics</i> 13 1344
[2]	Chopra N G , Luyken R J , Cherrey K , Crespi V H , Cohen M L , Louie S G , Zettl A 1995 <i>Science</i> 269 966	[9]	Becke A D 1988 <i>J . Chem . Phys .</i> 88 1053
[3]	Lee R S , Gavillet J , Chapelle M L , Loiseau A , Cochon J L , Pigache D , Thibault J , Willaime F 2001 <i>Phys . Rev . B</i> 64 121405	[10]	Perdew J P , Wang Y 1992 <i>Phys . Rev . B</i> 45 13244
[4]	Niu J , Rao B K , Jena P 1997 <i>J . Chem . Phys .</i> 107 132	[11]	CRC Handbook of Chemistry and Physics , 79th Ed. ,(CRC Press , NY) 1998 , p9—51 ,9—80
[5]	Hayami W 1999 <i>Phys . Rev . B</i> 60 1523	[12]	Purdum H , Montano P A , Shenoy G K , Morrison T 1982 <i>Phys . Rev . B</i> 25 4412
[6]	Sun Q , Gong X G , Zheng Q Q , Wang G H 1996 <i>Acta Phys . Sin .</i> 45 1146(in Chinese) 孙 强、龚新高、郑庆祺、王广厚 1996 <i>物理学报</i> 45 1146]	[13]	Dmol ³ (version 4.0) is a registered software product of Accelrys Inc.
[7]	Hen Y , Dai Y D , Huang H B , Lin J , Hsia Y F 2004 <i>Chinese Physics</i> 13 746	[14]	Discover(version 3.2) is a registered software product of Accelrys Inc.
		[15]	Gong X G and Zheng Q Q 1995 <i>J . Phys . Condens . Matter</i> 7 2424

Structures and magnetism of FeB_N ($N \leq 6$) clusters^{*}

Yang Zhi^{1)†} Yan Yu-Li¹⁾ Zhao Wen-Jie¹⁾ Lei Xue-Ling¹⁾ Ge Gui-Xian¹⁾ Luo You-Hua¹⁾²⁾

¹⁾ *Institute for Theoretical Physics, Henan University, Kaifeng 475001, China*

²⁾ *School of Science, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*

(Received 9 June 2006; revised manuscript received 9 October 2006)

Abstract

Taking account of spin-multiplicity states, the ground-state structures of FeB_N ($N \leq 6$) clusters have been predicted using the generalized gradient approximation (GGA) density functional theory. The results indicate that the spin-multiplicity states of the ground-state clusters are respectively 4, 3, 2, 1, 2 and 1, and FeB_4 is the most stable of the clusters. Also, we studied magnetic properties of the ground-state clusters systematically and found that the magnetic moment of Fe atom and total magnetic moment are decreasing with the increasing of cluster size except FeB_5 .

Keywords: FeB_N clusters, spin-multiplicity state, magnetic moment

PACC: 3640, 6146, 3520

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

[†] E-mail: yangzhi81@sohu.com