

# FeB<sub>N</sub>(N≤6)团簇的结构与磁性\*

杨 致<sup>1)†</sup> 闫玉丽<sup>1)</sup> 赵文杰<sup>1)</sup> 雷雪玲<sup>1)</sup> 葛桂贤<sup>1)</sup> 罗有华<sup>1,2)</sup>

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<sub>N</sub>(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 FeB<sub>4</sub> 团簇比较稳定。同时对 FeB<sub>N</sub>(N≤6)基态团簇的磁性做了系统地研究, 发现除了 FeB<sub>5</sub> 团簇外, FeB<sub>N</sub>(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<sub>N</sub> 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<sup>2</sup>2p<sup>1</sup> 的价电子结构, 易于形成 sp<sup>2</sup> 杂化。近些年来人们对于掺杂硼团簇有着较多的研究<sup>[1-6]</sup>。La Placa 等人<sup>[1]</sup>根据实验结果推测可能存在与 C<sub>60</sub> 有着相同结构的 B<sub>36</sub>N<sub>24</sub> 团簇; Chopra 等人<sup>[2]</sup>以及 Lee 等人<sup>[3]</sup>已经在实验上合成了硼氮纳米颗粒; Niu 及其合作者<sup>[4]</sup>研究了 B<sub>N</sub>X (X = C 或 Be) 团簇的基态结构和稳定性; Hayami<sup>[5]</sup>详细地研究了从 H 到 Ne 轻原子分别在 B<sub>12</sub> 二十面体中掺杂的情况, 发现加入 H 或 Li 原子可以增强 B<sub>12</sub> 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<sup>[7,8]</sup>, 因而研究 Fe-B 掺杂团簇是一件很有意义的工作。文献<sup>[6]</sup>曾经利用局域密度泛函理论(LDA)研究了 Fe<sub>N</sub>B (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<sub>N</sub>(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<sub>N</sub>(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<sup>[9]</sup>的交换梯度修正和 Perdew-Wang<sup>[10]</sup>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 B<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub> 二聚体的键长。计算结果表明 B<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub> 的键长分别为 1.610 Å 和 2.001 Å, 与实验值 1.590 Å<sup>[11]</sup> 和 2.02 ± 0.02 Å<sup>[12]</sup> 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<sup>-5</sup> 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<sup>-3</sup> a.u., 能量收敛精度优于 10<sup>-5</sup> a.u.. 所有的 DFT 计算均采用 Dmol<sup>3</sup> 软件包<sup>[13]</sup>。

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<sup>[14]</sup>对一定尺寸的  $\text{FeB}_N$  设计出不同的初始结构,然后在不同的自旋多重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. $\text{FeB}_N$ 团簇的几何结构

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

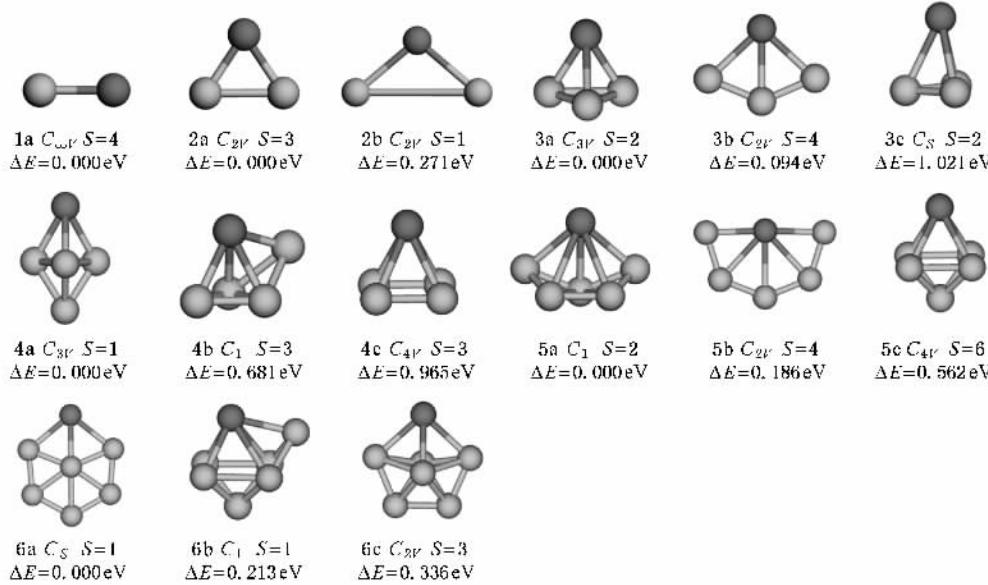


图 1  $\text{FeB}_N$  ( $N = 1-6$ ) 团簇的稳定结构及相应的对称性、自旋多重度( $S$ )和相对能量( $\Delta E$ )

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

团簇	sym	$S$	$E_b/\text{eV}$	$E_{\text{gap}}/\text{eV}$	$R/\text{\AA}$	$Q/e$	$\omega_L/\text{cm}^{-1}$
FeB	$C_{\infty V}$	4	4.260	0.347	1.722	0.122	706.76
$\text{FeB}_2$	$C_{2V}$	3	9.411	1.091	1.818	0.158	313.65
$\text{FeB}_3$	$C_{3V}$	2	14.751	0.900	1.830	0.233	300.78
$\text{FeB}_4$	$C_{3V}$	1	22.344	1.348	1.838—2.878	0.206	460.41
$\text{FeB}_5$	$C_1$	2	25.052	0.797	1.968—2.250	0.228	240.37
$\text{FeB}_6$	$C_S$	1	29.329	0.641	1.863—2.832	0.242	188.20

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

结构就是  $\text{FeB}_N$  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  $\Delta E$ .表 1 列出了  $\text{FeB}_N$  基态团簇的性质参数.

结果表明,  $\text{FeB}$  基态团簇的自旋多重度为 4, Fe—B 键长  $1.722 \text{\AA}$ , 略低于文献[6]所给出的  $1.78 \text{\AA}$  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.  $\text{FeB}_2$  基态团簇的自旋多重度为 3,

Fe—B 键长  $1.818 \text{\AA}$ , 单重态  $2b$  与基态都具有  $C_{2V}$  的对称性, 但能量比基态高  $0.271 \text{ eV}$ .  $\text{FeB}_3$  基态团簇的对称性为  $C_{3V}$ , Fe—B 键长  $1.830 \text{\AA}$ , 自旋多重度为 2, 四重态  $3b$  的能量仅高出基态  $0.094 \text{ eV}$ , 这说明确定小尺寸  $\text{FeB}_N$  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.  $\text{FeB}_4$  团簇的基态几何结构是对称性为  $C_{3V}$  的三角双锥, Fe—B 键长

范围为 1.838—2.878 Å. 三重态  $4b$   $4c$  的能量分别比基态高出 0.681 eV 和 0.965 eV.  $\text{FeB}_5$  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  $C_1$ . 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.  $\text{FeB}_6$  团簇的基态结构是平面六边形, 具有  $C_s$  的对称性, Fe—B 键长范围为 1.863—2.832 Å, 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. $\text{FeB}_N$ 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

$$\text{VIP} = E_{\text{FeB}_N} - E_{\text{FeB}_N^+}, \quad (1)$$

其中  $E_{\text{FeB}_N}$  为  $\text{FeB}_N$  团簇的总能量,  $E_{\text{FeB}_N^+}$  为团簇同一构型阳离子  $\text{FeB}_N^+$  的总能量. 图 2 给出了  $\text{FeB}_N$  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  $\text{FeB}_4$  基态团簇相对于其他基态团簇更稳定.

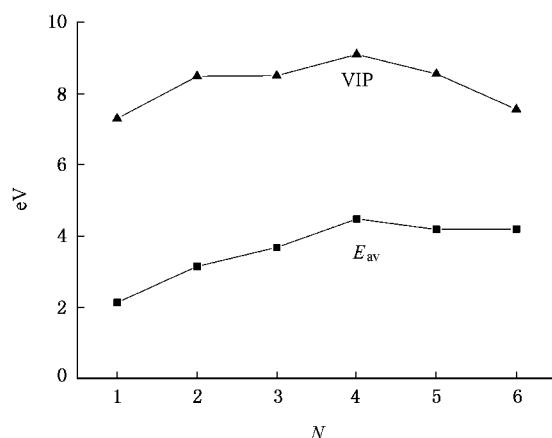


图 2  $\text{FeB}_N$  ( $N=1-6$ ) 基态团簇的平均结合能( $E_{av}$ )和垂直电离势(VIP)

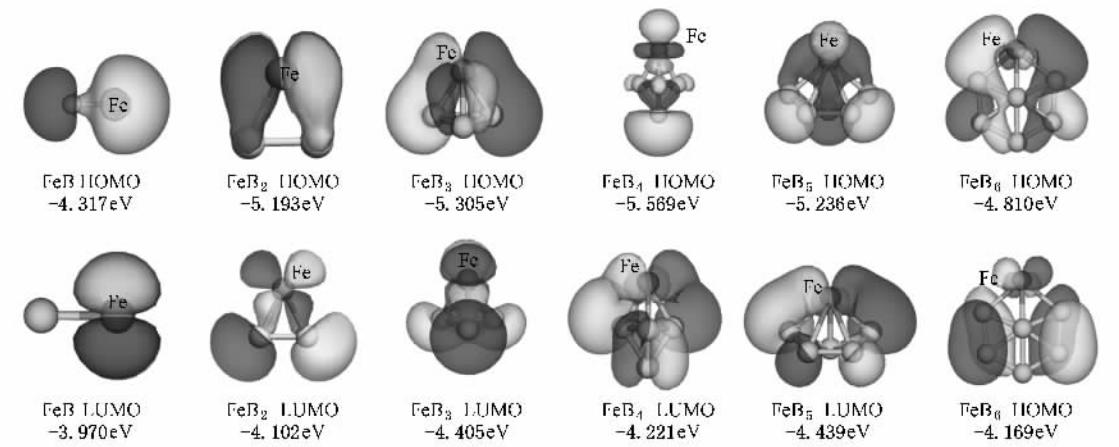


图 3  $\text{FeB}_N$  ( $N=1-6$ ) 基态团簇的最高占据分子轨道(HOMO)最低未占据分子轨道(LUMO)及相应轨道能级

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  $\text{FeB}_N$  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,  $\text{FeB}_4$  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.  $\text{FeB}_4$  基态团簇的能隙比较大, 表明化学活性较低, 这也说明  $\text{FeB}_4$  基态团簇相对比较稳定.

### 3.3. $\text{FeB}_N$ 基态团簇的磁性

表 2 给出了基态  $\text{FeB}_N$  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(  $\mu_B$  ).

表 2  $\text{FeB}_N$  (  $N = 1-6$  ) 基态团簇 Fe 原子磁矩(  $\mu_{\text{Fe}}$  ), 团簇总磁矩(  $\mu_T$  ), 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	$\mu_{\text{Fe}}/\mu_B$	$\mu_T/\mu_B$	3d	4s	4p
FeB	3.356	3.00	6.774( 2.997 )	0.985( 0.755 )	0.120( 0.006 )
FeB <sub>2</sub>	2.011	2.00	6.816( 1.803 )	0.855( 0.199 )	0.172( 0.010 )
FeB <sub>3</sub>	1.097	1.00	6.905( 1.034 )	0.645( 0.043 )	0.215( 0.022 )
FeB <sub>4</sub>	0.000	0.00	7.122( 0.000 )	0.510( 0.000 )	0.157( 0.000 )
FeB <sub>5</sub>	1.935	1.08	6.908( 1.883 )	0.599( 0.054 )	0.264( 0.002 )
FeB <sub>6</sub>	0.000	0.00	6.945( 0.000 )	0.518( 0.000 )	0.293( 0.000 )

由表 2 可以看出,  $\text{FeB}_N$  (  $N \leq 6$  ) 团簇的总磁矩范围在  $0-3 \mu_B$  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  $3.356 \mu_B$ , 小于文献 [6] 所给的  $3.866 \mu_B$  的结果, 也小于  $\text{Fe}_2$  中 Fe 原子的磁矩  $4.000 \mu_B$  [15]. FeB<sub>2</sub> 和 FeB<sub>3</sub> 团簇中 Fe 原子磁矩分别为  $2.011 \mu_B$  和  $1.097 \mu_B$ , 总磁矩分别为  $2 \mu_B$  和  $1 \mu_B$ . FeB<sub>4</sub> 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<sub>5</sub> 团簇 Fe 原子磁矩和总磁矩分别为  $1.935 \mu_B$  和  $1.08 \mu_B$ . FeB<sub>6</sub> 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  $\text{FeB}_N$  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  $\text{FeB}_N$  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  $\text{FeB}_N$  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  $\text{Fe}_N$  团簇中 Fe 原子形成 sp-d 杂化类似 [15]. 以  $\text{FeB}_4$  团簇为例, 我们从表 2 不难看出与其他基态团簇相比,  $\text{FeB}_4$  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  $\text{FeB}_4$  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  $\text{FeB}_4$  团簇更为稳定. 另外, 由表 2 可以看出, 对于所有  $\text{FeB}_N$  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  $\text{FeB}_N$  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  $0.755 \mu_B$ ,  $0.199 \mu_B$  和  $0.043 \mu_B$ . 4p 轨道电子对 Fe 原子的磁矩影响则很小, 分别为  $0.006 \mu_B$ ,  $0.010 \mu_B$  和  $0.022 \mu_B$ . 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,  $\text{FeB}_4$  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  $\text{FeB}_6$  基态团簇也有着相似的结论. 在  $\text{FeB}_5$  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(  $\mu_{\text{av}}$  )随  $N$  的变化关系. 平均磁矩的定义是团簇总磁矩除

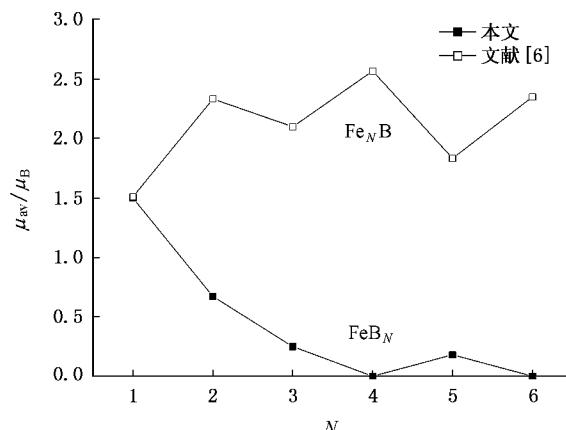


图 4  $\text{FeB}_N$  (  $N = 1-6$  ) 基态团簇的平均磁矩

以团簇的原子数.由图 4 可以看出,除了  $\text{FeB}_5$  外,  $\text{FeB}_N$  ( $N \leq 6$ ) 基态团簇的平均磁矩随团簇尺寸的增加是减小的,与  $\text{Fe}_N\text{B}$  基态团簇的平均磁矩出现明显振荡变化不同<sup>[6]</sup>.

## 4. 结 论

本文利用密度泛函理论中的广义梯度近似 (GGA) 对  $\text{FeB}_N$  ( $N \leq 6$ ) 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  $\text{FeB}_N$  ( $N \leq 6$ ) 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  $\text{FeB}_4$  最稳定.

2.  $\text{FeB}_N$  ( $N \leq 6$ ) 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  $\text{FeB}_5$  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 *Chem. Phys. Lett.* **190** 163
- [ 2 ] Chopra N G, Luyken R J, Cherrey K, Crespi V H, Cohen M L, Louie S G, Zettl A 1995 *Science* **269** 966
- [ 3 ] Lee R S, Gavillet J, Chapelle M L, Loiseau A, Cochon J L, Pigache D, Thibault J, Willaime F 2001 *Phys. Rev. B* **64** 121405
- [ 4 ] Niu J, Rao B K, Jena P 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 132
- [ 5 ] Hayami W 1999 *Phys. Rev. B* **60** 1523
- [ 6 ] Sun Q, Gong X G, Zheng Q Q, Wang G H 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1146 (in Chinese) 孙 强、龚新高、郑庆祺、王广厚 1996 物理学报 **45** 1146 ]
- [ 7 ] Hen Y, Dai Y D, Huang H B, Lin J, Hsia Y F 2004 *Chinese Physics* **13** 746
- [ 8 ] Wang F, Chen Y F, Wang G J, Sun J R, Shen B G 2004 *Chinese Physics* **13** 1344
- [ 9 ] Becke A D 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 1053
- [ 10 ] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [ 11 ] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79th Ed., ( CRC Press, NY ) 1998, p9—51 9—80
- [ 12 ] Purdum H, Montano P A, Shenoy G K, Morrison T 1982 *Phys. Rev. B* **25** 4412
- [ 13 ] Dmol<sup>3</sup> ( version 4.0 ) is a registered software product of Accelrys Inc.
- [ 14 ] Discover ( version 3.2 ) is a registered software product of Accelrys Inc.
- [ 15 ] Gong X G and Zheng Q Q 1995 *J. Phys. Condens. Matter* **7** 2424

# Structures and magnetism of $\text{FeB}_N$ ( $N \leq 6$ ) clusters<sup>\*</sup>

Yang Zhi<sup>1)†</sup> Yan Yu-Li<sup>1)</sup> Zhao Wen-Jie<sup>1)</sup> Lei Xue-Ling<sup>1)</sup> Ge Gui-Xian<sup>1)</sup> Luo You-Hua<sup>1,2)</sup>

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  $\text{FeB}_N$  ( $N \leq 6$ ) 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  $\text{FeB}_4$  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  $\text{FeB}_5$ .

**Keywords:**  $\text{FeB}_N$  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