

# 笼状 $Au_{20}$ 内掺 $M_{13}$ ( $M = Fe, Ti$ ) 团簇磁性的密度泛函计算研究\*

陈 宣 彭 霞 邓开明† 肖传云 胡凤兰 谭伟石

(南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

(2008 年 9 月 13 日收到 2009 年 3 月 2 日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的广义梯度近似方法, 对  $M_{13}$  ( $M = Fe, Ti$ ) 以及  $M_{13}$  内掺  $Au_{20}$  团簇的几何结构和磁性进行了计算研究. 结果表明:  $M_{13}$  和  $M_{13}$  内掺  $Au_{20}$  团簇的几何结构在 0.006—0.05 nm 误差范围内保持着  $I_h$  对称性.  $Fe_{13}$  团簇最低能态的总磁矩为  $44 \mu_B$ , 内掺到  $Au_{20}$  笼中后形成的  $Fe_{13}$  内掺  $Au_{20}$  团簇的最低能态总磁矩为  $38 \mu_B$ , 且 Au 原子与内掺  $Fe_{13}$  团簇之间存在着弱铁磁相互作用.  $Ti_{13}$  团簇在总磁矩为  $6 \mu_B$  时能量最低, 掺入  $Au_{20}$  笼后形成的  $Ti_{13}$  内掺  $Au_{20}$  团簇最低能态总磁矩是  $4 \mu_B$ , 内表面 12 个 Ti 原子与表面 Au 壳之间是弱铁磁相互作用, 而与中心 Ti 原子之间是弱反铁磁相互作用. 由于  $Au_{20}$  笼状外壳的影响,  $Fe_{13}$  内掺  $Au_{20}$  和  $Ti_{13}$  内掺  $Au_{20}$  团簇中  $Fe_{13}$  和  $Ti_{13}$  的磁矩比无金壳的  $Fe_{13}$  和  $Ti_{13}$  团簇的磁矩分别减少了  $6.81 \mu_B$  和  $2.88 \mu_B$ .

关键词: 几何结构, 磁性, 密度泛函理论

PACC: 3640B, 7590, 7115M

## 1. 引 言

近年来, 过渡金属团簇由于其原子不完整的 d 壳层结构引起了固体物理、材料科学以及表面科学工作者的广泛兴趣<sup>[1,2]</sup>. 实验上已经发现不同尺寸的 Fe, Co, Ni 原子团簇有着不同的磁性, 甚至某些尺寸的团簇具有比其相应体材料更强的磁性<sup>[1,3,4]</sup>. 理论上还预言: 一些体材料无磁性的过渡金属可能会在低维系统中存在磁性, 其中有 Rh, Cr, Mn 原子形成的铁磁或亚铁磁序团簇已经在实验上被观察到<sup>[5,6]</sup>. Dunlap<sup>[7]</sup>在研究  $Fe_N$  团簇时指出, 对于铁磁性物质, 对称性越高, 团簇的磁矩越大. 因此, 由 13 个过渡金属原子形成的  $I_h$  和  $O_h$  高对称性结构团簇成为了人们研究的热点<sup>[8-12]</sup>. 另一方面, 过渡金属掺杂的双金属团簇也受到了人们极大的关注<sup>[13-17]</sup>. 理论和实验已经证实, 在金属团簇中掺杂一个杂质原子能大大改变金属团簇的稳定性和磁性. 尤其是小的核壳结构团簇展现出了独特的高对称性结构<sup>[18-25]</sup>. 研究发现, 掺杂过渡金属 Ta, W, Mo, V, Nb 进入不能稳定存

在的  $I_h$  结构的  $[Au_{12}]$  空笼中, 团簇具有很高的对称性和稳定性<sup>[21-23]</sup>. 此外, 将  $I_h$  结构的  $[Co_{13}]$  和  $[Mn_{13}]$  阴离子团簇内掺到  $I_h$  结构的  $Au_{20}$  空笼中形成的阴离子团簇<sup>[25]</sup>, 不但可以稳定  $Au_{20}$  团簇的笼状结构, 而且团簇的磁性也发生了很大的变化. 因此, 这种  $Au_{20}$  外壳的内掺过渡金属团簇可能在磁性纳米材料领域得到很好的应用.

本文采用密度泛函理论方法, 研究了  $I_h$  结构的  $Au_{20}$  空笼内掺入  $I_h$  结构的  $Fe_{13}$  和  $Ti_{13}$  团簇形成的壳结构中中性双金属团簇. 通过计算  $Fe_{13}$ ,  $Ti_{13}$ ,  $Fe_{13}$  内掺  $Au_{20}$  和  $Ti_{13}$  内掺  $Au_{20}$  团簇不同的自旋多重态, 得到了最低能量自旋态, 并讨论了它们的几何结构和磁性.

## 2. 计算方法

本文采用相对论密度泛函理论<sup>[26,27]</sup>中的广义梯度近似以及 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 交换关联修正函数<sup>[28]</sup>和极化函数扩展的双数值原子轨道 DNP 基组, 也就是函数中包含高于自由原子中的最高占据轨道角动量一级的角动量. 计算中采用自旋非限制

\* 国家自然科学基金(批准号: 310174039, 10747139)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2002099, BK2006204)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: kmdeng@mail.njust.edu.cn

近似求解 Kohn-Sham<sup>[29]</sup>自洽场方程,用 Mulliken 电荷分析得到原子轨道的电荷和自旋布居数.结构优化采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno<sup>[30]</sup>方法,在没有任何参数限制(如对称性、键长、键角)条件下,以梯度变化小于  $10^{-3}$  a.u.、位移变化小于  $10^{-3}$  a.u.和能量变化小于  $10^{-5}$  a.u.作为收敛标准,自洽过程是在能量和电子密度的收敛标准为  $10^{-6}$  a.u.下完成.在研究  $\text{Fe}_{13}$  和  $\text{Fe}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇以及  $\text{Ti}_{13}$  和  $\text{Ti}_{13}$  内掺

$\text{Au}_{20}$  团簇的最低能态时选择了所有可能的自旋多重态.因此,对于  $\text{Fe}_{13}$  和  $\text{Fe}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇,我们选择了自旋多重态从 3 到 53,而对于  $\text{Ti}_{13}$  和  $\text{Ti}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇,自旋多重态则为 3 到 27.  $I_h$  结构的  $\text{Au}_{20}$  笼状团簇的稳定性很差,当中性的  $\text{Fe}_{13}$  和  $\text{Ti}_{13}$  团簇分别内掺到  $\text{Au}_{20}$  笼中后,团簇都能很好地稳定下来.图 1 给出了  $M_{13}$  和  $M_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇 ( $M = \text{Fe}, \text{Ti}$ ) 的几何优化结构.

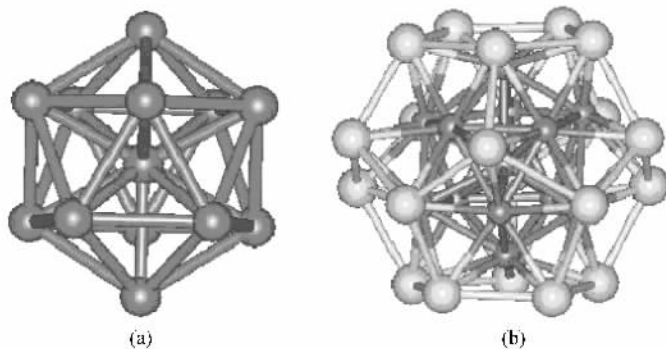


图 1 优化几何结构 (a)  $M_{13}$  团簇 (b)  $M_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇

## 3. 结果及讨论

### 3.1. $\text{Fe}_{13}$ 和 $\text{Fe}_{13}$ 内掺 $\text{Au}_{20}$ 团簇的几何结构和磁性

图 2 给出了  $\text{Fe}_{13}$  和  $\text{Fe}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇在不同自旋多重态下相对于最低能态的能量差.表 1 列出了最低能态下  $\text{Fe}_{13}$  和  $\text{Fe}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇的总磁矩  $M$ 、相应原子磁矩以及平均键长.表 1 中  $M_{\text{Fe}}$  为外层 12 个  $\text{Fe}$  原子总磁矩,  $M'_{\text{Fe}}$  为中心  $\text{Fe}$  原子磁矩,  $M_{\text{Au}}$  为 20 个  $\text{Au}$  原子总磁矩.  $R_{\text{Fe}}$  为外层 12 个  $\text{Fe}$  原子间的平均键长,  $R'_{\text{Fe}}$  为外层 12 个  $\text{Fe}$  原子与中心  $\text{Fe}$  原子间的平均键长,  $R_{\text{Au-Fe}}$  为 20 个  $\text{Au}$  原子与外层 12 个  $\text{Fe}$  原子间的平均键长.对于  $\text{Fe}_{13}$  团簇,当总磁矩为  $44 \mu_{\text{B}}$  时,团簇的能量最低,这与文献 [11] 的理论研究结果相一致.团簇结构有些扭曲,几何优化结构为  $C_i$  对称性(在  $0.02 \text{ nm}$  的误差范围内保持着  $I_h$  对称性)表面的 12 个  $\text{Fe}$  原子的总磁矩为  $41.34 \mu_{\text{B}}$ ,中心  $\text{Fe}$  原子的磁矩为  $2.66 \mu_{\text{B}}$ , 13 个  $\text{Fe}$  原子之间是铁磁相互作用.对于  $\text{Fe}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇,最低能量的总自旋值为  $38 \mu_{\text{B}}$ ,几何结构为  $C_1$  对称性(在  $0.05 \text{ nm}$  的误差范围内保持着  $I_h$  对称性). 13 个  $\text{Fe}$  原子的磁矩为  $37.19 \mu_{\text{B}}$ , 而 20 个  $\text{Au}$  原子的磁矩仅有  $0.81 \mu_{\text{B}}$ ,

团簇的磁矩主要是由  $\text{Fe}$  原子提供,  $\text{Fe}$  原子与  $\text{Au}$  原子之间存在着弱的铁磁相互作用.当  $\text{Fe}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇的总磁矩为  $34 \mu_{\text{B}}$ ,  $36 \mu_{\text{B}}$  和  $40 \mu_{\text{B}}$  时,能量只比最低能量分别高  $0.309$ ,  $0.066$  和  $0.096 \text{ eV}$ .与  $\text{Fe}_{13}$  团簇相比,  $\text{Fe}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇 ( $38 \mu_{\text{B}}$ ) 中  $\text{Fe}_{13}$  磁矩比  $\text{Fe}_{13}$  团簇 ( $44 \mu_{\text{B}}$ ) 磁矩下降了  $6.81 \mu_{\text{B}}$ .此外,在  $\text{Fe}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇 ( $38 \mu_{\text{B}}$ ) 中  $\text{Fe}$  原子之间的键长比在  $\text{Fe}_{13}$  团簇 ( $44 \mu_{\text{B}}$ ) 中有所增加.虽然  $\text{Fe}$  原子间的键长增加有利于  $\text{Fe}$  原子磁矩的增大,但是除了中心  $\text{Fe}$  原子的磁矩变化很小以外,其他 12 个  $\text{Fe}$  原子的磁都有明显下降,这说明 12 个外层  $\text{Fe}$  原子的轨道与  $\text{Au}$  原子的轨道之间存在着轨道混合,导致部分磁性猝灭.

图 3 给出了  $\text{Fe}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇 ( $38 \mu_{\text{B}}$ ) 和  $\text{Fe}_{13}$  团簇 ( $44 \mu_{\text{B}}$ ) 的总态密度(TDOS)以及  $\text{Fe}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇中  $\text{Fe}_{13}$  和  $\text{Au}_{20}$  的局域态密度(PDOS).态密度(DOS)是通过离散能级的高斯展开获得,展开系数取  $0.05 \text{ eV}$ ,我们规定最高占据分子轨道(HOMO)的位置为能量零点.比较  $\text{Fe}_{13}$  的 TDOS 和在  $\text{Fe}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  中的 PDOS,发现能级分布有很大的变化.观察  $\text{Fe}_{13}$  和  $\text{Au}_{20}$  的 PDOS,发现在  $-6$ — $1 \text{ eV}$  的能级范围内有很多尖锐的峰值,表明  $\text{Fe}$  原子与  $\text{Au}$  原子的原子轨道之间存在很强的轨道混合,这与磁性分析结果相一致.

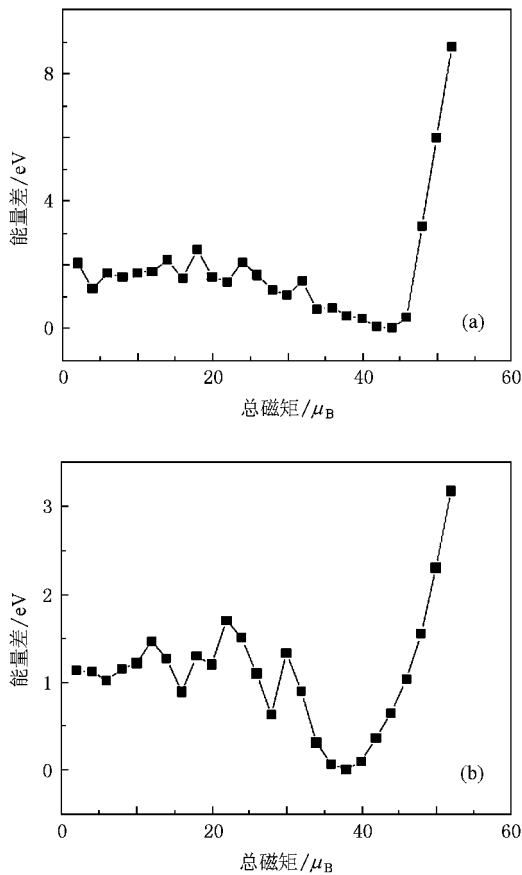


图 2 不同自旋多重态下的能量差 (a)  $\text{Fe}_{13}$  团簇 (b)  $\text{Fe}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇

表 1  $\text{Fe}_{13}$  和  $\text{Fe}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇的总磁矩、相应原子磁矩以及平均键长

	$M/$ $\mu_B$	$R_{\text{Fe}}/$ nm	$R'_{\text{Fe}}/$ nm	$R_{\text{Au-Fe}}/$ nm	$M_{\text{Fe}}/$ $\mu_B$	$M'_{\text{Fe}}/$ $\mu_B$	$M_{\text{Au}}/$ $\mu_B$
$\text{Fe}_{13}$	44	0.254	0.242		41.34	2.66	
$\text{Fe}_{13}$ 内掺 $\text{Au}_{20}$	38	0.269	0.255	0.269	34.56	2.63	0.81

### 3.2. $\text{Ti}_{13}$ 和 $\text{Ti}_{13}$ 内掺 $\text{Au}_{20}$ 团簇的几何结构和磁性

图 4 给出了  $\text{Ti}_{13}$  和  $\text{Ti}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇在不同自旋多重态下相对于最低能态的能量差. 表 2 列出了最低能态下  $\text{Ti}_{13}$  和  $\text{Ti}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇总磁矩  $M$ 、相应原子磁矩以及平均键长. 表 2 中  $M_{\text{T}}$  为外层 12 个 Ti 原子总磁矩,  $M'_{\text{T}}$  为中心 Ti 原子磁矩,  $M_{\text{Au}}$  为 20 个 Au 原子总磁矩,  $R_{\text{T}}$  为外层 12 个 Ti 原子间的平均键长,  $R'_{\text{T}}$  为外层 12 个 Ti 原子与中心 Ti 原子间的平均键长,  $R_{\text{Au-Ti}}$  为 20 个 Au 原子与外层 12 个 Ti 原子间的平均键长. 由图 4 可以看出, 当  $\text{Ti}_{13}$  团簇的总磁矩为  $6 \mu_B$  时, 团簇能量最低, 此时团簇的结构为  $C_1$  对

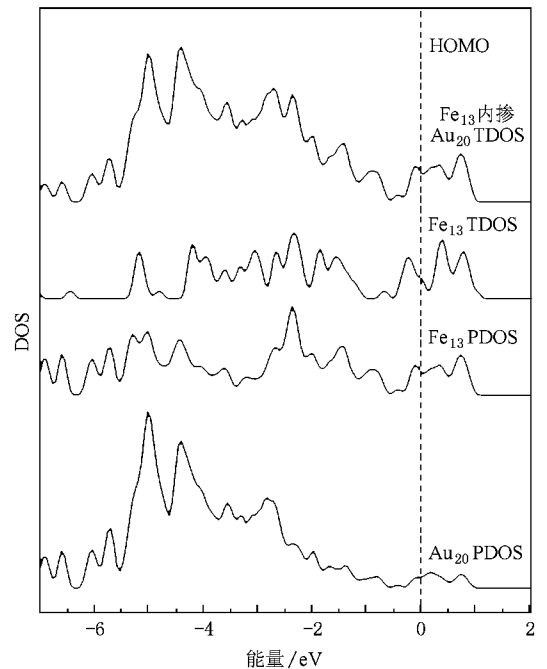


图 3  $\text{Fe}_{13}$  和  $\text{Fe}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇的 TDOS 以及  $\text{Fe}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇中  $\text{Fe}_{13}$  和  $\text{Au}_{20}$  的 PDOS

称性(在  $0.02 \text{ nm}$  误差范围内保持着  $I_h$  对称性). 在  $\text{Ti}_{13}$  团簇中, 中心处 Ti 原子的磁矩为  $0.12 \mu_B$ , 表面 12 个 Ti 原子的总磁矩为  $5.88 \mu_B$ , 周围 12 个原子与中心原子之间是弱的铁磁相互作用. 对于  $\text{Ti}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇, 当总磁矩为  $4 \mu_B$  时, 团簇能量最低, 几何结构扭曲为  $C_{2h}$ (在  $0.006 \text{ nm}$  误差范围内保持了  $I_h$  对称性). 表面 20 个 Au 原子总磁矩为  $0.86 \mu_B$ , 内掺  $\text{Ti}_{13}$  团簇表面 12 个 Ti 原子的总磁矩为  $3.36 \mu_B$ , 中心 Ti 原子的磁矩为  $-0.22 \mu_B$ , 内表面 12 个 Ti 原子与表面的 Au 壳之间是弱的铁磁相互作用, 而与中心 Ti 原子之间是弱的反铁磁相互作用. 当  $\text{Ti}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇的总磁矩为  $2 \mu_B$  和  $6 \mu_B$  时, 其团簇能量处于局域极小, 它们各自的能量比最低能态时分别高出  $0.033$  和  $0.112 \text{ eV}$ . 与  $\text{Ti}_{13}$  团簇相比,  $\text{Ti}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇 ( $4 \mu_B$ ) 中的 13 个 Ti 原子的总磁矩比  $\text{Ti}_{13}$  团簇 ( $6 \mu_B$ ) 减少了  $2.88 \mu_B$ , 而外层 12 个 Ti 原子与中心 Ti 原子之间的磁序由  $\text{Ti}_{13}$  团簇的铁磁相互作用变成反铁磁相互作用.

图 5 给出了最低能态下  $\text{Ti}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇和  $\text{Ti}_{13}$  团簇的 TDOS 以及  $\text{Ti}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇中  $\text{Ti}_{13}$  和  $\text{Au}_{20}$  的 PDOS, 同样取 HOMO 的位置为能量零点. 从图 5 可以看出,  $\text{Ti}_{13}$  的 TDOS 和在  $\text{Ti}_{13}$  内掺  $\text{Au}_{20}$  团簇

中的 PDOS 有很大的区别 . 另外 , Ti<sub>13</sub> 内掺 Au<sub>20</sub> 团簇中 Ti<sub>13</sub> 和 Au<sub>20</sub> 的 PDOS 显示 , 在 -6—1 eV 的能级范围内 , 出现了很多尖锐的峰值 , 表明 Ti 原子与 Au 原子的原子轨道之间存在轨道混合 .

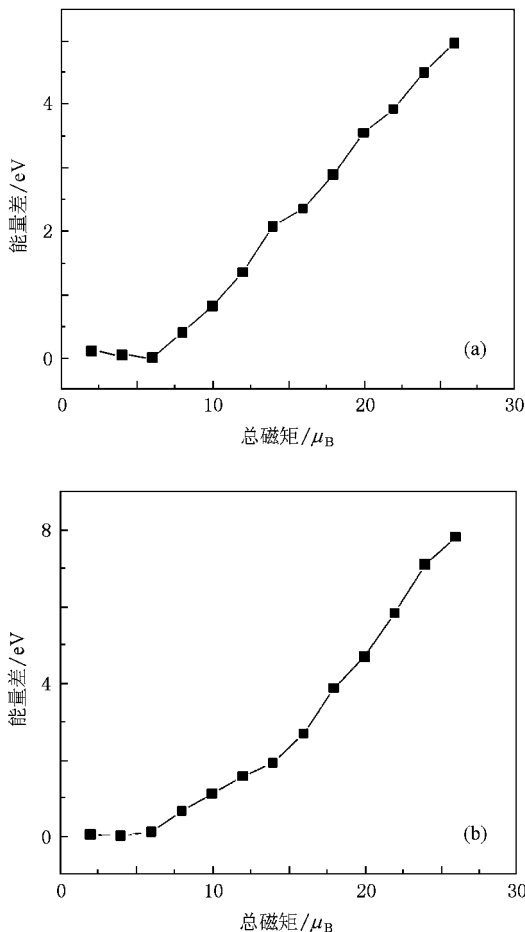


图 4 不同自旋多重态下的能量差 ( a ) Ti<sub>13</sub> 团簇 ( b ) Ti<sub>13</sub> 内掺 Au<sub>20</sub> 团簇

表 2 Ti<sub>13</sub> 和 Ti<sub>13</sub> 内掺 Au<sub>20</sub> 团簇的总磁矩、相应原子磁矩以及平均键长

M/ μ <sub>B</sub>	R <sub>Ti</sub> / nm	R' <sub>Ti</sub> / nm	R <sub>Au-Ti</sub> / nm	M <sub>Ti</sub> / μ <sub>B</sub>	M' <sub>Ti</sub> / μ <sub>B</sub>	M <sub>Au</sub> / μ <sub>B</sub>
Ti <sub>13</sub>	6	0.276	0.262	5.88	0.12	
Ti <sub>13</sub> 内掺 Au <sub>20</sub>	4	0.294	0.280	0.273	3.36	-0.22 0.86

### 4. 结 论

本文采用密度泛函理论中的广义梯度近似 , 对

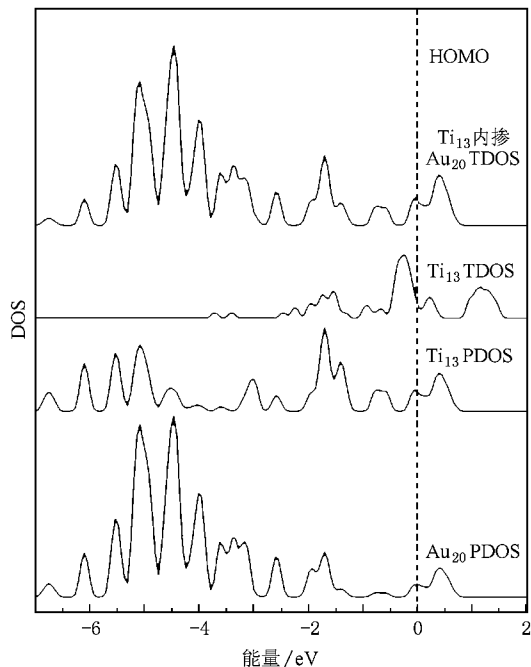


图 5 Ti<sub>13</sub> 和 Ti<sub>13</sub> 内掺 Au<sub>20</sub> 团簇的 TDOS 以及 Ti<sub>13</sub> 内掺 Au<sub>20</sub> 团簇中 Ti<sub>13</sub> 和 Au<sub>20</sub> 的 PDOS

M<sub>13</sub> 和 M<sub>13</sub> 内掺 Au<sub>20</sub> ( M = Fe , Ti ) 团簇的几何结构和磁性进行了计算研究 , 得到如下主要结论 ( 1 ) I<sub>h</sub> 结构的 Au<sub>20</sub> 笼状团簇的稳定性很差 , 当内掺入中性的 Fe<sub>13</sub> 和 Ti<sub>13</sub> 团簇后 , Fe<sub>13</sub> 内掺 Au<sub>20</sub> 团簇和 Ti<sub>13</sub> 内掺 Au<sub>20</sub> 团簇都能够很好地稳定下来 . ( 2 ) Fe<sub>13</sub> 团簇最低能态总磁矩为 44 μ<sub>B</sub> , Fe 原子之间是铁磁相互作用 . Fe<sub>13</sub> 内掺到 Au<sub>20</sub> 笼中后 , 团簇最低能态总磁矩为 38 μ<sub>B</sub> , Au 原子与内掺 Fe<sub>13</sub> 团簇之间存在着弱的铁磁相互作用 . 与 Fe<sub>13</sub> 团簇相比 , Fe<sub>13</sub> 内掺 Au<sub>20</sub> 团簇 ( 38 μ<sub>B</sub> ) 中 Fe<sub>13</sub> 的磁矩比 Fe<sub>13</sub> 团簇 ( 44 μ<sub>B</sub> ) 磁矩下降了 6.81 μ<sub>B</sub> . ( 3 ) Ti<sub>13</sub> 团簇在总磁矩为 6 μ<sub>B</sub> 时能量最低 , Ti 原子之间是铁磁相互作用 . 掺入 Au 笼后 , Ti<sub>13</sub> 内掺 Au<sub>20</sub> 团簇的最低能态总磁矩是 4 μ<sub>B</sub> , 内表面的 12 个 Ti 原子与表面的 Au 壳之间是铁磁相互作用 , 而与中心 Ti 原子之间是反铁磁相互作用 . 与 Ti<sub>13</sub> 团簇相比 , Ti<sub>13</sub> 内掺 Au<sub>20</sub> 团簇 ( 4 μ<sub>B</sub> ) 中的 13 个 Ti 原子的总磁矩比 Ti<sub>13</sub> 团簇 ( 6 μ<sub>B</sub> ) 减少了 2.88 μ<sub>B</sub> .

- [ 1 ] Billas I M L , Chatelain A 1997 *J. Mag. Mag. Mater.* **168** 64
- [ 2 ] Alonso J A 2000 *Chem. Rev.* **100** 637
- [ 3 ] de Heer W A , Milani P , Chatelain A 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 2834
- [ 4 ] Billas I M L , Becher J A , Chatelain A , de Heer W A 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 4067
- [ 5 ] Cox A J , Louderback J G , Bloomfield L A. 1994 *Phys. Rev. B* **49** 12295
- [ 6 ] Knickelbein M B 2004 *Phys. Rev. B* **70** 014424
- [ 7 ] Dunlap B I 1990 *Phys. Rev. A* **41** 5691
- [ 8 ] Deng K M , Yang J L , Xiao C Y , Wang K L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11907
- [ 9 ] Xiao C Y , Yang J L , Deng K M , Wang K L 1997 *Phys. Rev. B* **55** 3677
- [ 10 ] Yang J L , Toigo F , Wang K L , Zhang M H 1994 *Phys. Rev. B* **50** 7173
- [ 11 ] Bobadova -Parvanova P , Jackson K A , Srinivas S , Horoi M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 195402
- [ 12 ] Wang S Y , Duan W H , Zhao D L , Wang C Y 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165424
- [ 13 ] Nicolas G , Dorantes-Davila J , Pastor G M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 014415
- [ 14 ] Janssens E , Tanaka H , Neukermans S , Silverans R E , Lievens P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085402
- [ 15 ] Neukermans S , Janssens E , Tanaka H , Silverans R E , Lievens P 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 033401
- [ 16 ] Torres M B , Fernandez E M , Balbas L C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 155412
- [ 17 ] Chen M , Yamamuro S , Farrell D , Majetich S A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7551
- [ 18 ] Lin J , Zhou W L , Kumbhar A , Wiemann J , Fang J Y , Carpenter E E , O 'Connor C J 2001 *J. Solid State Chem.* **159** 26
- [ 19 ] Guevara J , Llois A M , Weissmann M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 5306
- [ 20 ] Gu X , Bulusu S , Li X , Zeng X C , Li J , Gong X G , Wang L S 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 8228
- [ 21 ] Zhai H J , Li J , Wang L S 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 8329
- [ 22 ] Pyykkö P , Runeberg N 2002 *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** 2174
- [ 23 ] Walter M , Hakkinen H 2006 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 5407
- [ 24 ] Sun Q , Kandalam A K , Wang Q , Jena P , Kawazoe Y , Marquez M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 134409
- [ 25 ] Wang J , Bai J , Jellinek J , Zeng X C 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 4110
- [ 26 ] Tan C L , Cai W , Tian X H 2006 *Chin. Phys.* **15** 2718
- [ 27 ] Tang C M , Yuan Y B , Deng K M , Yang J L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3601 ( in Chinese)[ 唐春梅、袁永波、邓开明、杨金龙 2006 物理学报 **55** 3601 ]
- [ 28 ] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [ 29 ] Kohn W , Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [ 30 ] Fletcher R 1980 *Practical Methods of Optimization* ( New York : Wiley ) Vol 1

# The magnetism of $M_{13}$ -doped cage-like structure of gold clusters ( $M = \text{Fe}, \text{Ti}$ ): density functional calculations \*

Chen Xuan Peng Xia Deng Kai-Ming<sup>†</sup> Xiao Chuan-Yun Hu Feng-Lan Tan Wei-Shi

( *Department of Applied Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China* )

( Received 13 September 2008 ; revised manuscript received 2 March 2009 )

## Abstract

The geometric and magnetic properties of  $M_{13}$  and  $M_{13}$ -doped  $\text{Au}_{20}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ti}$ ) clusters have been studied using the generalized gradient approximation based on the density functional theory. The optimized geometries of the clusters are close to the  $I_h$  structure within 0.006—0.05 nm tolerance. The lowest-energy spin states of the  $\text{Fe}_{13}$  and  $\text{Fe}_{13}$ -doped  $\text{Au}_{20}$  clusters are  $44 \mu_B$  and  $38 \mu_B$ , respectively, while there is weak ferromagnetic interaction between the Fe and Au atoms for the  $\text{Fe}_{13}$ -doped  $\text{Au}_{20}$  cluster. On the other hand, the lowest energy spin states of the  $\text{Ti}_{13}$  and  $\text{Ti}_{13}$ -doped  $\text{Au}_{20}$  clusters are  $6 \mu_B$  and  $4 \mu_B$ , respectively. The magnetic ordering is in a weak ferromagnetic arrangement between the 12 surface Ti atoms and Au atoms, while in a weak antiferromagnetic arrangement between the 12 surface Ti atoms and the core Ti atom. Comparing with the bare  $\text{Fe}_{13}$  and  $\text{Ti}_{13}$  clusters, the magnetic moments of  $\text{Fe}_{13}$  and  $\text{Ti}_{13}$  in  $\text{Fe}_{13}$ -doped  $\text{Au}_{20}$  and  $\text{Ti}_{13}$ -doped  $\text{Au}_{20}$  clusters are reduced by  $6.81 \mu_B$  and  $2.88 \mu_B$ , respectively.

**Keywords** : geometric structure, magnetism, density functional theory

**PACC** : 3640B, 7590, 7115M

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10174039, 10747139 ) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China ( Grant Nos. BK2002099, BK2006204 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: kmdeng@mail.njust.edu.cn