

密度泛函理论对 $Zr_n Pd$ 团簇结构和性质的研究*

金 蓉 湛晓洪[†]

(西华大学物理与化学学院, 成都 610039)

(2009 年 12 月 21 日收到; 2010 年 3 月 12 日收到修改稿)

用 B3LYP/LANL2DZ 方法对 $Zr_n Pd$ ($n = 1-13$) 团簇的平衡几何结构、能量、频率、电子性质和磁性进行了计算. 研究表明, Pd 原子位于表面的异构体更为稳定, 其中 $Zr_7 Pd$, $Zr_{12} Pd$ 团簇稳定性高, 是幻数团簇; 此外, 相对于 $Zr_n Co$ 与 $Zr_n Fe$ 团簇, $Zr_n Pd$ 团簇参与化学反应的能力较弱, 化学稳定性更好; 通过将 Pd 原子掺杂到非磁性 Zr ($n \geq 5$) 团簇中, 可以使原来没有磁性的团簇转变为高磁性团簇. 从 Mulliken 布居分析结果可知, 在 $Zr_n Pd$ ($n = 1-13$) 团簇中各原子内、原子间都存在电荷转移, Pd 原子总是电子受体.

关键词: $Zr_n Pd$ 团簇, 密度泛函理论, 平衡几何结构, 稳定性、磁性

PACC: 3640, 6146, 3520

1. 引 言

在过去十多年里, 由于过渡金属材料在磁性材料和化学催化材料领域的重要作用 and 潜在的应用价值, 过渡金属团簇结构及其性质无论是在理论上和实验上都进行了广泛的研究^[1-20]. 同时在过渡金属团簇中掺入其他原子能够较大程度改变团簇的基态几何构型、成键和电磁学性质, 于是掺杂的过渡金属团簇的研究也受到广泛的关注^[21-31].

Zr 是重要的过渡金属元素, 由于它对中子的吸收截面小而在核工业中有一定的应用. 它对普通的酸、碱和盐具有很强的抗腐蚀性而应用在合金制备和化学工业中, 还是制备超导磁体的原料之一. 因此, 近年有关 Zr 团簇的研究开始引起人们的注意. 已有一定数量的文献对纯 Zr 团簇的几何结构、电子特性、磁性及团簇的演化方式进行了报道: Turgut 等^[13] 应用分子动力学研究了 Zr_n ($n = 2-13$) 团簇的结构, 得出 Zr 团簇易于形成密堆积结构的结论, Wang 等^[14] 基于密度泛函理论 (DFT) 使用 B3LYP 方法研究了 Zr_n ($n = 2-8$) 团簇, 表明 Zr_2 , Zr_5 和 Zr_7 团簇的稳定性较高, 其中 Zr_7 的稳定性最高. 赵文杰等^[15] 从第一性原理出发系统地研究了 Zr_n ($n = 2-16$) 团簇的基态结构及其稳定性, 证实了文献 [14]

中所得 Zr_7 团簇稳定性较高的结论, 同时文献 [14] 的计算还表明, 当 $n \geq 5$ 时, Zr_n 团簇的磁矩发生猝灭. 关于掺杂的 Zr 团簇, 目前已有赵文杰和任凤竹领导的两个小组对此进行了研究^[21,22]. 两个小组均采用密度泛函理论中的广义梯度近似方法分别研究了 $Zr_n Fe$, $Zr_n Co$ ($n = 1-13$) 团簇的稳定性及磁性, 共同的结论是在 $n = 7, 12$ 团簇的基态稳定性较高, 同时由文献 [21, 22] 可知, 从 $n = 8$ 开始, 掺杂原子 Fe, Co 原子易于进入 Zr 原子构建的笼中, 但两者在磁性上的差异较大.

本文选取 Pd 为掺杂原子, 研究 $Zr_n Pd$ ($n = 1-13$) 团簇体系的几何结构、电子特性、磁矩及其影响因素等. 计算结果支持了 $n = 7, 12$ 团簇的基态稳定性较高的结论, 不同的是掺杂原子 Pd 较难进入 Zr 原子构建的笼中, 在磁性方面也有自身特点. 这些研究将为进一步系统地揭示过渡金属掺杂在不同特性材料中团簇的结构、性质以及它们形成的机理提供参考.

2. 计算方法

计算 $Zr_n Pd$ ($n = 1-13$) 团簇, 采用密度泛函理论 B3LYP/lanl2dz 方法^[32,33], 用 Gauss03 程序进行计算. 密度泛函理论 (DFT) 方法是通过构造电子密

* 西华大学人才培养基金 (批准号: R0723314) 和四川省科技厅科技支撑计划 (批准号: 2009PZ0055) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: shengxiaohong@163.com

度的泛函来模拟电子相关的一种近似方法,将电子能量分为动能、核与电子的吸引势和库仑排斥势、电子与电子的排斥势以及交换相关能和电子与电子相互作用几个项分别处理.除了核与核的排斥势外,将其他几项表示为电子密度的函数.本文使用的 B3LYP 密度泛函方法是将包含梯度修正的 Becke 交换泛函和包含梯度修正的 Lee, Yang 和 Parr 相关泛函联系在一起,局域相关泛函按常规采用 Vosko, Wilk 和 Nusair 提出的 VWN 局域自旋密度处理,得到 Becke 三参数的泛函为

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + c_0(E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + c_X \Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + c_C(E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}).$$

通过调节参数 c_0, c_X, c_C 来优化控制交换能和相关能修正.为了减小重的过渡金属引起的双电子积分难度,计算中采用广泛用于过渡金属体系的具有有效核势的 LanL2DZ 基组^[34].

本文在纯 Zr_n 团簇结构^[14,15]基础上,采用 Pd 原子替代一个 Zr 原子,或者用戴帽、嵌套等方法添加一个 Pd 原子寻找 Zr_nPd 团簇合适的初始构型进行优化.对于团簇的每一个稳定点,可通过计算频率来检验其稳定性.如果是虚频,则对虚频相应的振动模式的坐标进行变动,直到获得最小能量点.因此,每个稳定团簇及其同分异构体的几何结构和总键能都对应于局域最小.

本文首先用 B3lyp/lanl2dz 计算了 Zr_2 的离解能和键长,其值分别为 3.006 eV 和 0.2302 nm,与文献[29]得到的 Zr_2 离解能的实验值 3.1052 ± 0.1001 eV 和文献[15]用密度泛函理论中的广义梯度近似计算得到 Zr_2 键长 0.2310 nm 符合.据查本文的计算方法已经被用来研究 Zr_n ($n=2-8$)^[14], Pd_n ($n=2-4$) 和 Pd-Y 团簇^[35,36],其结果与先前的理论和实验相一致^[37,38].因此,用该方法来研究 Zr_nPd 团簇是比较合适的.

3. 结果和讨论

3.1. Zr_nPd ($n=2-13$) 团簇的平衡几何结构

图 1 给出了 Zr_nPd 的平衡几何结构,其中深色小球代表 Pd 原子、浅色小球代表 Zr 原子.计算中对所有的构型充分考虑了自旋多重度,通过频率计算确定出团簇的平衡结构,然后从计算结果中确定出各异构体的最低能量.因此图 1 中的结构按能量由

低到高依次标为 na, nb, nc, \dots (n 为 Zr 原子的数目),显然, na 为团簇基态.团簇基态的点群对称性、自旋、电子态、能量和磁矩、Pd 原子所带电荷、最高占据轨道能量 (HOMO),最低空轨道能量 (LUMO) 均列于表 1.

ZrPd 二聚体的基态是具有 $C_{\infty v}$ 对称性的三重态,电子态不能确定.

Zr_2Pd 存在等腰三角形(2a)和线形(2b)两类稳定构型.(2a)的对称性为 C_{2v} ,电子态为 3A_1 ;线形构型的对称性和电子态为: $D_{\infty h} (^1\Sigma_g^+)$. (2b)线形构型的能量高于(2a)3.1093 eV,可见线状结构的能量明显高于等腰三角形结构的能量,稳定性较差.

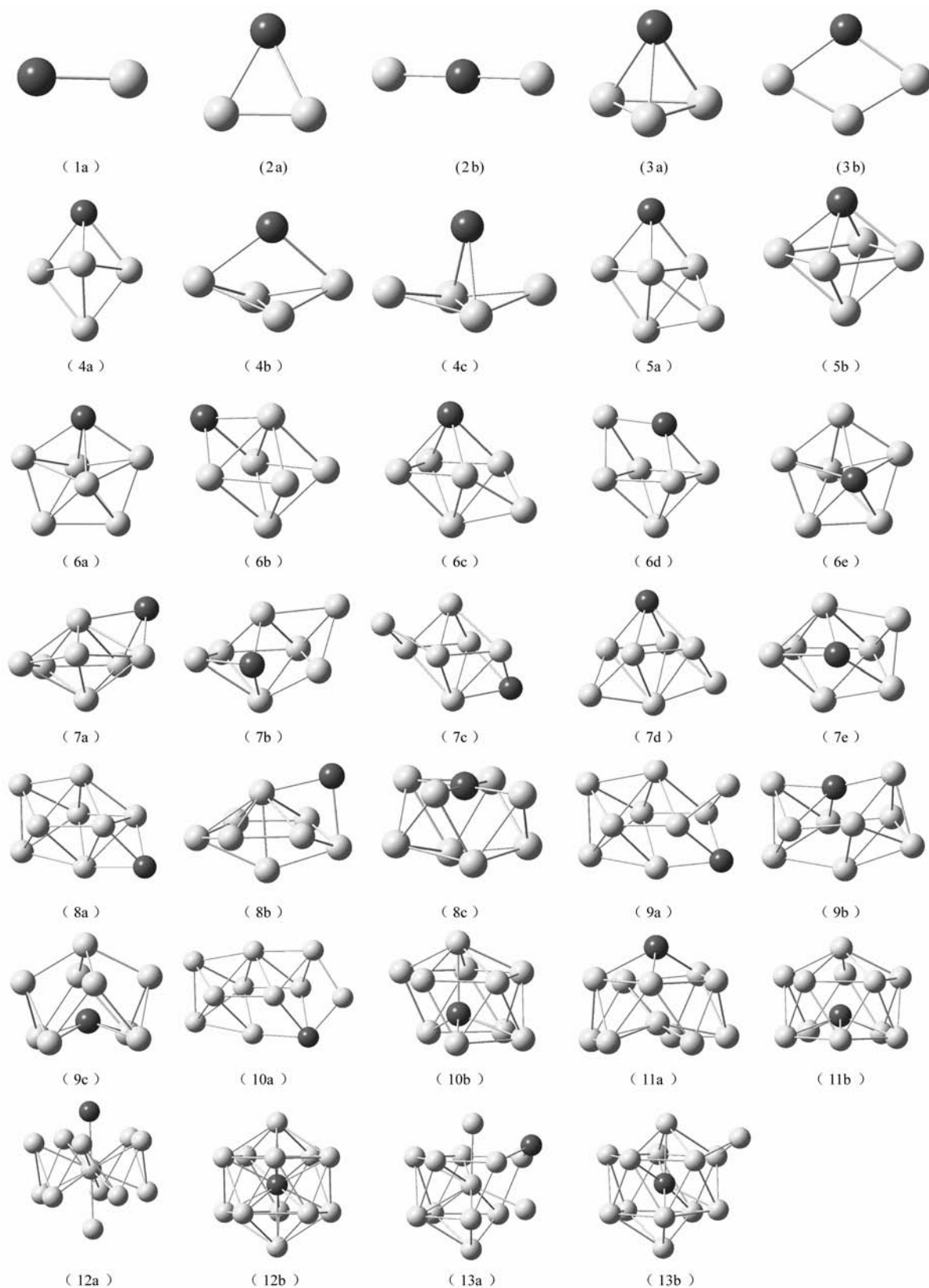
Zr_3Pd 的基态是具有 C_{3v} 对称性,电子态为 1A_1 的四面体,另一类稳定构型是平面四边形(3b). (3b)构型具有 C_s 对称性,最低能量的电子态为 3A ,能量高于基态 1.1804 eV.可见平面结构的能量明显高于锥形结构的能量.

Zr_4Pd 存在三类稳定构型:基态是对称性为 C_1 ,自旋多重度为 3 的未封闭三角双锥,另二种异构体为具有 C_2 和 C_{2v} 对称性的提篮结构和船形结构,其自旋多重度均为 5.后两者的能量分别比基态高 0.4735 和 0.7274 eV.

Zr_5Pd 的基态构型是在未封闭三角双锥(4a)上戴帽一个 Zr 原子,其几何对称性为 C_1 ,电子态为 1A ,另一个异构体为具有 C_{4v} 对称性的正八面体,其电子态为 1A_1 .后者的能量比前者高 0.8372 eV.

Zr_6Pd 的稳定构型见图 1. (6a)是一个 Pd 原子不在锥顶的五角双锥,它可看成是在纯 Zr 团簇 Zr_6 的基态(五角双锥)的基础上用一个 Pd 原子取代一个 Zr 原子而得,对称性为 C_1 ,七重态的能量低. (6b)是一个四角双锥带帽结构,单重态的能量最低, (6c), (6d)是在(6b)的基础上分别将 Pd 和四角双锥的顶角原子 Zr 互换而得到的构型, (6c)是三重态能量低,最值得一提的是以(6d)的七重态作为输入优化过渡为基态(6a). (6e)是一个 Pd 原子在锥顶的五角双锥,对称性为 C_{5v} ,单重态的能量低.相对于 Zr_6Pd 的基态(6a), (6b), (6c), (6e)的能量分别高 0.0252, 0.1026, 0.8349 eV.

Zr_7Pd 有 5 种稳定构型,这 5 种构型又可分为两类.一类是在五角双锥单戴帽(7a), (7b), 另一类是四角双锥双戴帽(7c), (7d), (7e), (7a)的构型是在纯 Zr 团簇 Zr_6 的基态的基础上戴帽一个 Pd 原子而形成,其对称性和电子态为 $C_s (^1A')$. (7b)是在一

图1 Zr_nPd ($n=1-13$) 团簇的平衡构型

变形的 Pd 原子不在顶点的五角双锥的基础上戴帽一个 Zr 原子而形成, 它的能量比 Zr_7Pd 团簇的基态

高 0.8696 eV. 另外 3 个异构体是四角双锥的的双戴帽构型, 区别仅在戴帽原子的种类及位置不同(见

图 1), 它们的能量分别比基态高 1.4684, 1.5729, 1.7672 eV. 两类构型中均以 Pd 为戴帽原子的异构体的能量低, 表明以 Pd 为戴帽原子的结构更为稳定, 以后的能量分析也将印证这一点.

Zr₈Pd 的稳定结构见图 1. (8a) 是在 (7c) 的基础上戴帽一个 Zr 原子的三戴帽四角双锥, 几何对称性为 C_s, 电子态是 3A'', (8b) 为一个变形的六角双锥戴帽一个 Pd 原子所形成, 其能量比基态高 0.3053

eV. (8c) 构型是一个畸变的反四棱柱中心戴帽 Pd 原子构型, 能量比基态高 2.0877 eV, 这表明这种构型偏离基态较远. 值得注意的是, (8c) 构型表明从 n = 8 开始, Zr_nPd 团簇开始出现掺杂原子 Pd 被囚禁在 Zr 原子所形成的外围框架中的趋势. 这一点与文献[21, 22]一致, 所不同的是该构型不是所属团簇的基态.

表 1 团簇基态的对称性、自旋多重度、磁矩、能量、Pd 原子带的电荷、最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)能量

团簇	对称性	多重度	磁矩/ μ_B	基态能量/a. u.	Pd 带的电荷/e	HOMO/a. u.	LUMO/a. u.
ZrPd	C _{∞v}	<i>v</i>	2.00000	-173.23199	-0.38821	-0.15487	-0.08262
Zr ₂ Pd	C _{2v}	3	2.00000	-219.76110	-0.48461	-0.13134	-0.08261
Zr ₃ Pd	C _{3v}	1	0.00000	-266.31881	-0.58839	-0.13559	-0.07471
Zr ₄ Pd	C ₁	3	1.99997	-312.88272	-0.60823	-0.1356	-0.08206
Zr ₅ Pd	C ₁	1	0.00000	-359.45384	-0.64500	-0.13376	-0.0898
Zr ₆ Pd	C ₁	7	6.00005	-406.01313	-0.66495	-0.12448	-0.07989
Zr ₇ Pd	C _s	1	0.00000	-452.60800	-0.79964	-0.12851	-0.08069
Zr ₈ Pd	C _s	3	1.99995	-499.15343	-0.77063	-0.13063	-0.08751
Zr ₉ Pd	C _s	3	1.99999	-545.70341	-0.71707	-0.13124	-0.08586
Zr ₁₀ Pd	C _s	3	2.00005	-592.26258	-0.04031	-0.13037	-0.08634
Zr ₁₁ Pd	C ₁	1	0.00000	-638.86535	-0.78027	-0.12531	-0.08156
Zr ₁₂ Pd	C ₁	1	0.00000	-685.46735	-0.830636	-0.13212	-0.08268
Zr ₁₃ Pd	C _{2v}	3	2.00003	-732.04642	-0.762351	-0.13208	-0.09487

Zr₉Pd 团簇的三种稳定结构中, (9a) 构型是在 (8a) 上戴帽一个 Zr 原子生成的, (9b) 是将 (9a) 中居于下侧的 Pd 原子与处于中部上侧的 Zr 原子置换所得, 后者的能量高于基态 1.4899 eV, 稳定性较低. 另一种异构体结构更不稳定, 能量比基态高 2.5136 eV, 但掺杂原子 Pd 已明显地被囚禁在 Zr 原子所形成的外围框架中.

Zr₁₀Pd 团簇仅有两种稳定构型. (10a), (10b) 分别是在 (9a), (9c) 构型的基础上再戴帽一个 Zr 原子形成的, 对称性分别为 C_s, C₁, 两者的最低能量对应的自旋多重度分别为 3 和 5. 掺杂原子 Pd 被囚禁在 Zr 原子所形成的外围框架的构型仍然不够稳定, 其能量比基态高 0.7095 eV.

Zr₁₁Pd 团簇优化得到两种稳定构型(见图 1), 它们均是在纯 Zr₁₂ 团簇基态构型上用 Pd 原子取代一个 Zr 原子而得, 且较明显地趋向于二十面体的笼状结构, 所不同的是被取代的 Zr 原子的位置不同. 基态的几何对称性为 C₁, 电子态为 ¹A, Pd 原子位于笼状构型顶端, 另一个异构体的 Pd 原子比较明显

地陷入笼中, 其能量比基态高 1.3602 eV, 稳定性远低于基态.

Zr₁₂Pd 团簇的基态是在 Zr₁₁Pd 的基态构型基础上戴帽一个 Zr 原子而形成的非笼状结构, 具有 C₁ 和 C_s 两种对称性, 它们的最低能量均为单态, 但 C₁ 的单态的能量比 C_s 的单态的能量低 0.0048 eV. 另一种异构体是具有 *Ih* 对称性的正二十面体, 是在纯 Zr₁₃ 团簇基态的基础上用一个 Pd 原子取代一个中心原子而得, 掺杂原子 Pd 处于正二十面体中心, 能量比基态高 0.7418 eV.

Zr₁₃Pd 团簇的 (13a) 构型是在纯 Zr₁₃ 团簇基态的基础上戴帽一个 Pd 原子而得, 对称性为 C_{2v}, 基态为三重态. 另一个构型 (13b) 是在 (12b) 的基础上戴帽一个 Zr 原子形成的, 对称性为 C₁, 单重态能量低, 但相对于 Zr₁₃Pd 团簇的基态能量高 1.9459 eV, 稳定性大大低于基态.

比较 Zr_nPd 团簇的稳定结构不难发现, Pd 原子位于表面的异构体更为稳定. 计算表明当 n = 8 时, Zr_nPd 团簇开始出现掺杂原子 Pd 陷入 Zr 原子所形

成的外围框架中的趋势,但至 $n = 13$ 都没有产生 Pd 原子被囚禁于其中的基态. 这一结果与 Zr_nFe 团簇和 Zr_nCo 团簇完全不同, Zr_nFe 团簇和 Zr_nCo 团簇 (除 $Zr_{13}Co$ 外) 中的掺杂原子均是从 $n = 8$ 开始被囚禁于 Zr 原子所形成的外围框架中,且这些结构均为团簇基态. 这表明 Pd 原子较难进入 Zr 原子构建的笼中,其原因可能是 Pd 原子的 d 轨道已被电子填满,而 Co 原子和 Fe 原子的 d 电子轨道上还有电子空位,所以相对于后两者, Pd 原子不太容易与更多的 Zr 原子成键,所以难于进入笼中.

3.2. 团簇的稳定性

本文通过对团簇的平均结合能 E_b (图 2)、能量二阶差分 Δ_2E (图 3)、最高已占分子轨道 (HOMO) 与最低未占分子轨道 (LUMO) 之间的能隙 E_{gap} (图 4) 的分析来讨论团簇的稳定性. E_b 和 Δ_2E 计算公式可分别表示为

$$E_b(n) = [nE(Zr) + E(Pd) - E(Zr_nPd)] / (n + 1)$$

$\Delta_2E(n) = E(Zr_{n+1}Pd) + E(Zr_{n-1}Pd) - 2E(Zr_nPd)$
其中 $E(Zr)$, $E(Pd)$, $E(Zr_nPd)$, $E(Zr_{n+1}Pd)$, $E(Zr_{n-1}Pd)$ 分别表示相应的原子和团簇基态的总能量.

Zr_nPd 团簇的平均结合能见表 1 和图 2. 由图 2 可以看出,团簇尺寸的增加而逐渐地增加,这样在团簇生长的过程中就可以持续获得能量,因此该体系可以形成较大尺寸的团簇,也意味着在这些小团簇中能量收敛至块体的行为是缓慢的,表面效应是主要的.

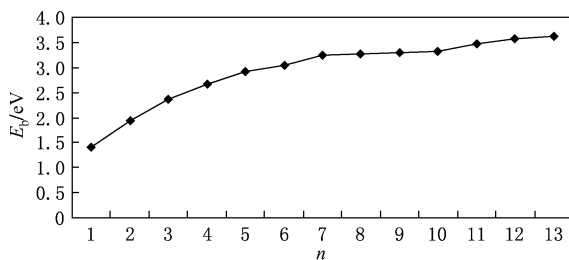


图 2 Zr_nPd ($n = 1-13$) 团簇的结合能 E_b 随团簇尺寸的变化

在团簇物理学中, Δ_2E 是一个能够敏感地反映团簇稳定性的物理量, Δ_2E 值越大,说明团簇的稳定性越高. 由图 3 可知在 $n = 5, 7, 12$ 时,相应团簇的 Δ_2E 出现极大值,这就意味着 Zr_5Pd , Zr_7Pd 和 $Zr_{12}Pd$ 团簇的稳定性较高. 与文献 [21] 不同的是, $Zr_{12}Pd$ 团簇的 Δ_2E 并不远大于其他团簇,所以它的稳定性

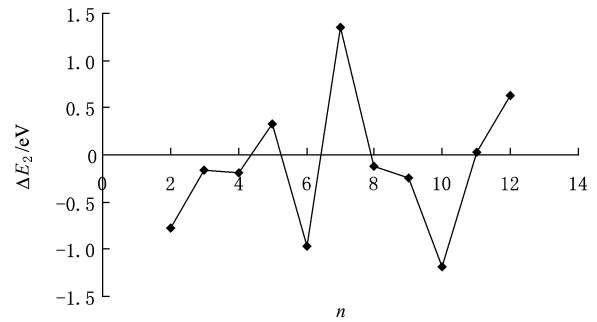


图 3 Zr_nPd ($n = 1-13$) 团簇的二阶能量差分 Δ_2E 随团簇尺寸的变化

不是团簇中最高的,但 Zr_7Pd 团簇的 Δ_2E 却远大于其他团簇,说明其稳定性是最高的.

HOMO 能级反映分子失电子能力的强弱,按 Koopmanns 定理, HOMO 能级的负值代表该物质的第一电离能, HOMO 能级越高,电离能越低,该分子越易失去电子;而 LUMO 能级在数值上与分子的电子亲和势相当, LUMO 能级越低,该分子越易得到电子. 从表 2 的结果可知本文所讨论的分子的 HOMO 能级和 LUMO 能级均为负值,且能级较低,说明分子不易失去电子,易得电子;能级间隙 E_{gap} 的大小反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力,在一定程度上代表分子参与化学反应的能力. 计算表明,如图 4 所示, Zr_nPd 团簇的能级间隙比 Zr_nCo 和 Zr_nFe 团簇都大^[21,22],表明团簇参与化学反应的能力较后两者弱,化学稳定性较强. 此外,在 $n = 1, 3, 7, 12$ 时,相应团簇的能隙 E_{gap} 较大,说明这些团簇分子相对于其他 Zr_nPd 团簇分子更稳定.

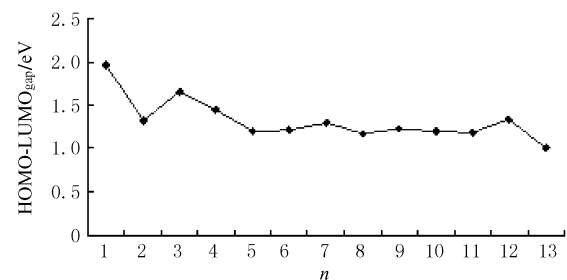


图 4 Zr_nPd ($n = 1-13$) 团簇的 HOMO 与 LUMO 的间隙

综合上述诸因素可得 $n = 7, 12$ 应是 Zr_nPd 团簇的幻数.

3.3. 团簇的磁性

利用 Mulliken 布局分析得到轨道的电子占据数,由自旋向上态与自旋向下态的电子占据数之差求得原子的总磁矩,表 1 中给出了 Zr_nPd 基态团簇

的总磁矩,表 2 中列出了团簇中 Pd 原子的磁矩, Zr 原子的平均磁矩. 由表 1 可以看出, Zr_nPd ($n = 1-13$) 团簇的总磁矩总体上随团簇尺寸呈现波动性变化, 变化峰值较大, 一般在 $2\mu_B$, 而当 $n = 6$ 时团簇磁矩最大, 达 $6\mu_B$. Zr_nPd 团簇的磁矩随尺寸的变化情况与 Zr_nFe 团簇相似^[21]. 由文献[14]知, Zr_n 团簇磁矩在 $n \geq 5$ 时发生猝灭, 即当 $n \geq 5$ 时 Zr_n 团簇磁矩为零. 而 Zr_nPd ($n = 1-13$) 团簇的磁矩在 $n > 5$ 时不仅大多不为零, 而且数值还比较大. 这表明通过将 Pd 原子掺杂到非磁性 Zr 团簇中, 可以使原来没有磁性团簇转变为高磁性团簇.

为了探讨本文所研究体系的磁矩, 表 2 还给出

了利用 Mulliken 布居分析得到的基态团簇中 Zr 和 Pd 原子的价电子轨道的平均电子占据数 N 和它们对磁矩的贡献. 从表 1 中可以看出, 所有基态团簇的 Pd 原子都是电子受体. 这一点与 Zr_nFe 团簇有微小差异^[21], 具体原因有待进一步探讨. 从表 2 中还可以看出团簇的磁矩主要来自 Zr 原子的贡献, 而 Zr, Pd 原子的磁矩又主要来源于局域 d 电子的贡献. 自由 Zr 和 Pd 原子的价电子结构分别为 $4d^2 5s^2, 4d^{10} 5s^0$, 由表 2 可知在所有 Zr_nPd ($n = 1-13$) 团簇中 Zr 原子的 4d 轨道得到微量的额外电子, 5s 轨道失去了一定的电子, 而 Pd 原子的 4d 轨道失去较多的电子, 其他外层轨道得到一定量的电子. 这表明无论

表 2 Zr_nPd 基态团簇中 Zr, Pd 原子的磁矩, Zr 4d, Zr 5s, Zr 5p 和 Pd 4d, Pd 5s, Pd 5p 轨道的磁矩及电子占据数 N

团簇	μ_{Zr}/μ_B	μ_{Pd}/μ_B	Zr 4d	Zr 5s	Zr 5p	Pd 4d	Pd 5s	Pd 5p
ZrPd	1. 87064	0. 1294	2. 01145	0. 57988	0. 04897	7. 5532	0. 39127	0. 0735
			1. 4253	0. 08224	0. 02416	-0. 00652	0. 0482	0. 01523
Zr ₂ Pd	0. 97438	0. 05126	2. 31202	0. 42623	0. 13401	7. 53453	0. 42617	0. 07653
			0. 75884	0. 01396	0. 03405	0. 05977	0. 00733	-0. 00246
Zr ₃ Pd	0. 00000	0. 00000	2. 18704	0. 51012	0. 14258	7. 50641	0. 44554	0. 14639
			0. 00000	0. 00000	0. 00000	0. 0000	0. 00000	0. 0000
Zr ₄ Pd	0. 50324	-0. 013	2. 16497	0. 529903	0. 15827	7. 48273	0. 45774	0. 20914
			0. 48690	-0. 00970	-0. 00633	0. 05518	-0. 00181	-0. 01328
Zr ₅ Pd	0. 00000	0. 0000	2. 17818	0. 52787	0. 17864	7. 49239	0. 46217	0. 19432
			0. 00000	0. 00000	0. 00000	0. 0000	0. 0000	0. 00000
Zr ₆ Pd	0. 987028	0. 07788	2. 19317	0. 51526	0. 20378	7. 471	0. 45123	0. 31458
			0. 66936	0. 03663	0. 05670	0. 1741	-0. 00997	0. 04319
Zr ₇ Pd	0. 00000	0. 0000	2. 17133	0. 52671	0. 21303	7. 48816	0. 47987	0. 19181
			0. 0000	0. 00000	0. 00000	0. 00000	0. 000000	0. 000000
Zr ₈ Pd	0. 238573	0. 09137	2. 16395	0. 53970	0. 227149	7. 48273	0. 47030	0. 22559
			0. 12949	0. 01180	0. 024831	0. 06714	-0. 00055	0. 03797
Zr ₉ Pd	0. 212789	0. 08489	2. 19038	0. 52793	0. 22206	7. 48699	0. 45332	0. 27585
			0. 150571	0. 008067	0. 009949	0. 09788	-0. 0004	0. 02184
Zr ₁₀ Pd	0. 204037	-0. 04032	2. 17676	0. 53315	0. 22380	7. 46843	0. 47015	0. 36377
			0. 12933	0. 00753	0. 01188	-0. 00497	-0. 00546	0. 00527
Zr ₁₁ Pd	0. 00000	0. 00000	2. 16172	0. 53453	0. 21303	7. 43737	0. 44958	0. 56353
			0. 00000	0. 00000	0. 00000	0. 00000	0. 00000	0. 000000
Zr ₁₂ Pd	0. 00000	0. 00000	2. 12999	0. 52813	0. 28162	7. 42521	0. 45141	0. 54021
			0. 0000	0. 00000	0. 00000	0. 00000	0. 00000	0. 000000
Zr ₁₃ Pd	0. 150079	0. 049000	2. 15718	0. 51911	0. 27690	7. 45695	0. 46596	0. 42933
			0. 07612	0. 00624	0. 02396	0. 01965	0. 01226	0. 04232

注: 磁矩的单位为 μ_B , 上方为 N 值, 下方为磁矩. 对 Zr 原子, 相关数据为平均值.

是在 Zr 原子,还是在 Pd 内部都存在电荷的转移. 详细的计算发现, Zr_nPd 团簇 Pd 原子中 4d 轨道以上的其他轨道所获得的电子大于轨道所失的电子,即团簇中 Zr 原子的电子也向 Pd 原子发生了少量转移, Pd 原子是电子受体. 这与 Pd 原子的电负性(值为 2.2)大于 Zr 原子的电负性(值为 1.4)相符合. 原子的磁矩正是由于各原子内、原子间特别是掺杂原子 Pd 与 Zr 原子的相互作用导致原子内、原子间轨道电荷发生转移(即体系发生了 spd 杂化效应),致使原有的电子配对情况发生了改变从而影响到体系的磁矩.

4. 结 论

在 Gaussian03 程序包下,通过密度泛函理论中 B3LYP/lanl2dz 方法,对 Zr_nPd ($n = 1-13$) 团簇进行了结构优化、能量和频率的计算,其中对每一团簇的多种可能初始构型进行优化,以得到该团簇的基

态能量结构,本文认为无虚频的几何结构为团簇的稳定结构,总能量最低的结构为基态结构. 研究表明,1) Pd 原子较难进入 Zr 原子构建的笼中, Pd 原子位于表面的异构体更为稳定. 2) 由团簇的平均结合能、能量二阶差分及团簇的 HOMO 与 LUMO 间的能隙 E_{gap} 得到 Zr_7Pd , $Zr_{12}Pd$ 团簇较稳定,是幻数团簇,且 Zr_7Pd 的稳定性更高. 此外 Zr_nPd 团簇参与化学反应的能力较 Zr_nCo 与 Zr_nFe 弱,化学稳定性更好. 3) Zr_nPd ($n = 1-13$) 团簇的磁矩在 $n > 5$ 时大多不为零,而且数值较大,这表明通过将 Pd 原子掺杂到非磁性 Zr ($n \geq 5$) 团簇中,可以使原来没有磁性的团簇转变为高磁性团簇. 4) 在 Zr_nPd ($n = 1-13$) 团簇中各原子内、原子间都存在电荷转移, Pd 原子总是电子受体. 与以前的研究结果相比较后发现,在 Zr 团簇中掺杂不同的过渡金属元素所形成的团簇体系,其结构、稳定性和磁性存在相似和不同之处,本文的研究有益于进一步探讨掺杂过渡金属团簇的规律.

-
- [1] Fournier R 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 2165
- [2] Wang J L, Wang G H, Zhao J J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035418
- [3] Kumar V, Kawazoe Y 2002 *Phys. Rev. B* **65** 125403
- [4] Kaiming D, Yang J L, Xiao C Y, Wang K L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2191
- [5] Bae Y C, Osanai H, Kumar V, Kawazoe Y 2004 *Phys. Rev. B* **70** 195413
- [6] Reddy B V, Nayak S K, Khanna S N, Rao B K, Jena P 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5214
- [7] Reuse F A, Khanna S N 1995 *Chem. Phys. Lett.* **234** 77
- [8] Reuse F A, Khanna S N, Bernal S 1995 *Phys. Rev. B* **52** 11650
- [9] Bucher J P, Doaglass D C, Bloomfield L A 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 3052
- [10] Li Z Q, Gu B L 1993 *Phys. Rev. B* **47** 13611
- [11] Bobadova-Parvanova P, Jackson K A, Srinivas S, Horoi M 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 014310
- [12] Zhang L, Zhang C B, Qi Y 2007 *Chin. Phys. Lett.* **16** 77
- [13] Turgut B, Sakir E, Masaru H, Shoichi T 2000 *Physica E* **8** 223
- [14] Wang C C, Zhao R N, Han J G 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 194301
- [15] Zhao W J, Lei X L, Yang Y L, Yang Z, Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5209 (in Chinese) [赵文杰、雷雪玲、闫玉丽、杨致、罗有华 2007 物理学报 **56** 5209]
- [16] Garcia-Rodeja J, Rey C, Gallego L J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 8495
- [17] Efremenko I, Sheintuch M 1998 *Sur. Sci.* **414** 148
- [18] Rogan J, Garcia G, Valdivia J A, Orellana W, Romero A H, Ramirez R, Kiwi M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 115421
- [19] Li C S, Cao Z X, Wu W, Lin M H, Zhang Q E 2005 *Chem. J. Chin. Univ.* **26** 116 (in Chinese) [李春森、曹泽星、吴玮、林梦海、张乾二 2005 高等学校化学学报 **26** 116]
- [20] Deng K M, Yang J L, Xiao C Y, Wang K L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11907
- [21] Zhao W J, Wang Q L, Ren F Z, Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5746 (in Chinese) [赵文杰、王清林、任凤竹、罗有华 2008 物理学报 **56** 5746]
- [22] Ren F Z, Wang Y X, Tian F Y, Zhao W J, Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2165 (in Chinese) [任凤竹、王渊旭、田付阳、赵文杰、罗有华 2007 物理学报 **56** 2165]
- [23] Masaki S, Koji W, Kenji S, Kenji S 1999 *J. Phys. Chem.* **111** 235
- [24] Gu J, Wang S Y, Gou B C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3338 (in Chinese) [顾娟、王山鹰、苟秉聪 2009 物理学报 **58** 3338]
- [25] Kim H Y, Kim H G, Ryu J H, Lee H M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 212105
- [26] Nigam S, Majumder C, Kulshreshtha S K 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195430
- [27] Rapallo A, Rossi G, Ferrando R 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 194309
- [28] Sahu B R, Ge Maofa, Leonard Kleinman 2003 *Phys. Rev. B* **67** 115420
- [29] Ge G X, Yang Z Q, Gao H B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6128 (in Chinese) [葛桂贤、杨增强、曹海滨 2009 物理学报 **58** 6128]

- [30] Koretsky G M, Kerns K P, Nieman G C, Knickelbein M B, Riley S J 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 1997
- [31] Du Q, Wang L, Chen X H, Wang H Y, Gao T, Zhu Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 178 (in Chinese) [杜 泉、王 玲、谌晓洪、王红艳、高 涛、朱正和 2009 物理学报 **58** 178]
- [32] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [33] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **27** 785
- [34] Wadt W R, Hay P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 284
- [35] Guo J J, Yang J X, Die D, Yu G F, Jiang G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3571 (in Chinese) [郭建军、杨继先、迭 东、于桂凤、蒋 刚 2005 物理学报 **54** 3571]
- [36] Ni Y 2005 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Sichuan University) 116 (in Chinese) [倪 羽 2005 博士论文(成都:四川大学)]
- [37] Ho J, Ervin K M, Polak M L, Gilles M K, Lineberger W C 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 4845
- [38] Balasubramanian K 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 6310

Structure and properties of $Zr_n Pd$ clusters by density-functional theory*

Jin Rong Chen Xiao-Hong[†]

(School of Physics and Chemistry, Xihua University, Chengdu 610039, China)

(Received 21 December 2009; revised manuscript received 12 March 2010)

Abstract

The geometries, stabilities and electronic properties of $Zr_n Pd$ ($n = 1-13$) clusters have been systematically investigated by using density functional theory B3LYP/LANL2DZ Method. The optimized geometries of the $Zr_n Pd$ clusters have been considered, and the growth patterns of the $Zr_n Pd$ clusters have been discussed. The results show that the isomers with Pd atom on the surface of $Zr_n Pd$ cluster are more stable. On the basis of the optimized geometries, various energetic properties including the average binding energies, the second-order difference of energies, the gaps between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), have been calculated for the most stable isomers of $Zr_n Pd$ clusters. The investigation shows that the $Zr_n Pd$ ($n = 7, 12$) clusters have high stability and the $Zr_n Pd$ clusters are more stable in chemical stability than the respective $Zr_n Co$ and $Zr_n Fe$ clusters. Magnetic clusters with higher magnetic moment can be acquired by doping Pd atom to Zr_n ($n > 5$) clusters. Mulliken population analysis shows that there is a weak charge transfer from Zr atoms to Pd atom for $Zr_n Pd$ clusters.

Keywords: $Zr_n Pd$ cluster, density-functional theory, equilibrium geometries, stability and magnetism

PACC: 3640, 6146, 3520

* Project supported by the Professional Training Program of Xihua University of China (Grant No. R0723314) and the Science and Technology Support Program of Sichuan Province, China (Grant No. 2009PZ0055).

[†] Corresponding author. E-mail: shengxiaohong@163.com