

$\text{Fe}_n \text{O}_m^+ (n + m = 4)$ 团簇的构型、 电子结构特征和磁性*

徐本富 杨传路[†] 童小菲 王美山 马晓光 王德华

(鲁东大学物理学院, 烟台 264025)

(2009 年 12 月 7 日收到; 2010 年 1 月 27 日收到修改稿)

采用二项式方案构建了 $\text{Fe}_n \text{O}_m^+ (n + m = 4)$ 团簇的大量可能初始结构. 运用广义梯度近似(GGA)密度泛函理论中的 PW91 交换关联泛函对这些初始结构进行优化和频率分析, 得到 12 个稳定的异构体. 在此基础上计算和分析了它们的结合能、对称性、键长、磁矩, 最高占据轨道与最低未占据轨道的能隙. 发现 Fe—O 键在 $\text{Fe}_n \text{O}_m^+ (n + m = 4)$ 团簇的稳定中具有重要作用, 团簇的总磁矩主要取决于铁原子的磁矩和各个原子磁矩排布情况.

关键词: 铁氧团簇, Fe—O 键, 结合能, 磁性

PACC: 3640B, 3640C, 7115M

1. 引 言

铁和氧的混合团簇备受人们关注, 因为它在表面催化、高密度磁记忆存储器等方面具有广泛的应用. Khanna 等人^[1]利用第一性原理的方法研究了环状、塔状和鼓状的铁氧中性团簇的性质. Shiroishi 等人^[2]通过用基于密度泛函的第一性原理的分子动力学方法研究了 $\text{Fe}_n \text{O}_m (n = 1-5)$ 团簇的结构和磁性. 并且发现氧原子数与磁性有关系. Ding 等人^[3]已经研究了 $(\text{Fe}_2 \text{O}_3)_n$ 笼状和非笼状团簇, 并且发现 $(\text{Fe}_2 \text{O}_3)_n$ 笼状团簇具有高的稳定性. Gutsev 等人^[4]在广义局域自旋密度理论上用关于非线性磁性结构的平面波赝势方法研究了 FeO_n 和 FeO_n^- 团簇的电子结构和特性. Shiroishi 等人^[5]也通过用基于密度泛函的第一性原理分子动力学方法研究了 $\text{Fe}_n \text{O}_m^- (n = 1, 2)$ 团簇的结构和磁性. 并确定了其基态结构. 但这些研究大多是关于铁氧的中性或者带负电的团簇的, 并且主要研究团簇的基态结构和电子亲和势等方面的性质. 最近, 随着研究方法的不断革新, 一些研究者开始对 $\text{Fe}_n \text{O}_m^+$ 正离子团簇感兴趣, Schröder 等人^[6]研究了由 $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{O}_2$ 化学电离而形成的 $\text{Fe}_n \text{O}_m^+ (m = 1-4, n \leq 6)$ 团簇的分

解样式. Jackson 等人^[7]研究了典型的 $\text{Fe}_2 \text{O}_2^+$ 团簇的结构和反应. Li 等人^[8]从实验上研究了 $\text{Fe}_m \text{O}_n^+$ 的碰撞诱导分解, 并且确定了 $\text{Fe}_m \text{O}_n^+$ 的主要分解路径. Molek 等人^[9]研究了铁氧团簇阳离子的光解, 并分析了 $\text{Fe}_m \text{O}_n^+$ 团簇的光解形式.

但是, 这些工作主要集中在对这类团簇的存在可能性探索和基态几何结构及电子结构特征的研究, 对其各种异构体的研究还没有报道. 限制了对于这类团簇的制备、分析和应用, 特别是催化应用中, 各种异构体的作用是不相同的, 只有弄清楚了它们的特点才能根据催化需要选用合适的团簇. 在理解光解团簇或碰撞解离团簇的实验结果时, 团簇的异构体及分解路径是必不可少的基础. 团簇的磁性则是其应用到高密度磁记忆存储器方面首先需要知道的内容. 本文通过密度泛函理论计算研究 $\text{Fe}_n \text{O}_m^+ (n + m = 4)$ 的各种异构体的几何结构、电子结构和磁性等方面的特点, 为进一步研究、制备和应用这类团簇提供必要的基础.

2. 计算方法

寻找团簇的异构体, 关键在于选择初始结构. 对于多元团簇, 可能的结构比单一组元的要复杂得

* 国家自然科学基金(批准号: 10674114, 10974078)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yangchuanlu@263.net

多. 初始结构的构建方案尤显重要. 既要考虑各种可能的结构, 又要考虑计算量的大小. 对于原子总数不是太多的情况, Ryzhkov 等人建议的二项式方案^[10]是十分有效的, 我们小组曾用它获得了丰富的 Fe_3C_2 团簇异构体^[11]. 对于 4 个原子的二元混合团簇, 这种方案的要点如图 1 所示, 先优化出 FeO^+ 的稳定结构, 然后在 FeO^+ 稳定结构的基础上分别添加一个 Fe 原子或者 O 原子, 继而形成 Fe_2O^+ 和 FeO_2^+ 团簇, 再在优化稳定的三原子团簇基础上分别添加一个 Fe 原子或者 O 原子, 形成我们所要研究 FeO_3^+ , Fe_2O_2^+ 和 Fe_3O^+ 团簇. 然后对这些结构采用优化计算和振动频率分析, 确认结构是否是能量稳定结构. 对于最终的稳定结构分析其电子结构特点和磁矩, 并通过分析结合能与各个键长的关系来说明 Fe—O 键的作用.

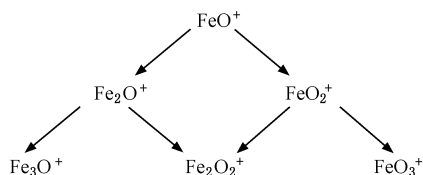


图 1 构建 Fe_nO_m^+ ($n+m=4$) 团簇初始结构的方案

计算所采用的密度泛函形式是含有广义梯度近似 (GGA) 的自旋非限制 PW91, 基函数为带极化的双数值原子基组 (DND). 整个计算由商业化软件 Material Studio 3.2 中的 Dmol³ 模块^[12] 实现. 自洽计算中能量收敛标准为 1.0×10^{-6} hartree ($1 \text{ hartree} = 110.5 \times 10^{-21} \text{ J}$), 为了加速收敛, 计算中使用了 smearing 轨道, 标准为 0.005 hartree . 结构优化中力的收敛标准是 $5.0 \times 10^{-4} \text{ hartree/Bohr}$, 原子位置变化收敛标准是 0.002 \AA , 能量变化收敛标准为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ hartree}$. 这些参数在 Fe 和 C 的二元团簇研究中证明为有效可靠的. 为了进一步确认本文所用方法的准确性, 计算了 Fe_2O_2 的电离势, 与 Khanna 等人^[1] 利用 Gaussian 的计算结果和 Li 等人^[8] 的实验结果进行了比较. 表 1 显示, 虽然我们所得到的键长与 Khanna 的略微不同, 但目前的结果与实验值符合很好, 落在了误差允许的范围, 这可以说明目前的计算水平适合研究 Fe 和 O 的二元团簇. 为了获得能量最低的分子轨道排布, 计算中采用了自旋非限制方法, 自旋多重度也未加限制, 而是采用了 Dmol³ 模块提供的自动确定能量最低的分子轨道占据方式, 然后根据轨道占据情况人工确定团簇的自

旋多重度.

表 1 利用各种方法所得到的 Fe_2O_2 团簇的键长及电离势

方法	Fe—O 键长/ \AA	电离势/eV
1	1.808	7.852
2	1.810	7.460
3		7.020 ± 0.350

注: 1 为本文的计算值, 2 为 Khanna^[1] 的计算值, 3 为 Li^[8] 的实验值.

3. 结果与讨论

3.1. 稳定的几何结构特征

按照上节讨论的二项式方案, 我们共建立了 100 个 Fe_nO_m^+ ($n+m=4$) 团簇初始结构来搜寻异构

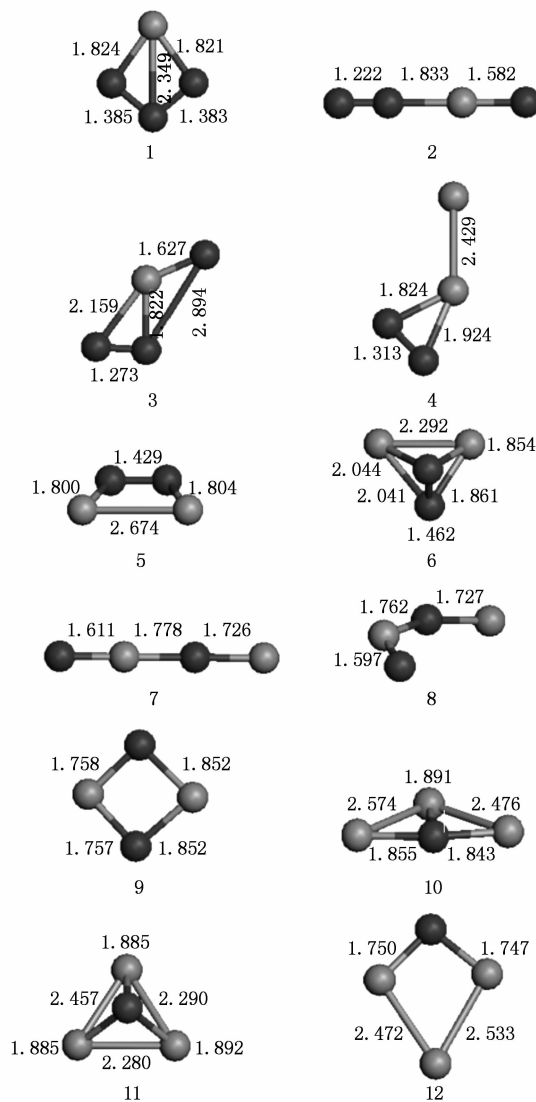


图 2 经过优化得到的 12 个稳定结构 深色球表示 O 原子, 浅色球表示 Fe 原子

体,经过结构优化计算,从这些初始构型中得到 12 个稳定结构,如图 2 所示,进一步频率计算显示它们没有虚频,说明它们均是能量稳定结构. 在这些稳定结构中有两个三维空间结构(异构体 6 和 11),两个线性结构(异构体 2 和 7),八个平面结构(异构体 1,3,4,5,8,9,10 和 12). 其中 Fe_2O_2^+ 团簇的异构体较多,共 6 个(异构体 4,5,6,7,8 和 9),而 FeO_3^+ 和 Fe_3O^+ 各有 3 个,分别是异构体 1,2 和 3,异构体 10,11 和 12.

3.2. 能量稳定性和化学稳定性

团簇的结合能可以反映团簇的能量稳定性,本文用其绝对值讨论,因此结合能值越大,团簇的能量稳定性越好.

全部团簇的结合能列于表 2 中,从中可以看出,异构体 3,9 和 12 都是相应团簇中结合能最大的. FeO_3^+ 团簇中异构体 2 和 3 中都有一个与在相同计算水平下 FeO 团簇的键长(1.617 Å)非常接近的 Fe—O 键. 仔细观察这三个团簇可以发现异构体 3 的平均键长不是最小的,但三个 Fe—O 键长都比其他两个 FeO_3^+ 团簇的小,因此 Fe—O 键长是对其结合能起主要作用的. 在 Fe_2O_2^+ 团簇中异构体 7,8 和 9 比 FeO_3^+ 和 Fe_3O^+ 团簇的各种异构体的结合能都要大,主要是因为 Fe_2O_2^+ 团簇中包含了 4 个 Fe—O 键长并且有 3—4 个键长都非常接近于 FeO 团簇的键长,而其它两种团簇都只有 3 个 Fe—O 键. 而且在 Fe_2O_2^+ 团簇的异构体中,异构体 4,5 和 6 的结合能随着 Fe—O 平均键长减小而增大,异构体 7,8 和

9 的结合能随着 Fe—O 平均键长的增加而减小. 其中具有最大结合能的异构体 9 的平均键长虽然在 Fe_2O_2^+ 团簇中并不是最小的,不过仔细分析可以发现它的 4 个 Fe—O 键长平均却是最小的,并且都比较接近于 FeO 团簇的键长,因此影响 Fe_2O_2^+ 团簇结合能的主要还是 Fe—O 键. 在 Fe_3O^+ 团簇中具有最大结合能的异构体 12 虽然有一个 Fe—O 键长比较大,但其它两个 Fe—O 键长都非常接近于 FeO 团簇的键长. 因而 Fe—O 键对其结合能有较大的贡献. 总之,结合能与键长并没呈现出明显的关联,但与 Fe—O 键长的关系却是密切的. 可见,在 Fe_nO_m^+ ($n+m=4$) 团簇中 Fe—O 键对结合能起主要作用.

最高占据轨道与最低未占据轨道的能隙(HLEG)^[13]的高低可以反映团簇的化学活性及结构的稳定性^[14–20],在表 2 中异构体 3 的结合能和 HLEG 都是三个 FeO_3^+ 团簇异构体中最大的,所以它的能量和化学稳定性都高. 从表中还可以看出, Fe_2O_2^+ 团簇的异构体 9 的结合能是最大的, HLEG 比较大,对称性也很高,所以,其能量稳定性最高,化学活性较低. 对于 Fe_3O^+ 三个稳定结构,异构体 12 的结合能和 HLEG 都是最大的,可见,它是 Fe_3O^+ 团簇中最稳定的结构. 总的来说, FeO_3^+ , Fe_2O_2^+ 和 Fe_3O^+ 团簇的能量最稳定结构分别是异构体 3,9 和 12. 化学稳定性高的结构分别是 3,6 和 12. 其中 3 和 12 是能量和化学稳定性都高的异构体,实验中容易观察到. 异构体 9 结合能最大,但它的 HLEG 只有 0.553 eV,容易获得电子而变为中性团簇.

表 2 FeO_3^+ , Fe_2O_2^+ 和 Fe_3O^+ 团簇的对称性、结合能、键长、最高占据轨道与最低未占据轨道的能隙

团簇	异构体	对称性	结合能(kcal/mol)		键长/Å					能隙/eV
FeO_3^+	1	C_{2v}	111.479	1.383 ^{a)}	1.385 ^{a)}	2.145 ^{a)}	1.821 ^{b)}	1.824 ^{b)}	2.349 ^{b)}	0.716
	2	$C_{\infty v}$	121.636	1.222 ^{a)}	3.416 ^{a)}	4.637 ^{a)}	1.582 ^{b)}	1.833 ^{b)}	3.055 ^{b)}	0.361
	3	C_s	127.767	1.273 ^{a)}	2.894 ^{a)}	3.660 ^{a)}	1.627 ^{b)}	1.822 ^{b)}	2.159 ^{b)}	1.129
Fe_2O_2^+	4	C_s	118.458	1.313 ^{a)}	2.429 ^{c)}	1.824 ^{b)}	1.942 ^{b)}	3.642 ^{b)}	4.290 ^{b)}	0.516
	5	C_{2v}	128.070	1.429 ^{a)}	2.674 ^{c)}	1.800 ^{b)}	1.804 ^{b)}	2.643 ^{b)}	2.673 ^{b)}	0.545
	6	C_s	133.589	1.462 ^{a)}	2.292 ^{c)}	1.854 ^{b)}	1.861 ^{b)}	2.041 ^{b)}	2.044 ^{b)}	1.037
	7	$C_{\infty v}$	189.882	3.389 ^{a)}	3.504 ^{c)}	1.611 ^{b)}	1.778 ^{b)}	1.726 ^{b)}	5.116 ^{b)}	0.804
	8	C_s	191.563	3.013 ^{a)}	3.377 ^{c)}	1.597 ^{b)}	1.762 ^{b)}	1.727 ^{b)}	4.265 ^{b)}	0.454
	9	D_{2h}	204.344	2.520 ^{a)}	2.583 ^{c)}	1.757 ^{b)}	1.852 ^{b)}	1.758 ^{b)}	1.852 ^{b)}	0.553
Fe_3O^+	10	C_{2v}	159.336	1.843 ^{b)}	1.855 ^{b)}	1.891 ^{b)}	2.476 ^{c)}	2.547 ^{c)}	3.680 ^{c)}	0.349
	11	C_{3v}	167.296	1.885 ^{b)}	1.885 ^{b)}	1.892 ^{b)}	2.290 ^{c)}	2.280 ^{c)}	2.427 ^{c)}	0.716
	12	C_{2v}	168.088	1.747 ^{b)}	1.750 ^{b)}	3.313 ^{b)}	2.472 ^{c)}	2.533 ^{c)}	2.594 ^{c)}	0.786

注:a)表示 O—O 键;b)表示 Fe—O 键;c)表示 Fe—Fe 键;1 cal=4.184 J.

3.3. 磁性

表 3 依次给出了 FeO_3^+ , Fe_2O_2^+ 和 Fe_3O^+ 稳定团簇的每个原子的磁矩、体系总磁矩和自旋态,从中可以看出, Fe_nO_m^+ ($n+m=4$) 团簇的总磁矩呈现多样性,总体上团簇包含铁原子数越多磁矩越大,它们的自旋态从二重态到十重态都有. 就单个原子而言,Fe 原子的磁矩要明显大于 O 原子的磁矩,Fe 原子的磁矩值在 $1.575\text{--}3.870 \mu_B$ 之间,而 O 原子的最大磁矩值只有 $0.943 \mu_B$. 但在不同的团簇中,Fe 原子对总磁矩的贡献是不同的. 受团簇结构的影响,有的互相加强,有的减弱,从而使团簇呈现出不同的总磁矩. 在 FeO_3^+ 团簇的异构体 3 中,三个 O 原子的磁矩都比较大,但是它们之间的磁矩排布各

异,总的效果几乎为 0,而 Fe 原子上的磁矩比较大,因此团簇的总磁矩在 FeO_3^+ 团簇的 3 个异构体中最大. 在 Fe_2O_2^+ 团簇的异构体 5 中,O 原子的磁矩并不很大,但 4 个原子磁矩都是同向排布,相互加强,且 Fe 原子上的磁矩也比较大,因此它成为 Fe_2O_2^+ 团簇的 6 个异构体中的磁矩最大的. 在 Fe_3O^+ 团簇中,异构体 11 的总磁矩最大,它也是这 12 个 Fe_nO_m^+ ($n+m=4$) 稳定结构中总磁矩最大者. 原因是 Fe 原子数比较多,分布在 Fe 原子上的磁矩又比较大,而且 4 个原子的磁矩都是同向排布的. 我们注意到这个磁矩值与相同计算水平下纯 Fe_3^+ 团簇的磁矩 ($8.987\mu_B$) 比较接近,说明虽然 O 原子与三个 Fe 原子的结合比较强(因为它的结合能比较大),但并没有引起磁矩明显变化.

表 3 FeO_3^+ , Fe_2O_2^+ 和 Fe_3O^+ 团簇的磁矩及相应的自旋态 (单位 μ_B)

团簇	异构体	原子磁矩			总磁矩	多重度
FeO_3^+	1	-0.187^{A}	-0.297^{A}	-0.221^{A}	1.839^{B}	2
	2	0.554^{A}	-0.378^{A}	0.943^{A}	-2.392^{B}	2
	3	0.639^{A}	0.363^{A}	-0.943^{A}	-2.998^{B}	4
Fe_2O_2^+	4	0.451^{A}	0.529^{A}	-2.353^{B}	-3.870^{B}	6
	5	0.329^{A}	0.332^{A}	3.249^{B}	3.266^{B}	8
	6	0.088^{A}	0.090^{A}	1.575^{B}	3.265^{B}	6
	7	-0.285^{A}	0.072^{A}	2.690^{B}	-3.415^{B}	2
	8	0.257^{A}	-0.384^{A}	3.389^{B}	-2.555^{B}	2
	9	0.398^{A}	0.398^{A}	2.597^{B}	3.597^{B}	8
Fe_3O^+	10	0.076^{A}	3.254^{B}	-3.260^{B}	3.316^{B}	4
	11	0.107^{A}	3.025^{B}	3.029^{B}	2.993^{B}	10
	12	-0.025^{A}	3.306^{B}	-3.188^{B}	-3.176^{B}	4

注:A)表示 O 原子的磁矩,B)表示 Fe 原子的磁矩.

4. 结 论

通过对 Fe_nO_m^+ ($n+m=4$) 团簇的大量初始结构的优化计算和振动频率分析,发现了 12 个稳定的异构体. 通过对它们的结合能和键长分析,发现结

合能与 Fe—O 键具有密切关系. 计算结果表明这些稳定结构的总磁矩变化范围很大,虽然个别团簇中氧原子的磁矩比较大,但铁原子本身的磁矩和各个原子磁矩排布情况是决定这些稳定结构总磁矩的主要因素. 以上这些性质为我们进一步制备、分析和应用这些团簇提供了必要的基础.

[1] Jones N O, Reddy B V, Rasouli F, Khanna S N 2006 *Phys. Rev. B* **73** 119901

[2] Shiroishi H, Oda T, Hamada I, Fujima N 2003 *Eur. Phys. J. D* **24** 85

[3] Ding X L, Xue W, Ma Y P, Wang Z C, He S G 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 014303

[4] Gutsev G L, Khanna S N, Rao B K, Jena P 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 5812

- [5] Shiroishi H, Oda T, Hamada I, Fujima N 2004 *Mol. Simulat.* **30** 911
- [6] Schröder D, Jackson P, Schwarz H 2000 *Eur. J. Inorg. Chem.* **6** 1171
- [7] Jackson P, Harvey J N, Schröder D, Schwarz H 2001 *Int. J. Mass Spectrom.* **204** 233
- [8] Li M, Liu S R, Armentrout P B 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 144310
- [9] Molek K S, Anfuso - Cleary C, Duncan M A 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 9242
- [10] Ryzhkov M V, Ivanovskii A L, Delley B T 2005 *Chem. Phys. Lett.* **404** 400
- [11] Sun M Y, Yang C L, Wang M S, Gong Y B, Zhu Y T, Liu W 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 4557
- [12] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [13] Chen Y H, Zhang C R, Ma J 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 175 (in Chinese) [陈玉红、张材荣、马 军 2005 物理学报 **54** 175]
- [14] Ge G X, Luo Y H 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 4854 (in Chinese) [葛桂贤、罗有华 2008 物理学报 **57** 4854]
- [15] Yang C L, An Y P, Sun M Y, Wang M S, Wang D H, Ma X G, Gong Y B 2009 *Chem. Phys. Lett.* **474** 312
- [16] Yang C L, Wang M S, Sun M Y, Wang D H, Ma X G, Gong Y B 2008 *Chem. Phys. Lett.* **457** 50
- [17] Yao J G, Wang X W, Wang Y X, Jing Q, Luo Y H 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 4170 (in Chinese) [姚建刚、王献伟、王渊旭、井 群、罗有华 2008 物理学报 **57** 4170]
- [18] Zhao W J, Lei X L, Yan Y L, Yang Z, Luo Y H 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 5214 (in Chinese) [赵文杰、雷雪玲、闫玉丽、杨 致、罗有华 2007 物理学报 **56** 5214]
- [19] Qi K T, Yang C L, Li B, Zhang Y, Sheng Y 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 6958 (in Chinese) [齐凯天、杨传路、李 兵、张岩、盛 勇 2009 物理学报 **58** 6958]
- [20] Liu X, Zhao G F, Guo L J, Wang X W, Zhang J, Jing Q, Luo Y H 2007 *Chin. Phys.* **16** 3368

Geometry, electronic properties and magnetism of Fe_nO_m^+ ($n+m=4$) clusters*

Xu Ben-Fu Yang Chuan-Lu[†] Tong Xiao-Fei Wang Mei-Shan Ma Xiao-Guang Wang De-Hua

(School of physics, Ludong University, Yantai 264011, China)

(Received 7 December 2009; revised manuscript received 27 January 2010)

Abstract

The initial geometries of Fe_nO_m^+ ($n+m=4$) clusters are built by using the “binomial” scheme. And 12 stable isomers are obtained by optimization and frequency analysis based on the density-functional theory GGA (PW91) and the all-electron numerical basis set. The binding energies, the energy gaps between the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital, and the magnetic moments of all the stable isomers are determined and analyzed. It is found that Fe—O bonds are important for stabilizing the Fe_nO_m^+ clusters, and that the total magnetic moments of the isomers are mainly dependent on the magnetic moment of iron atoms and the arrangement of the magnetic moments of the atoms.

Keywords: Fe_nO_m^+ clusters, Fe—O bond, binding energy, magnetism

PACC: 3640B, 3640C, 7115M

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674114 and 10974078).

[†] Corresponding author. E-mail: yangchuanlu@263.net