

利用密度泛函理论研究 B_nNi ($n \leq 5$) 小团簇的结构和磁性

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

1) 河南大学物理与电子学院, 开封 475004)

2) 华东理工大学理学院, 上海 200237)

(2006 年 7 月 27 日收到, 2007 年 1 月 12 日收到修改稿)

基于第一性原理, 用密度泛函理论中的广义梯度近似方法, 获得了 B_nNi ($n \leq 5$) 小团簇在不同自旋多重度下的几何构型, 确定了最低能量结构, 并计算了相应的频率、平均结合能和磁性. 结果表明: B_nNi ($n \leq 5$) 小团簇最低能量结构的自旋多重度分别为 2, 1, 2, 1, 2. Ni 掺入 B 团簇后增大了其结合能, Ni 原子磁矩和团簇总磁矩随团簇尺寸增大而呈现振荡趋势.

关键词: B_nNi 小团簇, 自旋多重度, 磁性

PACC: 3640, 6146, 3520

1. 引 言

由于对原子团簇的极大兴趣及其在不同领域的实际应用, 渴望了解原子团簇至今未知的一些行为和更好地理解其物理和化学性质, 阐明由单个原子形成凝聚物质的机理并澄清其动力学过程等原因, 促使人们更深入地研究原子团簇. 无论理论还是实验, 要确定团簇的最低能量结构都具有极大的挑战性, 特别是对尺寸稍大的团簇, 其异构体随尺寸增大急剧增加.

B 是最轻的三价主族元素, 有着 $2s^2 2p^1$ 的价电子层结构, 易于形成 sp^2 杂化. 近些年来人们对于掺杂 B 团簇有着较多的研究^[1, 2]. 陈玉红等^[1] 利用密度泛函理论研究了 $Mg_m B_n$ ($m = 1, 2; n = 1-4$) 团簇的结构与性质, 阎世英^[2] 采用密度泛函理论计算了 BH_2 的分子结构和势能函数. 越来越多的研究表明, 掺杂 B 团簇有着许多新奇的特性, 而 Ni 又是一种很重要的过渡金属, 因此研究 Ni 和 B 构成的掺杂团簇是一件很有意义的工作, 这对进一步了解 $Ni-B$ 二元混合团簇的性质及指导合成新的特殊功能材料都有一定的意义.

另外, 由于自旋多重度不同, 同一构型优化出的

结构和能量一般也不同. 从文献 [3—6] 可知, 计算时考虑自旋多重度是十分必要的. 本文在充分考虑自旋多重度的基础上, 利用密度泛函理论对 $B_n Ni$ ($n \leq 5$) 小团簇的几何结构、电子性质和磁性进行了探讨.

2. 计算方法

为了寻找 $B_n Ni$ ($n \leq 5$) 小团簇的最低能量结构, 我们采用如下方法: 首先对于确定尺寸的团簇, 为保证结果的可靠性, 尽可能多地设计各种构型, 分别在不同的自旋多重度下进行结构优化和能量频率的计算. 偶数电子在 1, 3, 5, 7 多重度下优化, 奇数电子在 2, 4, 6, 8 多重度下优化. 在设计构形时, 为尽可能全面地找出体系的异构体, 先对原子团簇的几何构型作对称性限制, 比如对于三个原子, 分别以直线、等腰三角形和等边三角形为初始构型进行优化, 然后又不作任何对称性限制进行无偏的优化, 即以任意三角形为初始构形. 其间, 初始构形中原子间距是在参考纯 B 块体原子间距的基础上给定的. 而且在每一个初始构形的基础上, 对掺杂团簇 Ni 原子位于不同位置进行优化. 这样原先的一个初始构形就变为若干个, 虽然计算工作量迅速增大, 但保证了

† E-mail: wqlshr@henu.edu.cn

结果的可靠性. 然后在不同的自旋多重度下选出能量最低且频率为正的结构作为该团簇的最低能量结构.

本文采用的理论方法是基于密度泛函理论下的广义梯度近似(GGA). 全部构型优化和电子性质计算均采用了4.0版的DMol3软件包^[7]. 在GGA方案中, 选择Becke^[8]的交换梯度修正Perdew-Wang^[9]的关联梯度修正, 并采用带极化的双数值原子基组DNP进行全电子计算. 几何优化以最大梯度、最大位移和能量是否收敛为判据, 最大梯度和最大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. 所有计算均为自旋非限制.

为了确保所选方法与基组的合理性, 首先计算二聚体 B_2 和 BNi 并与已有结果相比较. 计算得到 B_2 的最低能量结构是五重态, 其键长为0.1532 nm, 频率为 1288.0 cm^{-1} 及平均结合能为1.81 eV, 均与已有实验^[10]得到的键长(0.1590 nm)、频率(1051.3 cm^{-1})及平均结合能(1.54 eV)接近, 与理论计算^[11, 12]得到的键长(0.1550 nm)和平均结合能(1.42 eV)及键长(0.1620 nm)和频率(1004.5 cm^{-1})相符. 对于两个原子 BNi 最低能量结构是自旋多重度为2的 $BNi(2)$, 其键长为0.1693 nm, 频率为 816.2 cm^{-1} 及平均结合能为2.92 eV, 与Deshpande等^[13]报道的结果(键长为0.146 nm, 平均结合能为2.46 eV)和Wu^[14]报道的结果(键长为0.1676 nm, 频率为 793 cm^{-1})符合很好, 这说明我们所选方法和基组对于 BNi 是合理的, 同时相信该方法也适用于稍大尺寸的 B_nNi ($n \leq 5$)团簇.

3. 结果及讨论

3.1. B_nNi ($n \leq 5$)小团簇的几何结构

利用上述计算方法, 得到了 B_nNi ($n \leq 5$)小团簇的异构体并确定了最低能量结构. B_nNi ($n \leq 5$)小团簇的平衡构型如图1所示(括号内的数字代表自旋多重度), 有关性质参数如表1所列.

对于 B_2Ni 团簇, 优化结果表明每个自旋多重度下均为等腰三角形, 具有 C_{2v} 对称性. 最低能量结构是自旋多重度为1的 $B_2Ni(1)$, 如图1所示, 振动频率为正值. $Ni-B$ 键长随自旋多重度的增大而增大, $B_2Ni(1)$ 的 $Ni-B$ 键长为0.1818 nm. $B_2Ni(3)$ 和 $B_2Ni(5)$ 是能量分别比 $B_2Ni(1)$ 高0.715和1.272 eV

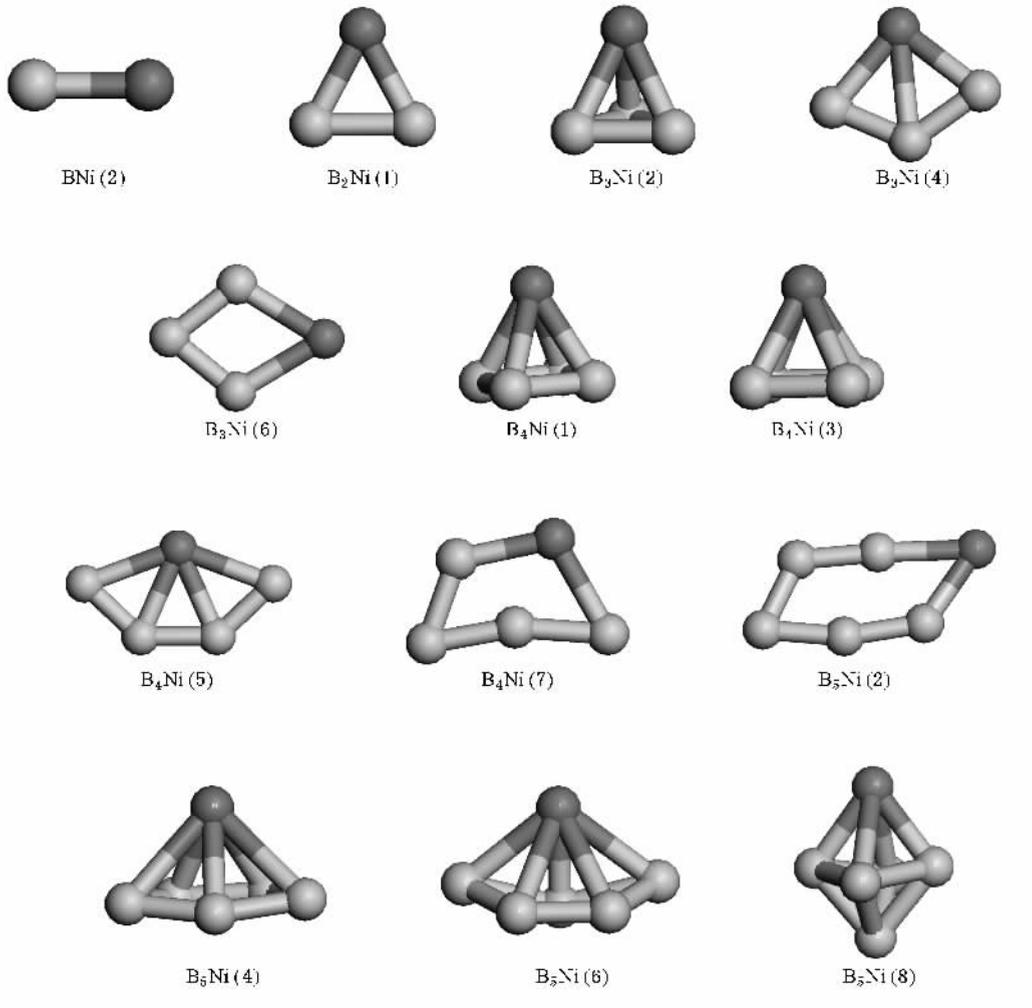
的亚稳态, 表明考虑自旋多重度对于确定团簇的最低能量结构是非常重要的.

对于 B_3Ni 团簇, 分别尝试了直线、平面Y型、菱形、三角锥、环形等多种结构, 优化得到每个自旋多重度下最低能量结构, 如图1所示, 相应频率均为正值. B_3Ni 团簇的最低能量结构是自旋多重度为2的三角锥 $B_3Ni(2)$, $Ni-B$ 最近邻键长为0.1920 nm. 扇形 $B_3Ni(4)$ 和菱形 $B_3Ni(6)$ 能量比 $B_3Ni(2)$ 分别高0.822和2.560 eV, 是两个亚稳态.

对于 B_4Ni 团簇, 同样设计了直线、平面和立体等多种构型, 优化得到自旋多重度分别为1, 3, 5, 7的最低能量结构(图1). B_4Ni 团簇的最低能量结构是四边锥 $B_4Ni(1)$, $Ni-B$ 最近邻键长为0.2031 nm. 四边锥 $B_4Ni(3)$, 扇形 $B_4Ni(5)$ 和畸变梯形 $B_4Ni(7)$ 是三个亚稳态, 能量分别比 $B_4Ni(1)$ 高0.427, 1.533和2.968 eV. 计算频率得到, $B_4Ni(1)$ 和 $B_4Ni(3)$ 频率为正, 表明 $B_4Ni(1)$ 和 $B_4Ni(3)$ 是该自旋多重度下的稳定态. $B_4Ni(5)$ 和 $B_4Ni(7)$ 在 -220.7 和 -123.8 cm^{-1} 处分别有一个虚频, 说明能量是该势能面上的一个鞍点, $B_4Ni(5)$ 和 $B_4Ni(7)$ 是该自旋多重度下的非稳定态.

对于 B_5Ni 团簇, 仍然设计了多种构型, 优化得到自旋多重度分别为2, 4, 6, 8的最低能量结构(图1). B_5Ni 团簇最低能量结构是具有 C_s 对称性的平面畸变矩形 $B_5Ni(2)$, 而有着 C_{2v} 对称性的立体结构 $B_5Ni(8)$ 能量最高($\Delta E = 4.456 \text{ eV}$). 该团簇趋于平面而非立体结构, 可能由于 B_6 的基态结构是六元环所致^[15]. $B_5Ni(2)$ 团簇中 $Ni-B$ 的最近邻键长为0.1816 nm. 频率计算表明, 除了自旋多重度为4的结构即 $B_5Ni(4)$ 有一虚频 -218.3 cm^{-1} , 其余自旋多重度下结构的频率均为正值, 说明 $B_5Ni(4)$ 是一过渡态.

由以上分析得知, 同一团簇自旋多重度不同, 相应的最低能量和结构均不相同, 说明对于小团簇而言, 寻找其最低能量结构时考虑自旋多重度十分必要. 对于 B_nNi ($n \leq 5$)小团簇, n 为奇数时最低能量结构是二重态, n 为偶数时最低能量结构是一重态, 而且自旋多重度越高, 相应能量越高. 由计算结果可知, 在同一结构中掺杂团簇 Ni 原子的位置不同, 其能量、频率等性质也大不相同. 由图1可知, $n > 2$ 开始出现立体结构, 而文献[16]中 B_n ($n = 2-14$)团簇 $n > 6$ 时才出现立体结构, 掺杂后提前出现三维

图 1 $B_n Ni (n \leq 5)$ 小团簇的平衡构型

结构与 Ni 原子 d 轨道电子的参与有关. 为了更好地说明这一点, 下面从马利肯布居分析 (Mulliken population analysis) 来考察. 我们知道自由 Ni 原子的价电子组态为 $3d^8 4s^2$, 由表 2 可看出, Ni 原子的电子占据数以 3d 轨道为主, 并且 3d 和 4p 轨道均得到电子, 4s 轨道失去电子. 3d 和 4p 轨道得到的电子总和小于 4s 轨道失去的电子, 表明 Ni 原子的 4s 轨道电子不但转移到自身的 3d 和 4p 轨道, 而且部分转移到 B 原子上. 从而发生 Ni 原子自身的 s-pd 轨道杂化和 Ni-B 之间轨道杂化. 后者由于 B 原子的电负性大于 Ni 原子的电负性所致. 为了更好地说明轨道杂化, 图 2 给出了相应最稳定结构的最高分子占据轨道等密度面. 由图 2 可知, $n=1$ 时出现 Ni 原子 s 轨道与 B 原子 p 轨道的 s-p 轨道杂化, $n=2$ 时 Ni 原子开始出现 d 轨道特征, $n=3, 4, 5$ 时呈现 Ni 原子 d 轨道与 B 原子 p 轨道的 d-p 轨道杂化, 因此导致 $n=3$ 时出现三维结构.

3.2. $B_n Ni (n \leq 5)$ 小团簇的稳定性

为了讨论 $B_n Ni (n \leq 5)$ 小团簇的稳定性, 我们计算了相应的平均结合能 E_{av} , 其定义式如下:

$$E_{av} = \frac{[E(Ni) + nE(B) - E(B_n Ni)]}{n+1}, \quad (1)$$

式中 $E(Ni)$, $E(B)$ 分别表示自由 Ni 原子及自由 B 原子的能量, $E(B_n Ni)$ 则代表 $B_n Ni$ 团簇的能量. 平均结合能反映团簇的相对稳定性, 其值越大说明团簇越稳定, 反之则不稳定. 由计算可知, $BNi(2)$, $B_2Ni(1)$, $B_3Ni(2)$, $B_4Ni(1)$ 和 $B_5Ni(2)$ 团簇在相同尺寸下, 较其他多重度的平均结合能大, 说明这些团簇较稳定. $BNi(2)$ 的平均结合能为 2.92 eV, 与文献 [13] 相符. 为了与纯 B 团簇比较, 图 3 给出了 $B_n Ni$ 和 B_{n+1} 的平均结合能随总原子数的变化趋势 (B_{n+1} 团簇是在相同方法和基组下计算的). 由图 3 可以

表 1 B_nNi ($n \leq 5$) 小团簇的性质参数

团簇	多重度	构型及对称群	能量/a. u.	Ni—B 最近邻键长/nm	频率/cm ⁻¹	相对能量/eV
BNi	2	直线 $C_{\infty v}$	-1533.2863055	0.1693	816.2	0.000
	4	直线 $C_{\infty v}$	-1533.2310146	0.1841	664.7	1.504
	6	直线 $C_{\infty v}$	-1533.1452233	0.1895	645.3	3.837
B ₂ Ni	1	等腰三角 C_{2v}	-1558.0954279	0.1818	573.7 581.0 919.6	0.000
	3	等腰三角 C_{2v}	-1558.0691372	0.1837	415.2 542.0 911.5	0.715
	5	等腰三角 C_{2v}	-1558.0486518	0.1928	443.3 447.1 1066.4	1.272
B ₃ Ni	2	三角锥 C_{3v}	-1582.9389841	0.1920	327.4 334.5 467.6 749.6 761.1 1025.8	0.000
	4	扇形 C_{2v}	-1582.9087738	0.1895	221.6 345.7 456.8 551.5 986.3 1271.5	0.822
	6	菱形 C_{2v}	-1582.8448781	0.1980	271.2 279.9 412.7 564.5 564.5 966.5	2.560
B ₄ Ni	1	四边锥 C_{4v}	-1607.7556708	0.2031	137.7 179.7 225.5 323.0 425.0 965.3 989.4 1031.4 1057.8	0.000
	3	四边锥 C_{4v}	-1607.7401907	0.2040	186.5 188.1 373.2 412.6 450.6 773.1 778.1 839.1 962.5	0.427
	5	扇形 C_{2v}	-1607.6993046	0.1975	-220.7 199.6 336.2 347.4 415.1 435.2 872.8 1076.8 1397.6	1.533
B ₅ Ni	2	畸变矩形 C_s	-1632.6327095	0.1816	126.9 325.6 327.2 349.4 435.6 496.8 634.5 813.0 851.2 1026.0 1224.9 1268.3	0.000
	4	畸变五边锥 C_s	-1632.5665414	0.2015	-218.3 162.8 182.3 319.0 396.2 459.4 540.0 690.3 871.6 933.0 1103.1 1173.5	1.800
	6	畸变五边锥 C_s	-1632.5251104	0.1893	120.2 168.4 278.8 337.5 364.4 512.3 568.5 610.0 620.3 917.0 1042.6 1227.0	2.927
B ₅ Ni	8	畸变四边双锥 C_{2v}	-1632.4688678	0.1904	82.4 291.7 309.7 410.8 510.2 545.7 559.5 669.7 712.2 750.1 885.9 938.6	4.456

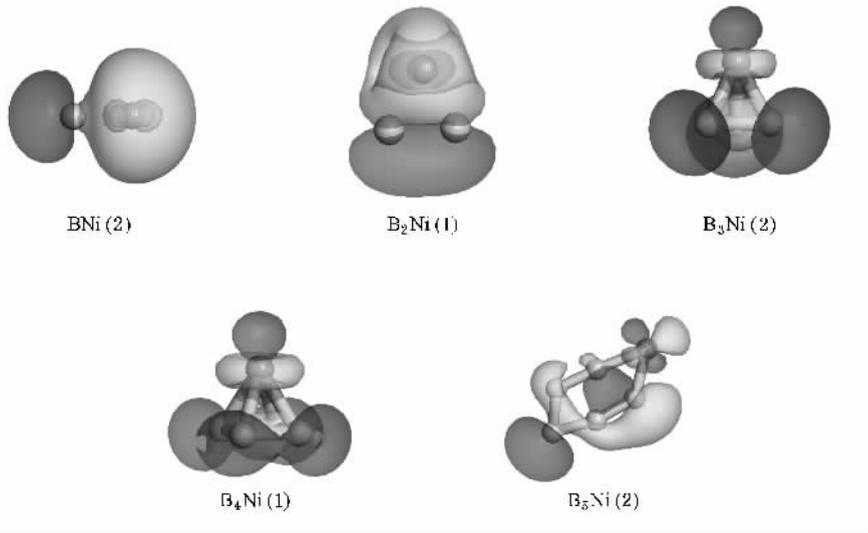


图2 B_nNi ($n \leq 5$) 小团簇最稳定结构的最高占据分子轨道的等密度面

看出,平均结合能随总原子数的增加而单调增大, nNi 掺入 B 团簇后增大了其结合能.

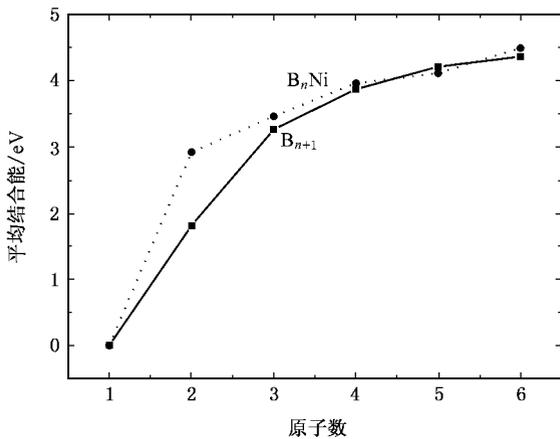


图3 B_nNi 团簇和 B_{n+1} 团簇的平均结合能

3.3. B_nNi ($n \leq 5$) 小团簇最低能量结构的磁性

考虑自旋多重度,即考虑自旋极化,也就是在能

量计算中对不同自旋(自旋向上和自旋向下)使用不同的轨道,这说明考虑了电子与电子之间的旋轨耦合,而团簇的磁性质与团簇中电子的自旋极化密切相关.在考虑自旋多重度的前提下,我们用同样的方法系统研究了 B_nNi ($n \leq 5$) 小团簇最低能量结构的磁性. B_nNi ($n \leq 5$) 小团簇最低能量结构的总磁矩、平均磁矩和团簇中 Ni 原子的磁矩以及不同轨道下 Ni 原子的电子占据数和磁矩,结果如表 2 所列.

由表 2 可知, $BNi(2)$ 的总磁矩为 $1 \mu_B$,与文献 [13] 一致.总之, nNi 原子掺杂后随着团簇尺寸的增加,总磁矩呈现振荡趋势,平均磁矩也呈振荡趋势(平均磁矩定义为团簇总磁矩除以原子总数),这与纯 Ni_n ($n = 5-740$) 团簇的磁矩变化趋势相一致 [17]. $BNi(2)$ 中 Ni 原子磁矩主要由 4s 轨道提供, $B_3Ni(2)$ 和 $B_5Ni(2)$ 中 Ni 原子磁矩主要由 3d 轨道提供.

为了更好地说明 B_nNi ($n \leq 5$) 小团簇的磁性,图 4 给出了最稳定结构的自旋密度分布,其意义是自旋向上的电荷密度减去自旋向下的电荷密度.很明

表 2 B_nNi ($n \leq 5$) 小团簇最低能量结构的总磁矩、平均磁矩、团簇中 Ni 原子的磁矩和不同轨道下 Ni 原子的电子占据数和磁矩(括号内为磁矩,单位为 μ_B)

团簇	总磁矩/ μ_B	平均磁矩/ μ_B	Ni 原子磁矩/ μ_B	3d	4s	4p
$BNi(2)$	1.00	0.50	0.545	9.02(-0.021)	0.86(0.566)	0.07(0.003)
$B_2Ni(1)$	0.00	0.00	0.000	8.78(0.000)	0.91(0.000)	0.18(0.000)
$B_3Ni(2)$	1.00	0.25	0.352	8.88(0.376)	0.66(-0.008)	0.22(-0.002)
$B_4Ni(1)$	0.10	0.02	-0.003	9.02(0.000)	0.59(0.000)	0.17(0.000)
$B_5Ni(2)$	1.00	0.17	0.163	8.97(0.130)	0.75(0.034)	0.13(0.007)

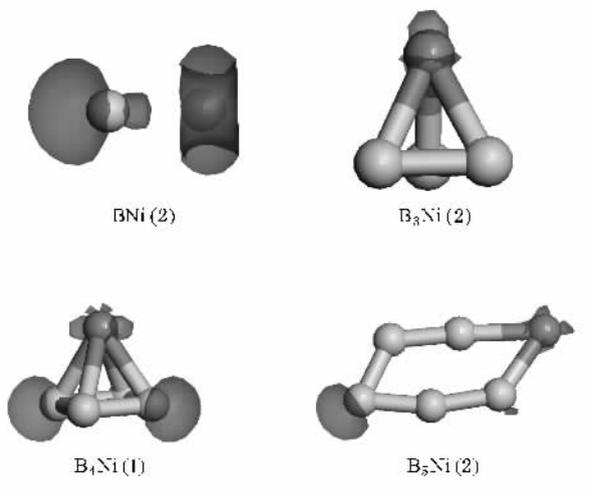


图 4 B_nNi ($n \leq 5$) 小团簇最稳定结构的自旋密度分布

显,在 $BNi(2)$ 团簇中,未配对电子由 B 和 Ni 共同提供,但在 $B_3Ni(2)$ 团簇中,未配对电子由 Ni 单独提供。 $B_4Ni(1)$ 中未配对电子主要由两个 B 原子提供,

而 $B_5Ni(2)$ 中未配对电子由一个 B 原子和一个 Ni 原子共同提供。 $B_2Ni(1)$ 的磁矩为零,无自旋密度显示。

4. 结 论

本文用密度泛函理论中的 GGA, 计算了 B_nNi ($n \leq 5$) 小团簇的结构与磁性。结果表明:考虑了自旋多重度后, $BNi(2)$, $B_2Ni(1)$, $B_3Ni(2)$, $B_4Ni(1)$ 和 $B_5Ni(2)$ 团簇最稳定;掺入 Ni 原子后提前出现三维结构并且平均结合能增大,提高了团簇的稳定性; B_nNi ($n \leq 5$) 小团簇的磁矩随尺寸的增大呈现振荡趋势。

对于本文计算结果,我们设想可以通过以下实验来验证:在真空靶室中放入 Ni 靶和 B 靶,在一定温度下经过激光蒸发得到 Ni 和 B 的蒸汽,同时在真空室中通入 Ar 气,加上一定强度的磁场,用适当的方法来观察团簇质谱和内禀磁矩,从而确定所形成团簇的尺寸和相应的自旋多重度。

- [1] Chen Y H, Zhang C R, Ma J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 171 (in Chinese) [陈玉红、张才荣、马 军 2006 物理学报 **55** 171]
- [2] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese) [阎世英 2006 物理学报 **55** 3408]
- [3] Chang Z W, Wang Q L, Luo Y H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4553 (in Chinese) [常志文、王清林、罗有华 2006 物理学报 **55** 4553]
- [4] Yan S Y, Zhu Z H 2006 *Chin. Phys.* **15** 1517
- [5] Yan S Y, Zhu Z H 2004 *Chin. Phys.* **13** 2053
- [6] Xie A D, Yan S Y, Zhu Z H, Fu Y B 2005 *Chin. Phys.* **14** 1808
- [7] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [8] Becke A D 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 1053
- [9] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **54** 13244
- [10] Lide D R 1998 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (79th ed)

(New York : CRC Press) pp51 , 80

- [11] Niu J, Rao B K, Jena P 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 132
- [12] Yang C L, Zhu Z H, Wang R, Liu X Y 2001 *J. Mol. Struct. : Theochem.* **548** 47
- [13] Deshpande M, Kanhere D G, Pandey R 2005 *Phys. Rev. A* **71** 063202
- [14] Wu Z J 2005 *J. Mol. Struct. : Theochem.* **728** 167
- [15] Ma J, Li Z H, Fan K N, Zhou M F 2003 *Chem. Phys. Lett.* **372** 708
- [16] Boustani I 1997 *Phys. Rev. B* **55** 16426
- [17] Apsel S E, Emmert J W, Deng J, Bloomfield L A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1441



Structures and magnetism of small B_nNi ($n \leq 5$) clusters

Lei Xue-Ling¹⁾ Wang Qing-Lin^{1)†} Yan Yu-Li¹⁾ Zhao Wen-Jie¹⁾ Yang Zhi¹⁾ Luo You-Hua^{1,2)}

¹⁾ School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China)

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

(Received 27 July 2006 ; revised manuscript received 12 January 2007)

Abstract

We report the results of calculations which were performed to investigate the equilibrium structures and electronic and magnetic properties of small B_nNi ($n \leq 5$) clusters within the framework of density functional theory. We obtained the structures of B_nNi ($n \leq 5$) clusters at different spin multiplicities and determined the lowest-energy structures of B_nNi ($n \leq 5$) clusters. The results show that the spin multiplicities of the lowest-energy clusters are 2, 1, 2, 1 and 2, respectively. We also studied the magnetic properties of the lowest-energy clusters systematically and found that both the magnetic moment of Ni atom and the total magnetic moment of clusters oscillate with increasing size.

Keywords : B_nNi clusters, spin multiplicity, magnetism

PACC : 3640, 6146, 3520