

稳态 Cu-Zr 二十面体团簇电子结构的密度泛函研究

蒋元祺 彭平

Electronic structures of stable Cu-centered Cu-Zr icosahedral clusters studied by density functional theory

Jiang Yuan-Qi Peng Ping

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 132101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180296

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180296>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I13>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[稳态 Cu-Zr 二十面体团簇电子结构的密度泛函研究](#)

Electronic structures of stable Cu-centered Cu-Zr icosahedral clusters studied by density functional theory  
物理学报.2018, 67(13): 132101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.132101>

[高温金属熔体黏度突变探索](#)

Abnormal viscosity changes in high-temperature metallic melts

物理学报.2018, 67(10): 106402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172721>

[非晶物质中的临界现象](#)

Critical phenomena in amorphous materials

物理学报.2017, 66(17): 176401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176401>

[金属玻璃的键态特征与塑性起源](#)

Bonding nature and the origin of ductility of metallic glasses

物理学报.2017, 66(17): 176402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176402>

[常温下氙气以及氢氙混合气体形成的团簇的特性研究](#)

Characterizations of clusters generated by pure xenon and hydrogen xenon gas mixture at room temperature

物理学报.2015, 64(4): 042101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.042101>

# 稳态 Cu-Zr 二十面体团簇电子结构的 密度泛函研究\*

蒋元祺<sup>1)†</sup> 彭平<sup>2)</sup>

1)(南昌师范学院物理系, 南昌 330032)

2)(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

(2018年2月6日收到; 2018年4月19日收到修改稿)

采用第一原理对以 Cu 为心的低能稳态  $\text{Cu}_n\text{Zr}_{13-n}$  ( $n = 6, 7, 8, 9$ ) 二十面体团簇的电子结构进行计算, 结果表明: 同一化学组分下, 以 Cu 为心的 Cu-Zr 二十面体团簇中出现的同类原子聚集现象可以增强团簇的稳定性, 降低费米能级 ( $E_F$ ) 上的电子数  $N(E_F)$ , 这为低能稳态团簇拥有较小的  $N(E_F)$  提供了深层次的理论解释. 进一步的差分电子密度与 Mulliken 布居分析得知, Cu-Zr 二十面体中共价键与离子键共存, 成键态与反键态共存, 且团簇在形成时壳层 Zr 与中心 Cu 原子是电子的提供者, 壳层 Cu 是电子的获得者. 该电荷转移方向是金属玻璃中以 Cu 为心的 Cu-Zr 二十面体团簇普遍遵循的规律, 不随团簇的化学序参数及化学组分的变化而变化. 计算的红外振动谱为实验上准确表征不同二十面体原子团提供了一种新的思路.

**关键词:** 密度泛函, Cu-Zr 二十面体, 电子结构, Mulliken

**PACS:** 21.60.Gx, 64.70.pe, 71.15.Mb, 73.20.At

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180296

## 1 引言

自从 20 世纪 60 年代偶然发现了 Au-Si 非晶合金之后<sup>[1]</sup>, 作为一种新型的合金材料, 金属玻璃以其优异的物理、化学和力学性能以及潜在应用价值, 引起了研究人员的广泛关注<sup>[2-9]</sup>. 当前, 针对金属玻璃微观结构的大量计算机模拟<sup>[10-12]</sup>表明: 在 Cu-Zr 非晶合金中存在各种类型的二十面体短程序 (ISRO)<sup>[13,14]</sup> 与二十面体中程序 (IMRO)<sup>[15,16]</sup>, 这些二十面体原子团在 Cu-Zr 非晶中起着至关重要的作用, 并获得实验证实<sup>[7,9]</sup>. 如 2013 年, 基于对扫描电子衍射图中角关联函数的分析, Liu 等<sup>[17]</sup>发现相比其他原子团, 具有五重对称性的二十面体团簇在  $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$  金属玻璃中通过网状或枝状联结, 其数量与分布明显占据优势. 此后, 研究人员

进一步从电子结构的角度来解释实验中发现的一些新现象. 例如希腊学者 Lekka 和 Evangelakis<sup>[18]</sup>指出在 Cu-Zr 合金中加入微量的 Al 可以明显提高其玻璃形成能力 (GFA), 是因为在  $\text{Cu}_7\text{Zr}_6$  的二十面体原子团中引入了更强的共价键<sup>[18]</sup>与能量更低的电子态<sup>[18]</sup>; Bokas 等<sup>[19]</sup>在研究 Cu-Zr 二十面体的电子结构与块体材料的力学性能的关系时发现,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$  二十面体团簇的中心 Cu 与壳层 Cu 之间的键长在冷却过程中逐渐变短是因为低温下的电子态更加靠近深能级, 这为理解 Cu-Zr 的 GFA 与成键特性提供了一种可能途径; Sha 等<sup>[20]</sup>通过考察各组分下所有以 Cu 为芯的  $\text{Cu}_n\text{Zr}_{13-n}$  ( $n = 5-9$ ) 二十面体原子团后, 发现各组分下能量较低的原子团有倾向于同类元素原子相互聚集、异类元素原子相互排斥的现象<sup>[20]</sup>(这与我们的部分研究成果<sup>[21]</sup>相符). 2015 年, Sha 和 Pei<sup>[22]</sup>再次重申了其之前

\* 江西省青年科学基金 (批准号: 20171BAB216001)、江西省教育厅科技项目 (批准号: GJJ161242)、南昌师范学院博士启动基金 (批准号: NSBSJJ2015034) 和国家自然科学基金 (批准号: 51071065) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [yuanqi325@163.com](mailto:yuanqi325@163.com)

报道的结论<sup>[20]</sup>, 并认为各化学组分下能量最低的 Cu-Zr 二十面体原子团  $E_F$  上的态密度 (DOS) 决定了相应化学组分下 Cu-Zr 非晶的 GFA. 同年, 上海大学的 Wang 等<sup>[23]</sup> 也将分子动力学 (MD) 与密度泛函理论 (DFT) 方法相结合, 通过分析  $\text{Cu}_n\text{Zr}_{13-n}$  ( $3 \leq n \leq 10$ ) 各组分下能量最低的二十面体原子团的形成能与二阶差分能等参数之后, 指出  $\text{Cu}_6\text{Zr}_7$  与  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$  中能量较低的二十面体团簇是  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  与  $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$  拥有较强 GFA 的根源所在.

由此可见, 快凝过程中二十面体原子团的电子结构与 Cu-Zr 非晶的 GFA 密切相关<sup>[2,3]</sup>, 这就使得对 Cu-Zr 金属玻璃中二十面体团簇电子结构的研究既有着重要的理论意义, 又有着强烈的现实需求. 然而遗憾的是, 到目前为止, 尽管有大量工作从不同角度对 Cu-Zr 非晶中的二十面体进行了研究, 但是因 Cu-Zr 非晶合金的复杂性, 一些深层次的基本信息, 尤其是电子结构方面的信息仍非常匮乏<sup>[3]</sup>. 基于上述原因, 本文的研究思路如下: 首先以非晶玻璃形成能力最强的  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  与  $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ <sup>[23]</sup> 为背景, 以图 1(a) 中  $\text{Cu}_n\text{Zr}_{13-n}$  ( $n = 6-9$ )<sup>[23]</sup> 二十面体团簇各组分下能量最低的原子团为研究对象, 采用 DFT 方法, 重点计算分析图 1(b) 中团簇的电子结构, 为深入理解 Cu-Zr 非晶的形成机理与玻璃形成能力提供电子结构层面的科学信息.

## 2 计算方法

第一性原理计算采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的 DMol<sup>3</sup> 软件包<sup>[24]</sup> 来完成. 在对以 Cu 为心  $\text{Cu}_n\text{Zr}_{13-n}$  ( $n = 6-9$ ) 二十面体团簇进行几何优化和总能计算时, 有效核势采用相对论修正的 DFT-Semicore Pseudopotentials 赝势, 原子波函数采用带一个 p 轨道极化函数的双数值基组 (d-polarization functions)<sup>[25]</sup>, 电子交换关联势选取广义梯度近似 (general gradient approximate (GGA)) 下的 Perdew-Burke-Emzerhof<sup>[26]</sup> 交换关联泛函. 计算过程中收敛判据的设置具体为: 能量偏差小于  $1.0 \times 10^{-5}$  Ha、应力改变小于  $0.002$  Ha/Å、位移偏差小于  $0.005$  Å、平面波自洽场的迭代误差为  $1.0 \times 10^{-6}$  Ha, 热展宽 (Smearing 因子) 为  $0.001$  Ha. 团簇能量和电子结构的计算均是在对所有 Cu-Zr 二十面体团簇进行充分的结构弛豫之后进行, 未采用任何对称性限制.

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 团簇模型特点

MD 模拟<sup>[3]</sup> 与实验<sup>[3,7]</sup> 表明, 以 Cu 为心的二十面体是 Cu-Zr 非晶合金中的主要特征团簇之一. 因此本文针对以 Cu 为心的  $\text{Cu}_n\text{Zr}_{13-n}$  ( $n = 6-9$ ) 二十面体, 首先考虑因 Cu 与 Zr 彼此相对位置的变化而产生的所有可能构型, 并利用 Dmol<sup>3</sup> 进行充分的结构弛豫, 依据平均每原子结合能 ( $E_b$ ) (附录表 B1) 按由低到高的次序在图 1(a) 中进行了排列, 之后选择图 1(a) 绿色方框中各化学组分下能量最低的团簇 ( $\text{Cu}_6\text{Zr}_7$ -A,  $-3.694$  eV;  $\text{Cu}_7\text{Zr}_6$ -A,  $-3.474$  eV;  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$ -A,  $-3.265$  eV;  $\text{Cu}_9\text{Zr}_4$ -A,  $-3.066$  eV) 作为本文的重点研究对象, 并在图 1(b) 进一步给出了其标注有原子序号的几何结构示意图. 从图 1 与表 B1 可知, 同一化学组分下, 以 Cu 为心的低能稳态 Cu-Zr 二十面体团簇壳层原子倾向于同种元素互相聚集作为第一近邻来排列 (即 Cu 与 Cu 倾向于成键, Zr 与 Zr 倾向于成键)<sup>[22,23]</sup>, 相对该组分下的其他高能亚稳二十面体团簇, 表 B1 显示同类元素聚集的团簇  $E_b$  明显较低. 当进一步考虑了对称性, 再对图 1(b) 各团簇原子的局域环境进行分析时可知, 在  $\text{Cu}_6\text{Zr}_7$ -A 中, 除中心外, 壳层 Cu 原子所处的位置是完全等价的, 而壳层 Zr 原子则有三种不同的等价位置, 分别是 Zr11, Zr4(Zr3, Zr7, Zr9, Zr12) 与 Zr8 (注: 括弧中的 Zr3, Zr7, Zr9 及 Zr12 原子的局域环境与括弧前的 Zr4 是完全相同的, 本文接下来对等价原子的表示均采用此方法); 类似地,  $\text{Cu}_7\text{Zr}_6$ -A 中不同等价位的 Cu 原子共有三种, 分别是 Cu8, Cu1, Cu5(Cu10, Cu13, Cu2, Cu6), Zr 原子有两种, 分别是 Zr11 与 Zr4(Zr3, Zr7, Zr9, Zr12);  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$ -A 中不同等价位的 Cu 共有六处, 分别是 Cu1, Cu8, Cu4, Cu5(Cu10), Cu3(Cu11), Cu13, Zr 有三处, 分别是 Zr2(Zr9), Zr6(Zr12), Zr7;  $\text{Cu}_9\text{Zr}_4$ -A 中 Cu 的不同等价位有四处, 分别是 Cu1, Cu9(Cu11), Cu10(Cu12) 与 Cu4(Cu8, Cu7, Cu13), Zr 的不同等价位有两处, 分别为 Zr2(Zr3) 与 Zr5(Zr6). 因为篇幅有限, 在说明了图 1(b) 中四种团簇的局域原子环境后, 文中将主要以  $\text{Cu}_6\text{Zr}_7$ -A 为例, 从分波态密度 (PDOS)、差分电子密度、Mulliken 键重叠布居以及原子荷布居等方面来深入分析图 1(b) 四种稳态 Cu-Zr 二十面体团簇的电子结构.

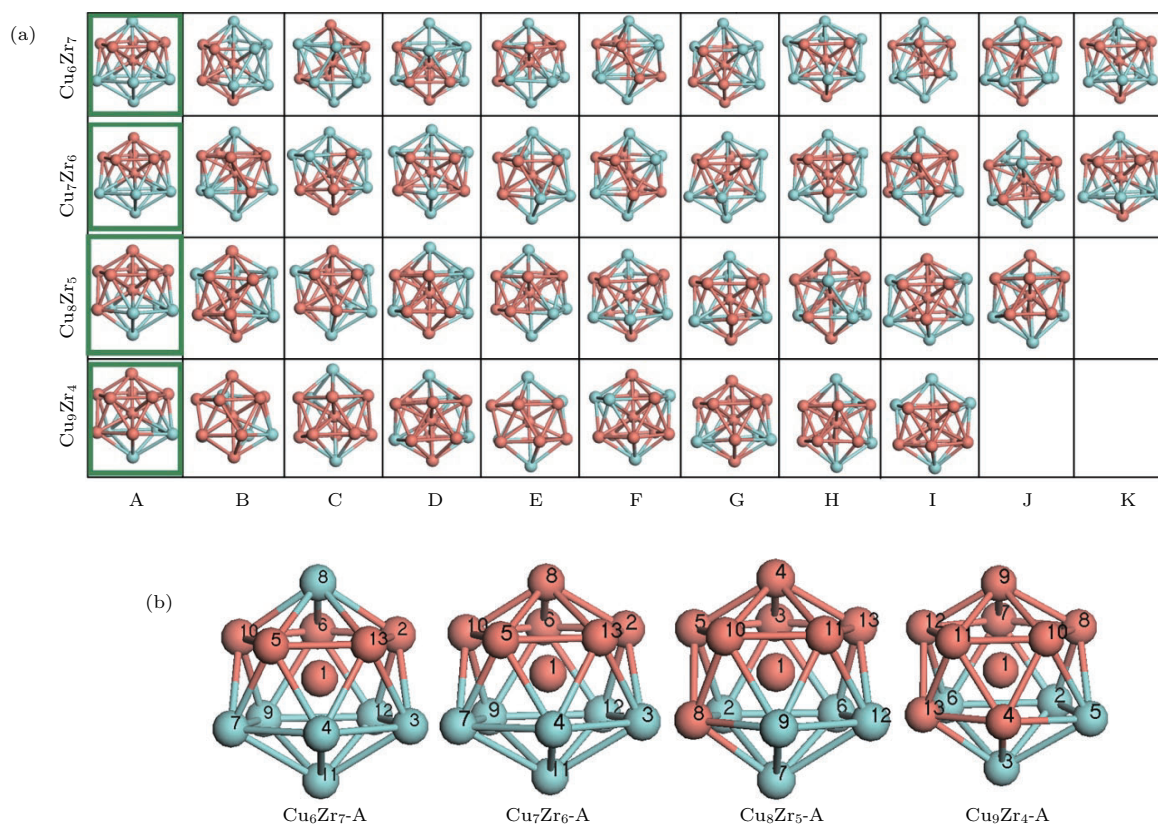


图1 (a) 以Cu为心的 $Cu_nZr_{13-n}$  ( $n = 6-9$ ) 二十面体团簇构型示意图; (b) 图(a)中绿色方框内四种低能稳态团簇的结构放大图; 图中红色代表Cu原子; 湖蓝色代表Zr原子, 原子编号是为了区分各构型中不同原子的局域环境而标注的, 为清晰起见省略了中心与壳层原子间的连线

Fig. 1. (a) Schematic diagram of  $Cu_nZr_{13-n}$  ( $n = 6-9$ ) icosahedral clusters centered by Cu atom; the green block diagram denotes the icosahedral configuration with minimum binding energy for a given chemical composition, and the stable Cu-Zr icosahedral configurations are further illustrated in (b) diagram, the red balls and blue balls represent copper atoms and zirconium atoms, respectively. Bonding between the central atom and shell atoms is omitted for clarity. For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.

### 3.2 不同局域原子的分波态密度

研究人员<sup>[20,23]</sup>根据近自由电子模型<sup>[27]</sup>指出各组分下倾向于同类原子聚集的团簇具有较高的稳定性与较少的费米面电子数 $N(E_F)$ , 费米面上态密度曲线的形状以及电子数的多少与GFA密切相关<sup>[28]</sup>. 因此, 本节以图1(b)中的 $Cu_6Zr_7-A$ 为例, 在图2中给出了其局域原子的PDOS图, 目的是进一步深入考察Cu-Zr二十面体团簇中第一近邻原子间电子的相互作用.

首先从图2可知,  $Cu_6Zr_7-A$ 的中心Cu与壳层Cu的PDOS曲线分布明显不同. 中心Cu1原子在能量为 $-6.00$  eV处的态密度主要是以s电子为主构成的微小波峰, 而壳层位置的Cu5与Cu10在该处的态密度主要是由s与p电子共同形成的微小波峰, 两者贡献相当. 说明在 $-6.00$  eV处中心Cu与

壳层Cu之间的共价相互作用主要由s与sp电子构成, 而壳层Cu原子之间的共价相互作用则主要来源于s-p. 当能级上升至 $-5.00$ — $-1$  eV之间时, 中心Cu的d电子对该区间的态密度贡献最大, 其主要成键峰位于 $-4.00$  eV处, 而处于壳层位置的Cu5与Cu10尽管在该区间也是以d电子为主, 但其成键峰主要位于 $-3.00$  eV处, 比中心Cu的d电子大约高出1 eV, 这说明壳层Cu原子的d电子活性相对较高. 与此同时, 在 $-5.00$ — $-1$  eV的能量区间内, 壳层Cu5与Cu10原子的PDOS存在非常宽的重叠区域, 主要峰位分布的能量区间高度一致, 表明在它们之间存在非常强烈的共价相互作用(与图3的差分电子密度截面图Slice-1表征的结果完全一致, 因为Slice-1中的Cu原子之间均有大量的电荷聚集). 当进一步考察费米能级 $E_F$ 左侧 $-1.00$ — $0$  eV的能量区间内各类Cu原子的PDOS

分布时发现, 中心Cu原子是由d电子形成的一个波峰, 而处于壳层位的Cu原子在该区间则主要是以p电子为主. 可见, 在该能量区间内, 中心Cu与壳层Cu之间主要是以d-p相互作用为主, 而壳层Cu间则以p-p相互作用为主. 紧接着, 当考察费米能级上PDOS的分布时发现, 不论是中心Cu还是壳层Cu都是以少量的p电子为主, d电子与s电子在费米面上的贡献相对较弱, 这说明在 $E_F$ 上, 中心Cu与壳层Cu、壳层Cu与壳层Cu之间均存在由p电子形成的非常微弱的金属键.

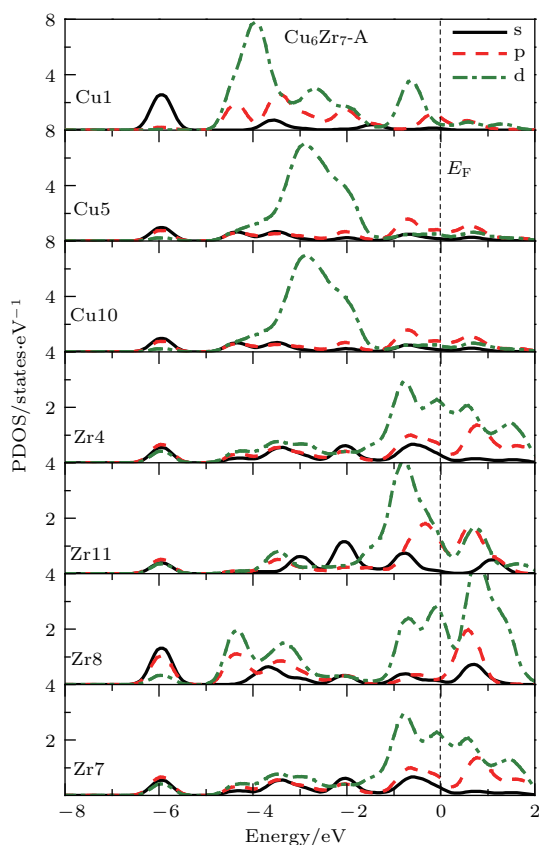


图2 以Cu为心的 $\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$ 二十面体不同局域原子的PDOS图

Fig. 2. The partial density of electronic states (PDOS) of Cu-centered  $\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$  cluster (for interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

其次, 对 $\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$ 中的Zr而言, 从图1(b)可知, 因Zr原子所处局域环境的不同, 导致图2中Zr4(Zr7), Zr8以及Zr11的PDOS曲线的分布既有相同之处, 也有不同之处. 相同之处在于Zr原子的PDOS曲线都分布在 $-7$ — $2.00$  eV之间, 且在该能量区间内各近邻Zr原子的PDOS有非常宽的重叠区域, 说明壳层近邻Zr原子间不但存在共价相互作用(例如其在 $-6$  eV处, 主要是由s-p电子构成,

在 $-5$ — $2.5$  eV的区间内, 其主要由d电子构成, 而在 $-2$  eV处, 其共价键则主要是s电子构成), 而且在 $E_F$ 及附近( $-2$ — $2.00$  eV)还存在由4d电子形成的很强的金属键. 此外, Zr与其近邻的壳层Cu原子(例如Zr8与Cu5)在形成共价键( $-6$ — $2$  eV)的同时, 在 $E_F$ 附近也形成了微弱的金属键(由Zr-d与Cu-p构成), 且所有壳层Zr原子与中心Cu原子之间也都存在不同程度的共价相互作用; 不同之处在于, 在 $-5.00$ — $2.00$  eV的能量区间内, Zr4(Zr7)与Zr8都是以d电子为主, 而Zr11只在 $-3.5$  eV处有d电子与p电子共同形成的一个微弱的成键峰, 只不过Zr11的d电子在 $-0.9$  eV处的成键峰要明显高于Zr4(Zr7)与Zr8的d电子在相应位置的贡献. 当进一步考察 $E_F$ 附近( $-2$ — $2$  eV) Zr原子PDOS的分布时发现, Zr4(Zr7)、Zr8与Zr11尽管也都是以d, p电子为主, 但Zr8与Zr4(Zr7)的d轨道电子在 $E_F$ 上恰好呈现出一个显著的波峰, 而Zr11的d电子与p电子在 $E_F$ 上则无一例外地呈现一个赝能隙(波谷). 对于这一巨大差异可以从 $\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$ 团簇壳层原子的局域排布中找到答案: 因为在Zr8的最近邻壳层内全是Cu原子, 且Zr4(Zr7)周围的Cu原子也较多. 与之相反, 在Zr11周围除中心Cu外, 全是Zr原子. 显然, 当同一种原子彼此之间为第一近邻时, 各原子对 $E_F$ 上态密度的贡献将明显小于异类原子成键的情况, 也正因为如此, 附录表B1中倾向于同种元素原子聚集的各低能稳态团簇费米面上的电子数 $N(E_F)$ 也才小于同一化学组分下的其他亚稳构型<sup>[20]</sup>. 类似地, 附录A显示其余三种团簇的PDOS曲线也都存在上述规律. 图2与附录A、附录表B1中所呈现的现象说明, 在Cu-Zr二十面体的形成过程中, 同种元素的原子之间存在不同程度、不同类型的电子相互作用的确降低了团簇的结合能与费米能级上的电子数(具体结合能数据与费米能级上的电子数见附录表B1), 增强了团簇的稳定性.

### 3.3 不同局域原子的差分电子密度

体系与单个自由原子之间的差分电子密度图通常被用来表征不同原子之间的成键情况<sup>[29]</sup>. 因此本节将以 $\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$ 为例, 从差分电子密度的角度来研究原子之间的相互作用, 这样做的动机是一方面可以帮助我们更好地理解Cu-Zr二十面体团簇内部原子的电子作用机理, 另一方面可以从定性

的角度来判断团簇内部电荷的转移方向与电子的聚集程度及所成键的强弱, 为后文的Mulliken布居分析打下基础. 图3的计算方法如下:

$$\Delta\rho = \rho(\text{Cu}_6\text{Zr}_7) - 6\rho(\text{Cu}) - 7\rho(\text{Zr}), \quad (1)$$

其中 $\rho(\text{Cu}_6\text{Zr}_7)$ 代表 $\text{Cu}_6\text{Zr}_7$ 团簇的总电子密度,  $\rho(\text{Cu})$ 与 $\rho(\text{Zr})$ 分别代表单个自由Cu与Zr原子的电子密度. 在图3的slice-1中, 五个壳层Cu原子的外侧均是虚线构成的绿色区域(说明此处电子密度减小), 而在第一近邻Cu原子之间均呈现明显的红色曲线, 是富电子区, 说明在自由Cu原子形成二十面体的过程中有电荷的大量转移, 且该区域形成了较强的共价键, 与图2分析的结果一致. 类似地, 在slice-2中, 五个壳层Zr原子的差分电子密度

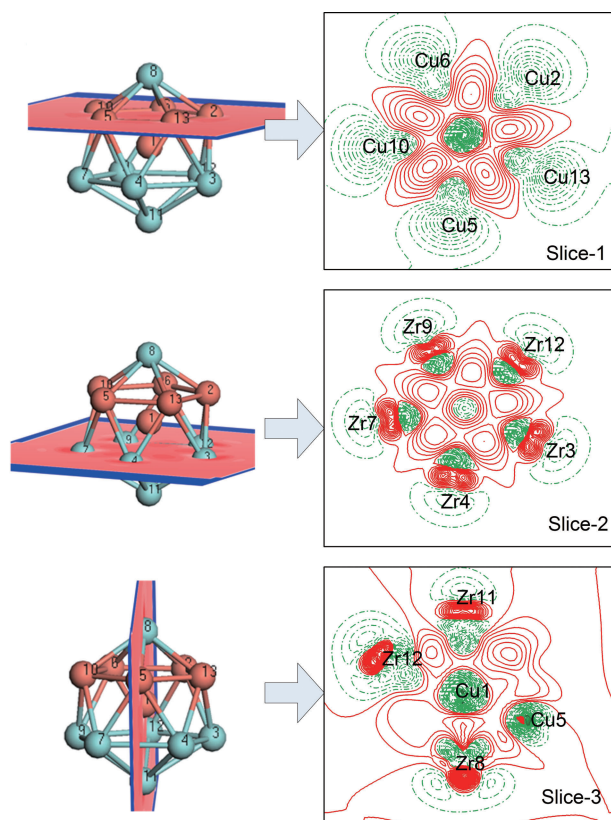


图3 贯穿 $\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$ 二十面体团簇壳层Cu原子(slice-1)、壳层Zr原子(slice-2)以及中心Cu原子(slice-3)的差分电子密度截面图(其中红色的实线表示该处电子密度增大, 而绿色的虚线表示该处电子密度减小)

Fig. 3. The contour plots of difference electron densities on sections across the central Cu atoms (slice-3), shell Zr atoms (slice-2) and shell Cu atoms (slice-1) of  $\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$  cluster. Red solid line and green dash dot line represents obtain and loses charge region, respectively (for interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

截面图所反映出的壳层Zr之间的共价键(红色曲线区域)强度要比Cu原子之间更强(表1中的 $Q_{\text{Zr(s)}-\text{Zr(s)}}$ 明显大于 $Q_{\text{Cu(s)}-\text{Cu(s)}}$ 证实了这一点), 具有方向性. 此外Zr原子外侧区域也和Cu原子一样呈现电荷减少的情形(绿色区域), 这在一定程度上说明自由原子在形成团簇的过程中电子倾向于在团簇结构内侧分布, 以提高团簇的稳定性, 增强Cu-Zr的玻璃形成能力.

由于slice-1与slice-2均是仅含壳层Cu原子或者Zr原子所做的截面, 因此还没有反映出中心Cu与壳层Cu, Zr以及壳层Cu与Zr之间的相互作用情况. 为此, slice-3中则给出了同时包含中心与壳层原子的更普遍情形. 从图3的slice-3可知, 中心Cu1原子周围的电子密度显著减弱, 呈现明显的绿色. 这是因为在形成以Cu为心的Cu-Zr二十面体的过程中, 中心Cu原子自始至终都是电子的“捐献者”, 同时壳层Zr原子也呈现出类似特点(后文的表2中Mulliken数据证实了这一点). 图3初步说明, 在Cu-Zr二十面体团簇中, 壳层Cu与Cu、Zr与Zr之间存在较强的共价键可能也是同类原子聚集的原子团稳定性较高, 能量(见表B1)较低的原因之一.

### 3.4 不同局域原子的Mulliken布居分析

附录表B2给出了图1(b)中以Cu为心的四种稳态Cu-Zr二十面体团簇中不同局域原子间的平均键长, 从表中可知, 中心Cu与壳层Cu以及壳层Cu原子之间的平均键长较短, 这在一定程度上表明Cu原子之间结合得更加紧密. 然而, 为了深入分析团簇中不同局域原子之间的电子相互作用, 只有键长信息显然还远远不够, 为此本节进一步利用Mulliken布居分析<sup>[30-32]</sup>来研究各局域原子之间的电子相互作用(如共价键与离子键). Mulliken布居分析<sup>[30-32]</sup>在物理与化学领域中有广泛的应用, 利用Mulliken布居分析有助于对原子之间的成键强弱进行定量的研究, 可以具体考察Cu-Zr二十面体团簇中第一近邻原子之间的成键类型(离子键、共价键)及键的强弱. 关于团簇中某“*i*”原子的Mulliken原子荷 $Q(i)$ 以及*i*原子与*j*原子之间的Mulliken键重叠布居 $Q_{i-j}$ 的定义<sup>[33,34]</sup>如下:

$$Q(i) = \sum_k w_k \sum_{\mu}^i \sum_{\nu}^i P_{w\mu\nu}(k) S_{w\nu\mu}(k), \quad (2)$$

$$Q_{i-j} = \sum_k w_k \sum_{\mu}^i \sum_{\nu}^j 2P_{w\mu\nu}(k)S_{w\mu\nu}(k). \quad (3)$$

其中  $P_{w\mu\nu}(k)$  与  $S_{w\mu\nu}(k)$  分别表示密度矩阵与重叠矩阵,  $w_k$  是 Brillouin 区  $k$  点的权重. 通常  $Q_{i-j}$  越大, 说明原子间的共价相互作用就越强(其中正值与负值分别代表成键态与反键态)<sup>[35]</sup>.  $Q_{i-j}$  越接近 0, 说明原子之间的共价相互作用就越弱, 当  $Q_{i-j} = 0$  时, 就不再有共价相互作用<sup>[36]</sup>;  $Q_{(i)}$  的大小和正负可表示该“ $i$ ”原子的离子键特性<sup>[35,36]</sup>.

从表 1 得知,  $\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Zr}_6\text{-A}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5\text{-A}$  以及  $\text{Cu}_9\text{Zr}_4\text{-A}$  的  $Q_{\text{Cu(s)}-\text{Cu(s)}}$  分别为 0.340, 0.380, 0.370 与 0.370,  $Q_{\text{Cu(s)}-\text{Zr(s)}}$  分别为 0.330, 0.310, 0.310 与 0.320,  $Q_{\text{Zr(s)}-\text{Zr(s)}}$  分别为 0.530, 0.480, 0.510 与 0.530. 显然各低能稳态二十面体团簇的壳层 Cu-Cu、壳层 Cu-Zr 以及壳层 Zr-Zr 之间的共价相互作用较强, 且  $Q_{\text{Zr(s)}-\text{Zr(s)}}$  明显大于  $Q_{\text{Cu(s)}-\text{Cu(s)}}$  与  $Q_{\text{Cu(s)}-\text{Zr(s)}}$ , 这一点与前文的分析结论是一致的. 至于  $Q_{\text{Cu(c)}-\text{Cu(s)}}$  与  $Q_{\text{Cu(c)}-\text{Zr(s)}}$  呈现负值, 说明中心 Cu 与壳层 Cu 或 Zr 原子之间存在反键态.

表 1 以 Cu 为中心的 Cu-Zr 二十面体团簇不同原子间的 Mulliken 键重叠布居 (“c” 与 “s” 分别代表中心与壳层原子, 括弧中的数据代表几何键的数目)

Table 1. The Mulliken bond overlap population  $Q_{i-j}$  between  $i$  and  $j$  atoms in Cu-centered CuZr icosahedral clusters (the subscript c and s denotes the core and shell atomic, respectively. And the digital in parentheses denotes the number of bonds).

$Q_{i-j}$	$\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$	$\text{Cu}_7\text{Zr}_6\text{-A}$	$\text{Cu}_8\text{Zr}_5\text{-A}$	$\text{Cu}_9\text{Zr}_4\text{-A}$
$Q_{\text{Cu(s)}-\text{Cu(s)}}$	0.340(5)	0.380(10)	0.370(12)	0.370(15)
$Q_{\text{Cu(s)}-\text{Zr(s)}}$	0.330(15)	0.310(10)	0.310(11)	0.320(10)
$Q_{\text{Zr(s)}-\text{Zr(s)}}$	0.530(10)	0.480(10)	0.510(7)	0.530(5)
$Q_{\text{Cu(c)}-\text{Cu(s)}}$	-0.220(5)	-0.260(6)	-0.270(7)	-0.290(8)
$Q_{\text{Cu(c)}-\text{Zr(s)}}$	-0.550(7)	-0.580(6)	-0.570(5)	-0.580(4)

对于 Mulliken 原子荷, 从表 2 得知,  $\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Zr}_6\text{-A}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5\text{-A}$  以及  $\text{Cu}_9\text{Zr}_4\text{-A}$  的  $Q_{\text{Cu(c)}}$  与  $Q_{\text{Zr(s)}}$  均为正数, 而  $Q_{\text{Cu(s)}}$  则一致表现为负数, 这就充分说明在 Cu-Zr 二十面体团簇形成过程中电荷始终从中心 Cu 与壳层 Zr 转移向壳层 Cu 原子. 即中心 Cu 与壳层 Zr 原子始终“捐献”电子, 是阳离子. 而壳层 Cu 原子则始终“接受”电子, 是阴离子. Cu-Zr 二十面体壳层原子间的这一电荷转移方向可通过 Cu 的电负性 (1.90) 大于 Zr (1.33) 来得到完美解释<sup>[37]</sup>. 至于中心 Cu 原子的电子转移应该与二十面体的几何特点有关. 该电荷转移规律与前文的差分电子密度 (图 3) 分析所得结论完全一致, 充分说明 Cu-Zr 二十面体团簇中离子键相互作用与共价键相互作用是共同存在的. 需要指出, 尽管文中只给出了  $\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Zr}_6\text{-A}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5\text{-A}$  以及  $\text{Cu}_9\text{Zr}_4\text{-A}$  四种团簇的 Mulliken 原子荷布居数据, 但实际上我们已经对所有以 Cu 为心的二十面体团簇进行了统计分析<sup>[21]</sup>, 上述电子转移方向对 Cu-Zr 金属玻璃中以 Cu 为心的二十面体团簇 (图 1) 都是适用的, 是一个普适性规律. 此外, 作为量化分析, 我们还

想知道在具体成键的过程中究竟是哪一类型轨道角动量 ( $l$ ) 的电子起主要作用, 于是在表 3 进一步给出了  $\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$  中不同原子在主量子数  $n = 3, 4, 5$  时, 其轨道量子数  $l = 0, 1, 2$  的原子外围电子的具体分布, 并以此为基础, 对电子的转移情况进行更深层次的分析 (为节省版面, 文中只列出  $\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$  的分轨道 Mulliken 分析数据,  $\text{Cu}_7\text{Zr}_6\text{-A}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5\text{-A}$  以及  $\text{Cu}_9\text{Zr}_4\text{-A}$  的详细数据读者可参阅附录 B). 在深入分析前, 需要先了解金属 Cu 与金属 Zr 壳层电子排布的一般规律, Cu 为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ ; Zr 为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$ . 由于金属原子的内层电子一般情况下并不参与成键 (实际上表 3 中的数据已证实了这一点, 如 Cu1 的 3s 与 3p 轨道分别有 2.001 与 6.020 个电子, 与自由 Cu 原子 s 与 p 轨道电子数目完全一致), 因此本文对 Cu 原子只考虑 3s, 3p, 3d, 4s 以及 4p 轨道的价电子, 而对 Zr 原子也只考虑 4s, 4p, 4d, 5s 与 5p 轨道的电子. 从表 3 可知, 不论是中心 Cu 还是壳层 Cu, 各自的 3s 与 3p 电子均未参与成键. 因为与自由 Cu 原子的电子排布相比, 表 3 中 Cu 原子的 3s 与 3p 轨道上的

电子数几乎未发生变化. 然而当进一步考察Cu原子的3d, 4s以及4p轨道上的电子时则发现变化较大, 并且中心与壳层Cu原子在得失电子方面是完全迥异的.

表2 以Cu为中心的Cu-Zr二十面体原子的平均Mulliken原子荷 $Q_{(i)}$ 布居(“c”与“s”分别代表中心与壳层原子、负值代表该原子获得的电荷数, 正值代表该原子失去的电荷数)

Table 2. The average Mulliken's charges  $Q_{(i)}$  of  $i$  atom in Cu-centered Cu-Zr icosahedral clusters (the subscript c and s denotes the core and shell atomic, respectively. Negative value denotes that this atom obtains charges, whereas positive value denotes this atom loses charges).

$Q_{(i)}$	Cu <sub>6</sub> Zr <sub>7</sub> -A	Cu <sub>7</sub> Zr <sub>6</sub> -A	Cu <sub>8</sub> Zr <sub>5</sub> -A	Cu <sub>9</sub> Zr <sub>4</sub> -A
$Q_{Cu(c)}$	1.400	1.520	1.540	1.630
$Q_{Cu(s)}$	-0.570	-0.495	-0.460	-0.420
$Q_{Zr(s)}$	0.200	0.240	0.340	0.440

首先, 对中心Cu(1)而言, 其3d, 4s以及4p轨道上的电子数分别为9.607, 0.924与-0.949, 与自由Cu原子的核外电子排布( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ )相比, 上述三种亚轨道分别失去了0.393, 0.076与0.949个电子, 同时考虑2s与2p轨道的细微变化, 合计失去1.397个电子. 这说明在形成二十面体的过程中不但中心Cu的3d与4s轨

道给壳层Cu原子提供了电子, 而且其4p轨道也参与了成键(多了轨道或空穴相当于少了电子). 此外在Cu<sub>7</sub>Zr<sub>6</sub>-A(表B3), Cu<sub>8</sub>Zr<sub>5</sub>-A(表B4)以及Cu<sub>9</sub>Zr<sub>4</sub>-A(表B5)中也存在类似的现象, 差别仅在于这三种团簇的中心Cu原子的失电子数更多. 其次, 对Cu<sub>6</sub>Zr<sub>7</sub>-A的壳层Cu而言, 与自由Cu原子的价电子 $3d^{10} 4s^1 4p^0$ 不同, 壳层Cu(2)原子的3d, 4s以及4p轨道上的电子数分别为9.715, 1.358与0.501个, 即Cu(2)有0.285个3d电子跃迁至自身的4s轨道, 而其4s与4p轨道上多出的其余电子主要是中心Cu原子与壳层Zr的共同贡献. 经过对壳层Cu(2)原子各个轨道得失电子数进行统计后发现, 该原子共接受了0.575个电子, 呈现出“阴离子”特性. 同理, 经对Cu<sub>7</sub>Zr<sub>6</sub>-A(表B3)、Cu<sub>8</sub>Zr<sub>5</sub>-A(表B4)以及Cu<sub>9</sub>Zr<sub>4</sub>-A(表B5)团簇的壳层Cu原子进行分析后发现, 都有与Cu<sub>6</sub>Zr<sub>7</sub>-A类似的规律; 再次, 对Cu<sub>6</sub>Zr<sub>7</sub>-A的壳层Zr原子而言, 虽有三种不同的等价位置, 但从表2与表3中可知各Zr的Mulliken原子荷的布居是相近的, 因此也仅以Zr(3)原子为例来进行说明. 从表3中可知壳层Zr(3)原子的4s与4p轨道的电子数与自由Zr原子相比几乎未发生变化, 说明Zr的4s与4p电子在二十面体形成过程中未参与成键. 然而, 当进一步考察表3中Zr(3)的4d, 5s以及5p轨道上的电子数时, 发现其分别为2.592, 1.171与0.037. 显然Zr(3)的

表3 Cu<sub>6</sub>Zr<sub>7</sub>-A中各原子在轨道角动量 $l = 0, 1, 2$ 上的Mulliken原子荷布居

Table 3. The Mulliken atomic charge  $Q_{(i)}$  of 3s, 3p, 3d 4s and 4p of Cu and 4s, 4p, 4d, 5s and 5p of Zr atoms in C<sub>6</sub>Zr<sub>7</sub>-A cluster.

	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p	$Q_{(i)}$
Cu(1)	2.001	6.020	9.607	0.924	-0.949	—	—	—	1.397
Cu(2)	2.002	5.998	9.715	1.358	0.501	—	—	—	-0.575
Cu(5)	2.002	5.998	9.716	1.359	0.497	—	—	—	-0.573
Cu(6)	2.002	5.998	9.715	1.357	0.498	—	—	—	-0.571
Cu(10)	2.002	5.998	9.713	1.358	0.496	—	—	—	-0.568
Cu(13)	2.002	5.998	9.713	1.356	0.494	—	—	—	-0.564
Zr(3)	—	—	—	2.003	5.996	2.592	1.171	0.037	0.202
Zr(4)	—	—	—	2.003	5.995	2.587	1.174	0.039	0.203
Zr(7)	—	—	—	2.003	5.995	2.591	1.170	0.041	0.200
Zr(8)	—	—	—	2.003	5.957	2.692	1.016	0.082	0.249
Zr(9)	—	—	—	2.003	5.996	2.593	1.170	0.038	0.200
Zr(11)	—	—	—	2.002	6.027	2.805	1.047	-0.085	0.205
Zr(12)	—	—	—	2.003	5.996	2.593	1.171	0.043	0.194



4d 轨道得到了 0.592 个电子, 5s 轨道失去了 0.829 个电子, 5p 轨道则得到 0.037 个电子. 总体而言, Zr(3) 原子共失去了 0.202 个电子, 这与 Cu<sub>6</sub>Zr<sub>7</sub>-A(表 3) 中平均每一个 Zr 原子提供 0.20 个电子是完全一致的. 前文已经指出, 二十面体壳层的 Zr 原子是电子的“捐赠者”(因 Cu 的电负性大于 Zr). 那么细心的读者此时可能会问: Zr3 原子 4d 轨道的多余电子来源于哪里呢? 回顾原子轨道能级排布的经验规律<sup>[21]</sup>可知, Zr 原子中 5s 轨道的能级实际要比 4d 轨道的能级低, 即电子在先填满 5s 轨道后, 才会填充能级更高的 4d 轨道, 这也就解释了自由 Zr 原子的 5s 轨道是满电子占据, 而 4d 轨道却只有两个电子. 当然现在也就更加清楚, 壳层 Zr 原子 4d 轨道与 5p 轨道上多出的电子就是来源于其 5s 轨道电子的跃迁. 即 Zr3 原子在和近邻原子构成二十面体的过程中, 其自身的 5s 轨道共提供了 0.829 个电子, 其中有 0.592 个电子跃迁至 4d 轨道, 0.037 个电子跃迁至 5p 轨道, 另外剩余的 0.20 个电子则转移至与其最近邻的 Cu 原子. 上述规律同样存在于

图 1(b) 其余三种稳态团簇中.

### 3.5 CuZr 二十面体团簇红外振动谱

实验上在甄别不同团簇时多采用红外光谱方法<sup>[38]</sup>, 因此本节同样以图 1(b) 中的四种稳态团簇为例, 在图 4 中给出了它们各自的红外振动光谱, 目的是为实验上鉴别这四种稳态 Cu-Zr 二十面体提供一个理论依据. 下面分别考察图 4 中团簇红外振动谱的异同. 首先, 从图 4(a) 中可知, Cu<sub>6</sub>Zr<sub>7</sub>-A 的红外振动谱有四个明显的谱峰, 分别位于 76.1 cm<sup>-1</sup> (以 Cu-Zr 原子组成的五次对称平面的弯曲振动为主要模式), 106.52 cm<sup>-1</sup> (以过 Zr11, Zr8 以及中心 Cu 原子的对称伸缩振动为主要模式), 146.75 cm<sup>-1</sup> (主要是由过中心 Cu 原子, 且同时过 Zr12, Zr3, Cu5 以及 Cu10 的面外弯曲振动) 与 212.82 cm<sup>-1</sup> (主要是以中心 Cu 原子为中心的呼吸振动) 处, 其中位于 212.82 cm<sup>-1</sup> 处的呼吸振动模式的谱峰是最强的, 达到 1.702 km/mol, 而位于

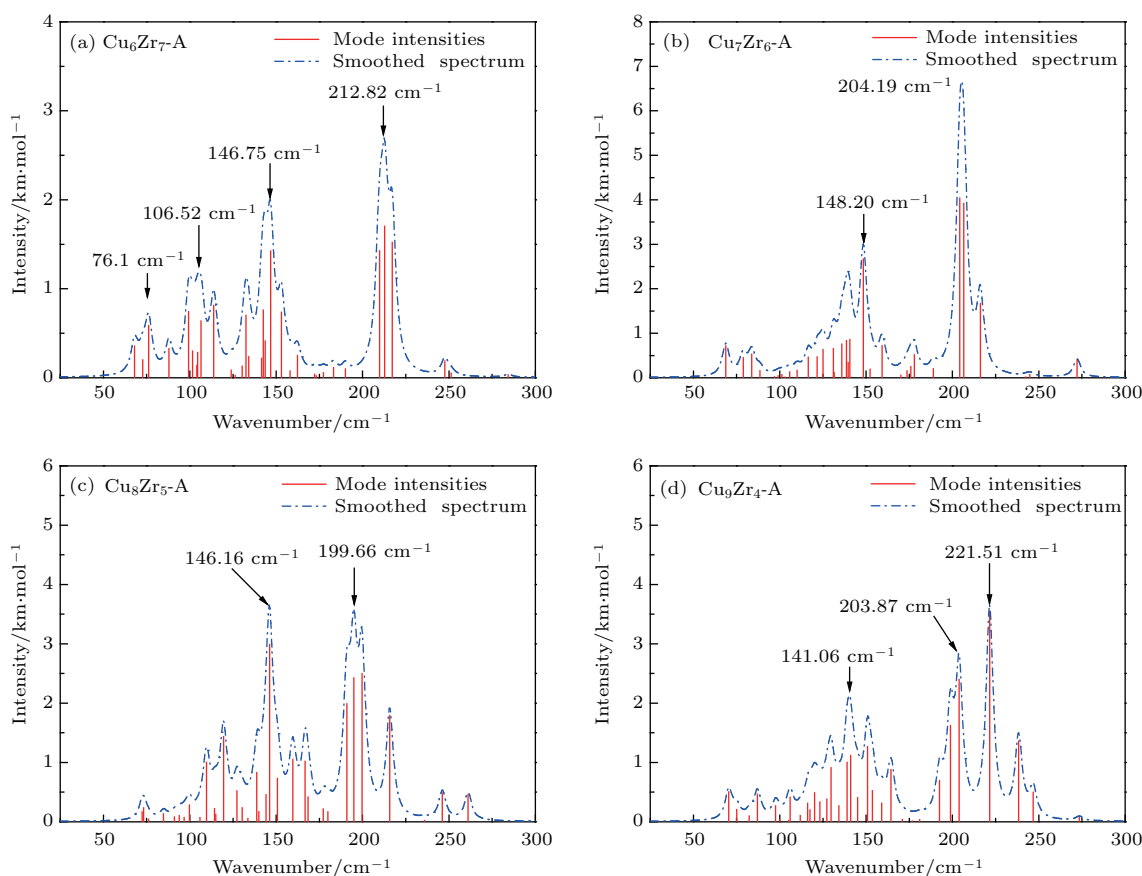


图 4 稳态 Cu-Zr 二十面体团簇的红外振动谱

Fig. 4. The infrared spectra of Cu-centered Cu-Zr stable icosahedral cluster (for interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

76.1  $\text{cm}^{-1}$  处的振动谱峰强度则较弱, 为 0.58  $\text{km/mol}$ ; 其次, 从图 4(b) 中可知,  $\text{Cu}_7\text{Zr}_6\text{-A}$  的振动峰主要有三个区域, 分别位于 68.70—83.78  $\text{cm}^{-1}$ , 113.57—167.08  $\text{cm}^{-1}$  以及 204.19—216.07  $\text{cm}^{-1}$  内, 其中波数为 204.19  $\text{cm}^{-1}$  处的振动强度高达 4.04  $\text{km/mol}$ , 是四种稳态团簇中最高的, 主要振动模式为多个五次对称面摇摆扭曲振动的耦合. 而在波数为 100  $\text{cm}^{-1}$  附近以及 180—195  $\text{cm}^{-1}$  的波数区间内,  $\text{Cu}_7\text{Zr}_6\text{-A}$  的振动光谱则无明显的特征峰; 再次, 从图 4(c) 中可知,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5\text{-A}$  的振动光谱在波数为 146.16  $\text{cm}^{-1}$  与 199.66  $\text{cm}^{-1}$  处的振动强度分别为 2.89 与 2.57  $\text{km/mol}$ , 前者的振动模式为多种弯曲振动的耦合, 而后的振动模式为过  $\text{Cu}_5$ ,  $\text{Cu}_1$  以及  $\text{Zr}_{12}$  的直线反对称伸缩振动与五次对称平面外弯曲振动的耦合. 且与处于同一波数处的  $\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$  以及  $\text{Cu}_7\text{Zr}_6\text{-A}$  团簇的振动谱相比,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5\text{-A}$  的振动谱峰明显较强; 最后, 从图 4(d) 中可知,  $\text{Cu}_9\text{Zr}_4\text{-A}$  的红外振动谱在波数为 141.06  $\text{cm}^{-1}$  处的振动强度为 1.118  $\text{km/mol}$ , 振动模式为整个团簇体系的轻微扭曲振动, 波数为 203.87  $\text{cm}^{-1}$  (振动强度为 2.399  $\text{km/mol}$ ) 处的振动模式与  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5\text{-A}$  在 199.66  $\text{cm}^{-1}$  处的振动模式非常类似, 而 221.51  $\text{cm}^{-1}$  处的振动模式则是典型的呼吸振动, 强度达到 3.55  $\text{km/mol}$ . 可见, 图 4 中的红外振动谱不论在峰的位置上, 还是在振动模式上, 都有着明显的差异, 这为实验上甄别不同团簇提供了一种新的思路.

## 4 结 论

以密度泛函理论为基础, 对  $\text{Cu-Zr}$  金属玻璃中以  $\text{Cu}$  为心的  $\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{-A}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Zr}_6\text{-A}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5\text{-A}$  及  $\text{Cu}_9\text{Zr}_4\text{-A}$  团簇的电子结构与红外振动谱进行了计算与分析, 所得主要结论如下.

1) 同一化学组分下, 各低能稳态构型的表面原子倾向于同类原子作为近邻来排列, 以此来形成尽可能多的  $\text{Cu-Cu}$  键与  $\text{Zr-Zr}$  键, 形成尽可能少的  $\text{Cu-Zr}$  键. 对稳态团簇中不同局域原子的分波态密度 (PDOS) 进行分析后得知,  $\text{Cu}$  的 PDOS 曲线 ( $d$  电子为主) 主要位于费米能级以下的低能区域, 而  $\text{Zr}$  的 PDOS 曲线 ( $d$  电子为主) 主要分布在费米面上,  $\text{Zr}$  的  $d$  电子活性大于  $\text{Cu}$ . 同时发现当同一

种元素的原子彼此为第一近邻时, 各原子对  $E_F$  上 DOS 的贡献将明显小于异类原子成键的情形, 这一点为金属玻璃中低能稳态团簇的  $N(E_F)$  小于其他亚稳构型提供了深层次解释.

2) 结合差分电子密度与 Mulliken 布居分析发现, 不仅壳层  $\text{Cu-Cu}$ ,  $\text{Zr-Zr}$  以及  $\text{Cu-Zr}$  之间存在共价相互作用, 而且以  $\text{Cu}$  为心的  $\text{Cu-Zr}$  二十面体在金属玻璃形成过程中, 其中心  $\text{Cu}$  原子的  $3d$  与  $4s$  轨道为近邻壳层  $\text{Cu}$  原子的  $4s$  与  $4p$  轨道提供电子, 而壳层  $\text{Zr}$  原子的  $5s$  轨道在为自身的亚轨道提供电子的同时, 也为壳层  $\text{Cu}$  原子的  $4s$  与  $4p$  轨道提供电子. 该电子转移方向不随  $\text{Cu-Zr}$  金属玻璃中二十面体团簇化学组分、化学序参数以及稳定性的变化而发生变化, 具有很强的普适性, 有益于从微观层面深入理解  $\text{Cu-Zr}$  非晶的玻璃形成机理.

3) 计算的红外振动谱为实验上表征不同团簇提供了一种新的思路.

## 参考文献

- [1] Klement W, Wiliens R H, Duwez P 1960 *Nature* **187** 870
- [2] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
- [3] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
- [4] Jiang Y Q, Peng P, Wen D D, Han S C, Hou Z Y 2015 *Comput. Mater. Sci.* **99** 156
- [5] Li M Z 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176107 (in Chinese) [李茂枝 2017 物理学报 **66** 176107]
- [6] Jiang Y Q, Wen D D, Peng P 2017 *J. Molec. Liquids* **230** 271
- [7] Hirata A, Kang L J, Fujita T, Klumov B, Matsue K, Kotani M, Yavari A R, Chen M W 2013 *Science* **341** 376
- [8] Yang L, Guo G Q, Chen L Y, Huang C L, Ge T, Chen D, Liaw P K, Saksl K, Ren Y, Zeng Q S, LaQua B, Chen F G, Jiang J Z 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 105502
- [9] Shen Y T, Kim T H, Gangopadhyay A K, Kelton K F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 057801
- [10] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
- [11] Wen D D, Peng P, Jiang Y Q, Tian Z A, Liu R S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 196101 (in Chinese) [文大东, 彭平, 蒋元祺, 田泽安, 刘让苏 2013 物理学报 **62** 196101]
- [12] Hwang J, Melgarejo Z H, Kalay Y E, Kalay I, Kramer M J, Stone D S, Voyles P M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 195505
- [13] Lee M, Lee M, Lee C, Lee K, Ma E, Lee J 2011 *Acta Mater.* **59** 159

- [14] Deng Y H, Wen D D, Peng C, Wei Y D, Zhao R, Peng P 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 066401 (in Chinese) [邓永和, 文大东, 彭超, 韦彦丁, 赵瑞, 彭平 2016 物理学报 **65** 066401]
- [15] Leocmach M, Tanaka H 2012 *Nat. Commun.* **3** 974
- [16] Wen D D, Peng P, Jiang Y Q, Tian Z A, Liu R S, Dong K J 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **388** 75
- [17] Liu A C Y, Neish M J, Stokol G, Buckley G A, Smillie L A, de Jonge M D, Ott R T, Kramer M J, Bourgeois L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 205505
- [18] Lekka C E, Evangelakis G A 2009 *Scripta Mater.* **61** 974
- [19] Bokas G B, Lagogianni A E, Almyras G A, Lekka Ch E, Papageorgiou D G, Evangelakis G A 2013 *Intermetallics* **43** 138
- [20] Sha Z D, Pan H, Pei Q X, Zhang Y W 2012 *Intermetallics* **26** 8
- [21] Jiang Y Q 2015 *Ph. D. Dissertation* (Changsha: Hunan University) (in Chinese) [蒋元祺 2015 博士学位论文 (长沙: 湖南大学)]
- [22] Sha Z D, Pei Q X 2015 *J. Alloys Compd.* **619** 16
- [23] Wang D, Zhao S J, Liu L M 2015 *J. Phys. Chem. A* **119** 806
- [24] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [25] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Nagel S R, Tauc J 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 380
- [28] Moruzzi V L, Oelhafen P, Williams A R 1983 *Phys. Rev. B* **27** 7194
- [29] Goldberg A, Halls M D, Kung P, Liang J J 2009 *J. Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **42** 125103
- [30] Mulliken R S 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 1833
- [31] Mulliken R S 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 1841
- [32] Mulliken R S 1962 *J. Chem. Phys.* **36** 3428
- [33] Peng L, Peng P, Wen D D, Liu Y G, Wei H, Sun X F, Hu Z Q 2011 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **19** 065002
- [34] Segall M D, Pickard C, Shah J R, Payne M C 2010 *Mol. Phys.* **89** 571
- [35] Ohmura S, Shimajo F 2010 *Phys. Rev. B.* **81** 014208
- [36] Segall M D, Shah R, Pickard C J, Payne M C 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16317
- [37] Yang L, Ge T, Guo G Q, Huang C L, Meng X F, Wei S H, Chen D, Chen L Y 2013 *Intermetallics* **34** 106
- [38] Zhao L Z, Ma C L, Fu M W, Zeng X R 2012 *Chem. Phys. Lett.* **549** 44

附录 A

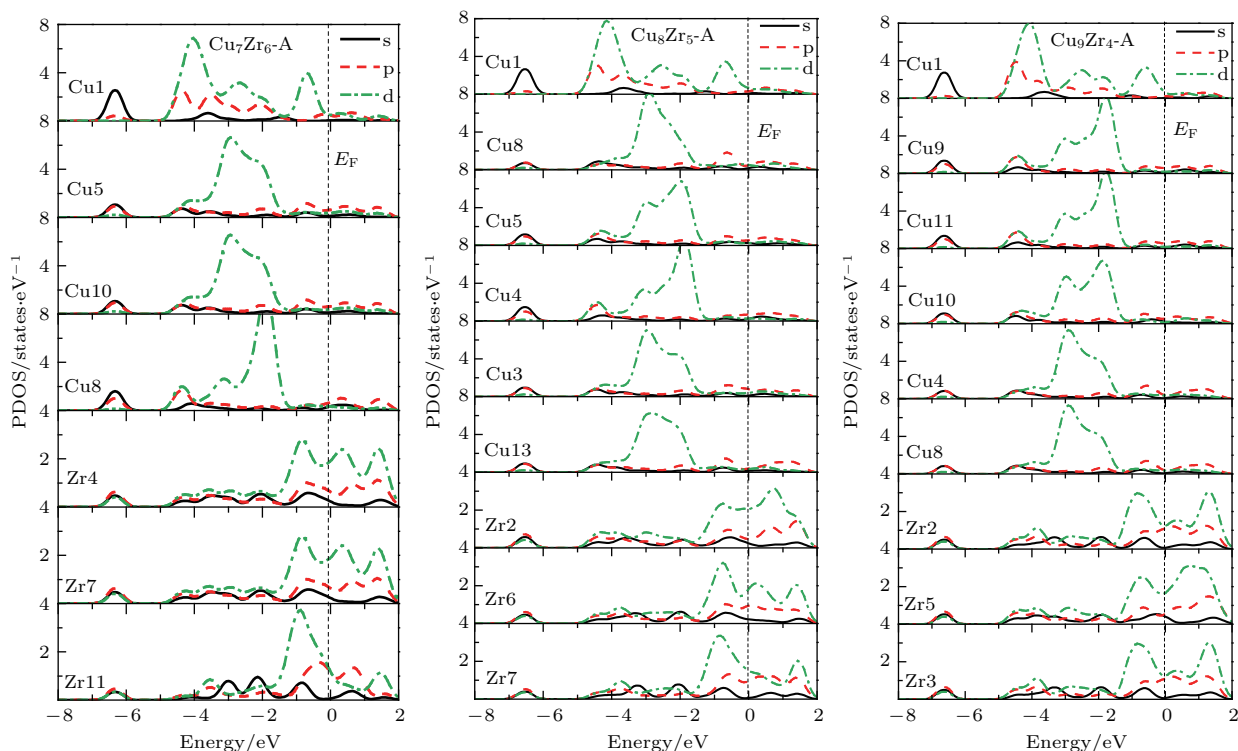


图 A1  $\text{Cu}_7\text{Zr}_6\text{-A}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5\text{-A}$  与  $\text{Cu}_9\text{Zr}_4\text{-A}$  不同局域原子的分波态密度图

Fig. A1. The partial density of electronic states (PDOS) of Cu-centered  $\text{Cu}_7\text{Zr}_6\text{-A}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5\text{-A}$  and  $\text{Cu}_9\text{Zr}_4\text{-A}$  cluster (for interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

附录 B

表 B1 以 Cu 为中心的  $Cu_nZr_{13n}$  ( $n = 6789$ ) 二十面体团簇平均每原子结合能  $E_b$  (eV/atom) 与费米能级上平均每原子电子数  $N(E_F)$

Table B1. The binding energy per atom  $E_b$  (eV/atom) and  $N(E_F)$  of Cu-centered  $Cu_nZr_{13-n}$  ( $n = 6, 7, 8, 9$ ) icosahedral cluster.

		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
$Cu_6Zr_7$	$E_b$	-3.694	-3.68	-3.663	-3.639	-3.633	-3.633	-3.621	-3.616	-3.615	-3.592	-3.586
	$N(E_F)$	1.710	1.964	2.249	2.452	2.567	2.457	2.259	2.444	2.605	2.794	2.815
$Cu_7Zr_6$	$E_b$	-3.474	-3.451	-3.448	-3.440	-3.430	-3.427	-3.425	-3.419	-3.411	-3.392	-3.375
	$N(E_F)$	1.855	1.870	2.136	1.866	1.903	1.981	2.082	2.126	1.963	2.244	2.211
$Cu_8Zr_5$	$E_b$	-3.265	-3.241	-3.231	-3.225	-3.223	-3.212	-3.200	-3.188	-3.174	-3.169	
	$N(E_F)$	1.763	2.016	1.822	1.875	1.854	1.988	2.020	2.027	2.127	2.031	
$Cu_9Zr_4$	$E_b$	-3.066	-3.038	-3.026	-3.013	-3.011	-3.007	-2.995	-2.979	-2.967	-3.066	
	$N(E_F)$	1.386	1.780	1.400	1.470	1.808	1.686	1.859	1.639	1.756		

表 B2 以 Cu 为中心的稳态 Cu-Zr 二十面体团簇不同原子间的平均键长 (“c” 与 “s” 分别代表中心与壳层原子, 括弧中的数据代表几何键的数目)

Table B2. The bond lengths  $L_{i-j}$  between  $i$  and  $j$  atoms in Cu-centered CuZr icosahedral clusters (the subscript  $c$  and  $s$  denotes the core and shell atomic, respectively; and the digital in parentheses denotes the number of bonds).

$L_{i-j}/\text{\AA}$	$Cu_6Zr_7$ -A	$Cu_7Zr_6$ -A	$Cu_8Zr_5$ -A	$Cu_9Zr_4$ -A
$L_{Cu(s)-Cu(s)}$	2.604(5)	2.583(10)	2.523(12)	2.577(15)
$L_{Cu(s)-Zr(s)}$	2.712(15)	2.750(10)	2.746(11)	2.724(10)
$L_{Zr(s)-Zr(s)}$	2.932(10)	2.937(10)	2.917(7)	2.933(5)
$L_{Cu(c)-Cu(s)}$	2.460(5)	2.433(6)	2.445(7)	2.443(8)
$L_{Cu(c)-Zr(s)}$	2.747(7)	2.799(6)	2.799(5)	2.761(4)

表 B3  $Cu_7Zr_6$ A 中各原子在轨道角动量  $l = 0, 1, 2$  上的 Mulliken 原子电荷布居

Table B3. The Mulliken atomic charge  $Q_{(i)}$  of 3s, 3p, 3d 4s, 4p of Cu and 4s, 4p, 4d, 5s and 5p of Zr atoms in  $C_7Zr_6$ -A cluster.

	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p	$Q_{(i)}$
Cu(1)	2.001	6.011	9.648	0.909	-1.079	—	—	—	1.510
Cu(2)	2.002	5.998	9.742	1.329	0.431	—	—	—	-0.503
Cu(5)	2.002	5.998	9.742	1.328	0.430	—	—	—	-0.501
Cu(6)	2.002	5.998	9.741	1.328	0.431	—	—	—	-0.501
Cu(8)	2.002	5.998	9.797	1.281	0.424	—	—	—	-0.502
Cu(10)	2.002	5.998	9.740	1.328	0.430	—	—	—	-0.499
Cu(13)	2.002	5.998	9.739	1.327	0.423	—	—	—	-0.489
Zr(3)	—	—	—	2.003	5.994	2.508	1.173	0.079	0.243
Zr(4)	—	—	—	2.003	5.994	2.504	1.178	0.081	0.241
Zr(7)	—	—	—	2.003	5.994	2.506	1.173	0.079	0.244
Zr(9)	—	—	—	2.003	5.994	2.507	1.172	0.077	0.247
Zr(11)	—	—	—	2.002	6.026	2.854	0.987	-0.134	0.265
Zr(12)	—	—	—	2.003	5.994	2.506	1.175	0.078	0.243

表 B4  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5\text{A}$  中各原子在轨道角动量  $l = 0, 1, 2$  上的 Mulliken 原子荷布居

Table B4. The Mulliken atomic charge  $Q_{(i)}$  of 3s, 3p, 3d 4s, 4p of Cu and 4s, 4p, 4d, 5s and 5p of Zr atoms in  $\text{C}_8\text{Zr}_5\text{-A}$  cluster.

	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p	$Q_{(i)}$
Cu(1)	2.001	6.008	9.673	0.886	-1.109	—	—	—	1.542
Cu(8)	2.002	5.998	9.730	1.304	0.432	—	—	—	-0.465
Cu(3)	2.002	5.998	9.721	1.290	0.427	—	—	—	-0.438
Cu(4)	2.002	5.998	9.790	1.224	0.417	—	—	—	-0.430
Cu(5)	2.002	5.998	9.751	1.332	0.405	—	—	—	-0.487
Cu(10)	2.002	5.998	9.750	1.335	0.405	—	—	—	-0.490
Cu(11)	2.002	5.998	9.720	1.291	0.426	—	—	—	-0.437
Cu(13)	2.002	5.998	9.754	1.320	0.417	—	—	—	-0.491
Zr(2)	—	—	—	2.003	5.981	2.490	1.153	0.052	0.321
Zr(6)	—	—	—	2.002	5.995	2.528	1.113	-0.001	0.364
Zr(7)	—	—	—	2.002	6.006	2.714	1.037	-0.090	0.331
Zr(9)	—	—	—	2.003	5.981	2.488	1.157	0.053	0.318
Zr(12)	—	—	—	2.002	5.995	2.527	1.114	-0.002	0.364

表 B5  $\text{Cu}_9\text{Zr}_4\text{A}$  中各原子在轨道角动量  $l = 0, 1, 2$  上的 Mulliken 原子荷布居

Table B5. The Mulliken atomic charge  $Q_{(i)}$  of 3s, 3p, 3d 4s, 4p of Cu and 4s, 4p, 4d, 5s and 5p of Zr atoms in  $\text{C}_9\text{Zr}_4\text{-A}$  cluster.

	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p	$Q_{(i)}$
Cu(1)	2.001	6.005	9.691	0.856	-1.179	—	—	—	1.626
Cu(8)	2.002	5.998	9.738	1.282	0.416	—	—	—	-0.436
Cu(4)	2.002	5.998	9.737	1.284	0.418	—	—	—	-0.440
Cu(7)	2.002	5.998	9.738	1.283	0.417	—	—	—	-0.439
Cu(9)	2.002	5.998	9.785	1.215	0.407	—	—	—	-0.406
Cu(10)	2.002	5.998	9.741	1.308	0.364	—	—	—	-0.412
Cu(11)	2.002	5.998	9.785	1.214	0.405	—	—	—	-0.404
Cu(12)	2.002	5.998	9.740	1.306	0.364	—	—	—	-0.409
Cu(13)	2.002	5.998	9.737	1.285	0.420	—	—	—	-0.443
Zr(2)	—	—	—	2.002	5.990	2.531	0.997	-0.037	0.517
Zr(3)	—	—	—	2.002	5.990	2.533	0.995	-0.038	0.518
Zr(5)	—	—	—	2.002	5.984	2.435	1.178	0.046	0.355
Zr(6)	—	—	—	2.002	5.983	2.430	1.176	0.036	0.373

# Electronic structures of stable Cu-centered Cu-Zr icosahedral clusters studied by density functional theory\*

Jiang Yuan-Qi<sup>1)†</sup> Peng Ping<sup>2)</sup>

1) (Department of Physics, Nanchang Normal University, Nanchang 330032, China)

2) (School of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

( Received 6 February 2018; revised manuscript received 19 April 2018 )

## Abstract

Cu-Zr alloy system, as a representative of transition metal-transition metal (TM-TM) metallic glass (MG), has attracted considerable attention due to its high glass-forming ability in a wide range of compositions. Many researchers have realized that the GFA of Cu-Zr alloy is intimately related to Cu-centered Cu-Zr icosahedral atomic cluster in super-cooled liquid and rapidly solidified into amorphous solid. And lots of molecular dynamics simulations have shown that Cu-centered Cu-Zr icosahedral clusters not only affect the thermo-dynamical properties of metal or alloy melts, but also exhibit excellent structural stability and configuration heredity ability during the rapid solidification. Hereof a model of the metallic glass structure based on like icosahedron has become widely accepted, which plays an important role in the glass transition and its strong kinetic constraint on nucleation. However, though more and more standard and distorted Cu-Zr icosahedral clusters have been found and reported in Cu-Zr metallic glass, the fundamental understanding of these Cu-Zr icosahedral clusters of MGs is still lacking. More essential properties of Cu-centered Cu-Zr icosahedral cluster, especially on the electronic structure are still unclear. Based on this, as a further step towards in depth understanding the electronic structures of those icosahedral clusters, we will investigate the electronic structures of the stable Cu-centered  $\text{Cu}_n\text{Zr}_{13-n}$  ( $n = 6, 7, 8, 9$ ) icosahedral clusters in this work, and consider all the possible atomic configurations for given chemical composition in view of originate in theory. And a DMol<sup>3</sup> molecular orbital package based on density functional theory (DFT) is adopted to calculate the energetics and electronic structures of Cu-centered Cu-Zr icosahedral clusters. During optimization and total energy calculation, electronic exchange-correlation energy functions in reciprocal space with the Perdew-Burke-Ernzerhof type under general gradient approximate are used. A double-numerical basis set together with *d*-polarization functions (DNP) is chosen to describe the electronic wave functions of Cu and Zr atoms. And only core electrons described by the DFT Semi-core Pseudopotentials are calculated. All atomic positions in Cu-centered  $\text{Cu}_n\text{Zr}_{13-n}$  ( $n = 6, 7, 8, 9$ ) icosahedral clusters are relaxed by geometry optimization under a root mean square (RMS) force of 0.002 Ha/Å and RMS displacement of 0.005 Å. The calculations of total energy and electronic structure are followed by the geometry optimization with self-consistent field tolerance of  $1 \times 10^{-5}$  Ha. It is found that homogeneous atoms in the shell of clusters with low binding energy prefer to bond to each other. In this case, the results of electronic structures reveal this segregation at low energy and stable configurations can be attributed to their low  $N(E_F)$  at  $E_F$  to some extent. A further analysis of Mulliken's population shows that these 4s and 4p of shell Cu atoms are all donees in the formation of icosahedral cluster, different from the donations of 3d and 4s of core Cu atoms and 5s of shell Zr atoms, and this charge transfer tendency does not change with order parameter nor chemical composition of Cu-centered Cu-Zr icosahedral cluster. In addition, calculating the infrared vibration spectrum of Cu-Zr icosahedral cluster is a new idea for accurately characterizing the cluster structure.

**Keywords:** density functional theory, Cu-Zr icosahedral cluster, electronic structure, Mulliken

**PACS:** 21.60.Gx, 64.70.pe, 71.15.Mb, 73.20.At

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180296

\* Project supported by the Jiangxi Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. 20171BAB216001), the Scientific Research Project of Jiangxi Provincial Education Department, China (Grant No. GJJ161242), the Start-up Foundation of Doctor Scientific Research Projects of Nanchang Normal University, China (Grant No. NSBSJJ2015034), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51071065).

† Corresponding author. E-mail: [yuanqi325@163.com](mailto:yuanqi325@163.com)