

# 简单金属小团簇 $Al_n$ ( $n=2\sim 7$ ) 的磁性

庄琼云, 张建华, 文玉华, 朱梓忠\*

(厦门大学物理与机电工程学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 使用自旋极化的密度泛函理论下的第一原理方法, 对简单金属铝的小团簇  $Al_n$  ( $n=2\sim 7$ ) 的结构特性和磁性进行了理论计算. 结果表明: 团簇的结合能随着团簇中原子数的增加而增大; 虽然 Al 是简单金属, 但是其小团簇  $Al_n$  ( $n=2\sim 7$ ) 具有磁性, 磁矩在  $1 \mu_B$  和  $2 \mu_B$  间变化; 通过能级图分析了  $Al_n$  团簇磁矩的变化规律. 此外, 还分析了  $Al_n$  团簇的磁矩、结合能、能量的一阶和二阶差分随原子数  $n$  的变化, 讨论了最稳定团簇  $Al_5$  的电子结构和电荷密度.

**关键词:** Al 团簇; 磁性; 从头计算

中图分类号: O 481

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2008)06-0801-05

团簇是由几个乃至上千个原子、分子或离子所组成的集合体, 其物理和化学性质随着构成的原子以及所含的原子数目而变化, 代表了凝聚态物质的初始状态<sup>[1]</sup>. 金属团簇是团簇家族中的重要成员, 在理论和实验方面都得到了广泛的研究<sup>[2-8]</sup>. 对金属团簇的电子结构和磁性的研究可以更好地理解金属团簇的物理和化学特性. 与块体所表现出来的磁性不同, 小的金属团簇通常表现出净磁矩<sup>[9]</sup>. 小的金属团簇通常可以使用球形或椭球形的凝胶模型.

铝作为简单金属, 价电子中只有  $s, p$  电子, 不含  $d$  电子. 在团簇情况下, 铝的电子结构、键合性质以及是否可以表现出磁性得到了大家的关注. 在第一原理计算方面, Rao<sup>[10]</sup> 等人采用 Gauss 程序计算了  $Al_n$  ( $n=2\sim 15$ ) 团簇的离化能和结合能, 发现  $Al_n$  团簇结合能随原子数增加而增大, 但是远小于铝晶体时的结合能; 使用密度泛函 B3LYP 方法, 李朝阳<sup>[11]</sup> 等人对  $Al_n$  ( $n=2\sim 7$ ) 团簇的稳定结构和能级分布进行了分析; 使用分子动力学模拟方法, Yang<sup>[12]</sup> 等人对  $Al_n$  ( $n=2\sim 6, 12, 13, 55, 147$ ) 团簇的 HOMO-LUMO 能隙进行了研究, 结果表明其金属性随着团簇尺寸增大而逐渐增强, 但是在团簇尺寸增加的过程中, 金属性随着几何对称性增加而降低. 实验方面, Schriver<sup>[12]</sup> 等用光电子分光镜测量了  $Al_n$  团簇的离化能, 发现团簇的离化能随着原子数的增加而减少; Li<sup>[13]</sup> 等进一步用光电子分光镜研究了  $Al_n$  团簇的  $s-p$  杂化结构和电子壳层结构. 然而到目前为止, 对  $Al_n$  小团簇在有自旋极化的情况的计

算, 以及其结构的稳定性和磁性还未进行细致的分析. 本文在自旋极化的密度泛函理论的框架下, 采用 VASP 程序包对  $Al_n$  ( $n=2\sim 7$ ) 小团簇的磁性进行了从头计算. 我们的计算表明, 虽然 Al 是简单金属, 但是其小团簇  $Al_n$  ( $n=2\sim 7$ ) 具有磁性, 磁矩在  $1 \mu_B$  和  $2 \mu_B$  间变化. 我们还分析了  $Al_n$  团簇的磁矩、结合能以及能量的一阶和二阶差分随原子数  $n$  的变化.

## 1 计算方法

我们的计算采用基于自旋极化的密度泛函理论的第一原理方法, 使用的程序包是 VASP (Vienna *ab initio* simulation package), 该程序包采用映射缀加波势 (Projector augmented wave potentials, PAW)<sup>[14-15]</sup> 以及广义梯度近似 (GGA) 形式的交换关联势<sup>[16]</sup>. 计算时的平面波截断能量为 240.4 eV. 由于计算团簇结构的稳定性时需要对几何构型进行优化, 我们对团簇中各原子的位置都进行了弛豫, 收敛判据是团簇里所有原子的 Hellmann-Feynman 力均小于 0.05 eV/nm. 我们的  $Al_n$  团簇 ( $n=2\sim 7$ ) 的初始结构模型是基于 Yang<sup>[12]</sup> 等以及 Rao<sup>[10]</sup> 等计算出来的结果, 这些结果都是在无自旋极化的情况下计算出来的. 本文中, 我们重新进行了自旋极化和无自旋极化情况下原子位置的弛豫, 以达到我们方法下的最优化结构. 计算时使用了超原胞方法和周期性边界条件, 原胞之间的距离为 2.0 nm, 这样的距离能够保证消除团簇之间的相互作用. 由于正空间的原胞是很大的, 我们采用 1 个  $k$  点来进行布里渊区的积分.

## 2 结果与讨论

为了对比, 我们同时进行了自旋极化和无自旋极

收稿日期: 2008-07-14

基金项目: 国家自然科学基金 (10774124, 10702056) 资助

\* 通讯作者: zzh@xmu.edu.cn

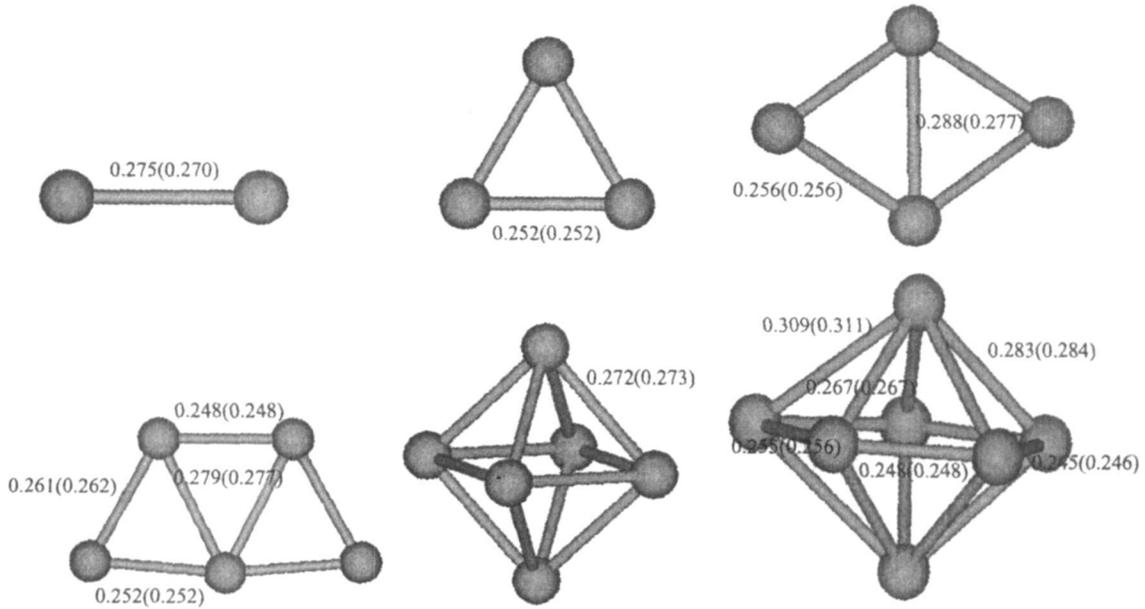


图 1 小团簇  $Al_n (n=2\sim 7)$  的结构图

Fig. 1 The atomic structures of  $Al_n (n=2\sim 7)$  small clusters

化的  $Al_n (n=2\sim 7)$  团簇的结构优化, 即依照上节所述的方法让每个原子的位置都得到弛豫, 以达到其稳定的结构. 优化后能量最低的  $Al_n (n=2\sim 7)$  团簇的结构如图 1 所示, 图中数值的前面部分代表考虑自旋极化时的键长, 括号里的数值则是没有自旋极化时团簇中的键长. 从图 1 中可以看出, 考虑和不考虑自旋极化两种情况下的结构基本上是一样的, 两者的键长差别很小. 图 2 显示了有自旋极化的  $Al_n (n=2\sim 7)$  团簇中原子平均键长随原子数  $n$  的变化, 这些平均键长分别是 0.275, 0.252, 0.263, 0.262, 0.273 和 0.271 nm. 可以看到, 团簇原子数从 2 到 3 的平均键长有一个突变, 原子数从 5 到 6 的平均键长也有明显的变化, 而平均键长的突变通常提示了成键类型的明显变化. 平均键长的定义是  $\bar{R} = \frac{1}{N_b} \sum_i R_{ij}$ ,  $R_{ij}$  为两个“成键”原子  $i, j$  之间的距离,  $N_b$  为总键数, 我们将团簇中原子间距离与原子间最小距离的差别不超过 15% 的原子视为“成键”的近邻原子. 结构上, 从  $n=5$  到  $n=6$  显示了从 2 维到 3 维结构的变化, 这与  $Ag_n$  团簇的情况一致<sup>[3]</sup>.

表 1 列出了  $Al_n (n=2\sim 7)$  团簇在考虑和不考虑自旋极化情况下每个原子的平均结合能以及团簇的总磁矩. 从表 1 中可以看出, 平均一个原子的结合能随着团簇原子个数的增加而增大, 说明团簇的稳定性随着原子数的增加也增强. 同时可以看出, 平均每个原子的结合能在有自旋极化的情况下比无自旋极化的相应团簇稍大一些, 说明在自旋极化的情况下团簇更加稳定, 这也正是团簇的总磁矩不为零的原因. 由表 1 我们还

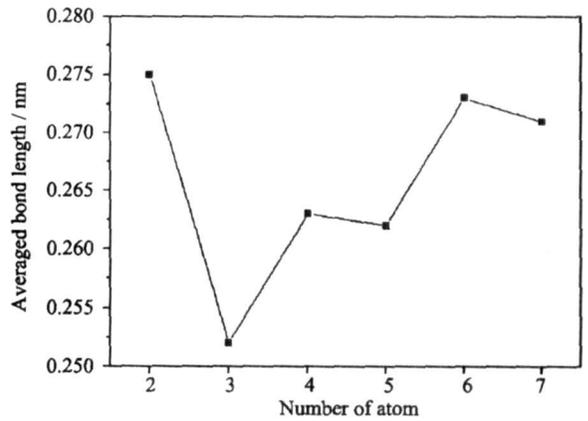


图 2  $Al_n (n=2\sim 7)$  的平均键长随团簇原子数  $n$  的变化  
Fig. 2 The averaged bond length as a function of the cluster size

可以看出,  $Al_n (n=2\sim 7)$  的总自旋磁矩呈现规律性变化, 当  $n$  为偶数时, 总的自旋磁矩为  $2 \mu_B$ , 当  $n$  为奇数时, 总的自旋磁矩为  $1 \mu_B$ . 为了理解 Al 团簇的这种磁性, 图 3 给出了考虑自旋极化的铝各个团簇的能级分布, 其中费米能级处设为能量零点, 如图中虚线部分所示. 能级线上的数字表示该能级的简并度. 从图 3 中可以看到, 自旋朝上(能级图左侧的短线)和自旋朝下(能级图右侧的短线)两部分的能级完全分开(不重合), 显示体系具有磁性. 费米能级之下(含费米能级)自旋朝上和自旋朝下的能级数之差就是我们计算出来的总磁矩, 该能级图显示了  $n$  为奇数和偶数时总的自旋磁矩将呈  $1 \mu_B$  和  $2 \mu_B$  振荡变化. 实验上, 有使用光电子能谱法<sup>[13]</sup> 研究 Al 团簇的电子结构, 明确揭示了该团簇

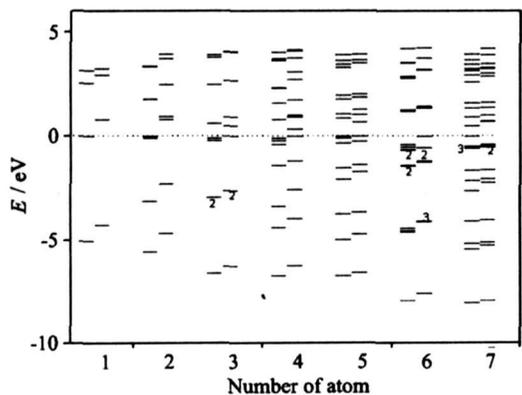


图 3 自旋极化的  $Al_n (n= 2\sim 7)$  团簇的能级分布

Fig.3 The energy levels of spir polarized  $Al_n (n= 2\sim 7)$  clusters

的电子壳层结构. 此外, 也有使用光电离能谱法<sup>[12]</sup> 研究  $Al_n$  的电离势, 发现电子的电离能在  $n= 5$  附近有一个跃升.

表 1  $Al_n (n= 2\sim 7)$  团簇在无自旋极化和有自旋极化下平均每个原子的结合能及磁矩

Tab.1 The cohesive energies and magnetic moments per atom for  $Al_n (n= 2\sim 7)$  under nonr spir polarized and spir polarized calculations

团簇	$E_c / eV$		磁矩( $\mu_B$ )
	无自旋极化	自旋极化	
$Al_2$	- 0. 667	- 0. 897	2.00
$Al_3$	- 1. 407	- 1. 466	1.00
$Al_4$	- 1. 636	- 1. 698	2.00
$Al_5$	- 1. 874	- 1. 901	1.00
$Al_6$	- 2. 052	- 2. 095	2.00
$Al_7$	- 2. 224	- 2. 251	1.00

图 4 是对图 1 中有自旋极化的  $Al_n (n= 2\sim 7)$  团簇构型进行的各类能量分析, 其中图 4(a) ~ (c) 分别是  $Al_n$  团簇的平均一个原子的结合能, 结合能的一阶差分 and 二阶差分随团簇中原子数  $n$  的变化关系. 二阶差分定义为  $\Delta^2 E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n)$ , 其中  $E(n)$  代表有自旋极化的  $Al_n$  团簇的总的结合能. 在团簇物理中该二阶差分是一个能够敏感反映团簇稳定性的物理量, 可以直接与实验上团簇的相对丰度相比较; 一阶差分定义为  $\Delta E(n) = E(n) - E(n-1)$ , 它描述了团簇丢失一个原子的能力. 图 4(a) 显示, 有自旋极化的铝原子团簇平均每个原子的结合能从  $n= 2$  到 3 增加很快, 从  $n= 3$  到  $n= 7$  时结合能增加则相对平缓. 图 4(b) 显示, 能量的一阶差分从  $n= 3$  到  $n= 4$  突

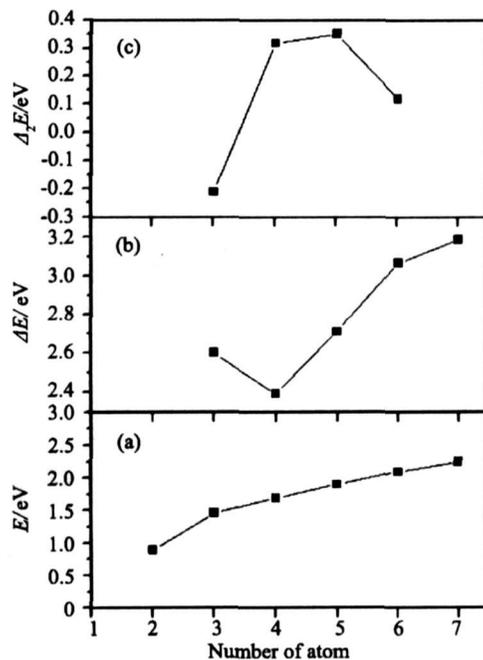


图 4 自旋极化的  $Al_n (n= 2\sim 7)$  团簇的平均每个原子结合能 (a)、结合能的一阶差分 (b) 和二阶差分 (c) 随团簇原子数  $n$  的变化

Fig.4 The binding energy per atom (a), the first (b) and second differences (c) of binding energies as a function of the cluster size  $n$

然变小, 从  $n= 4$  开始随着团簇原子个数的增加而增大. 从图 4(c) 上可以看出, 能量的二阶差分在当原子数为 5 时达到峰值, 说明  $n= 5$  时团簇是我们所计算的 Al 小团簇中最稳定的. 虽然从结合能上看  $n= 5$  的结合能并非最大, 但是与其它结构的结合能之差最大, 即它不容易转化为其它结构的团簇, 故它是最稳定的.

鉴于  $Al_5$  是所计算的  $Al_n (n= 2\sim 7)$  小团簇中最稳定的一个, 在这里, 我们给出了考虑自旋极化的  $Al_5$  团簇的自旋电荷密度和差分电荷密度等高线图, 如图 5 所示. 其中自旋电荷密度定义为自旋朝上和自旋朝下的电荷密度之差:  $\rho = \rho_\uparrow(r) - \rho_\downarrow(r)$ . 图 5(a) 是自旋极化的  $Al_5$  的含原子截面的自旋电荷密度等高线图, 其中正、负自旋密度分别用实线和虚线表示. 从图 5(a) 可以看到,  $Al_5$  团簇自旋朝上和自旋朝下的电荷密度差别很大, 显示了该团簇有净自旋磁矩以及自旋磁矩的来源(有趣的是, 主要的自旋电荷密度都集中在由 3 个原子构成的“链”上, 而另 2 个原子上的自旋密度则很小). 差分电荷密度则定义为体系的总自恰电荷密度与独立原子电荷密度叠加之间的差值, 也就是  $\Delta\rho(r) = \rho(r) - \sum_{i=1}^N \rho_{atom}(r)$ , 该差分电荷密度可以很好地显示原子间的成键特征, 图 5(b) 所示的平面也是

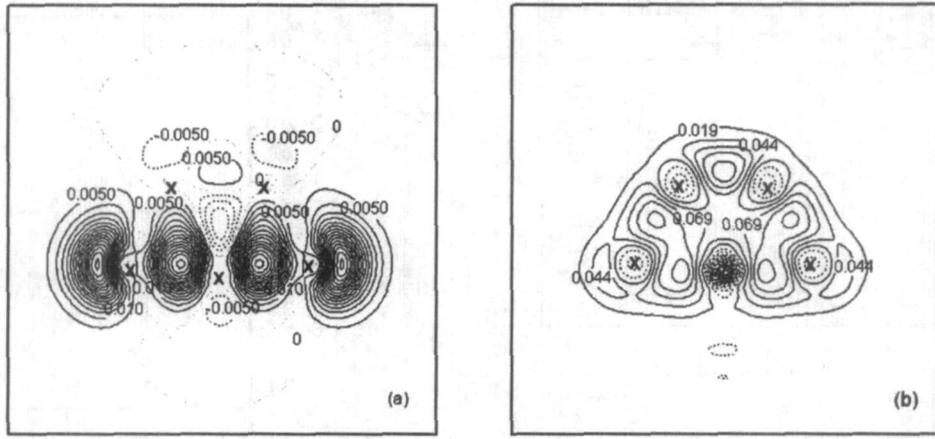


图 5  $Al_5$  在(110)面的电荷密度等高线图

(a) 自旋电荷密度图, 正(负)的自旋密度分别用实线(虚线)表示, 每一条等高线相差  $5 e/nm^3$ ; (b) 差分电荷密度等高线图, 实线和虚线分别对应  $\Delta\rho > 0$  和  $\Delta\rho < 0$ , 每一条等高线相差  $24.6 e/nm^3$ . Al 原子的位置用 X 标出

Fig. 5 The contour plots of charge density on the (110) surface of  $Al_5$

$Al_5$  团簇的 5 个铝原子所在的平面, 图中电荷密度差值的正、负部分别用实线和虚线标出, 图 5(b) 显示  $Al_5$  团簇中电荷密度分布的方向性很强, 说明团簇原子之间相互作用主要是共价键的特征.

### 3 结 语

综上所述, 我们使用基于自旋极化的密度泛函理论, 研究了  $Al_n (n=2\sim 7)$  小团簇在考虑自旋极化情况下的结构稳定性及磁性性质. 计算结果表明: 有自旋极化的铝的小团簇的结合能比无自旋极化时的结合能更高, 更加稳定, 即  $Al$  小团簇具有净磁矩; 小团簇  $Al_n (n=2\sim 7)$  的磁矩随着团簇原子数的奇偶变化呈现出  $1\mu_B$  和  $2\mu_B$  的振荡变化. 此外, 还分析了  $Al_n$  团簇的磁矩、结合能、能量的一阶和二阶差分随原子数  $n$  的变化, 并从能级图分析了  $Al_n$  团簇的磁矩的变化规律; 讨论了最稳定团簇  $Al_5$  的电子结构和电荷密度.

### 参考文献:

[1] 王广厚. 团簇物理学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003.  
 [2] Yang S H, Drabold D A, Adams J B, et al. First-principles local orbital density-functional study of Al clusters[J]. Phys Rev B, 1993, 47(3): 1567-1576.  
 [3] 李喜波, 王红艳, 唐永建, 等.  $Ag_n (n=2\sim 10)$  团簇的几何结构和电子特性[J]. 原子与分子物理学报, 2004, 21(3): 388-394.  
 [4] Wang Jinlan, Wang Guanghou, Zhao Jijun. Density functional study of  $Au_n (n=2\sim 20)$  clusters: lowest energy

structures and electronic properties[J]. Phys Rev B, 2002, 66(3): 035418.  
 [5] Lacaze Dufaure C, Blanc C, Mankoe G, et al. Density functional theoretical study of  $Cu_n, Al_n, (n=4\sim 31)$  and copper doped aluminum clusters: electronic properties and reactivity with atomic oxygen[J]. Surf Sci, 2007, 601(6): 1544-1553.  
 [6] 林秋宝, 李仁全, 文玉华, 等.  $W_n (n=3\sim 27)$  原子团簇结构的第一原理计算[J]. 物理学报, 2007, 57(1): 181-185.  
 [7] Cox D M, Trevor D J, Whetten R L, et al. Aluminum clusters: magnetic properties[J]. J Chem Phys, 1986, 84(8): 4651-4656.  
 [8] 周继承, 何红波, 李义兵. 银团簇结构与特性的分子动力学研究[J]. 化学物理学报, 2001, 14(3): 281-284.  
 [9] Reddy B V, Khana S N, Dunlap B I. Giant magnetic moments in  $4d$  clusters[J]. Phys Rev Lett, 1993, 70(21): 3323-3326.  
 [10] Rao B K, Jean P. Evolution of the electronic structure and properties of neutral and charged aluminum clusters: a comprehensive analysis[J]. J Chem Phys, 1999, 111(5): 1890-1904.  
 [11] 李朝阳, 王红艳, 韦建军, 等.  $Al_n (n=2\sim 7)$  团簇的结构和能级分布[J]. 原子与分子物理学报, 2003, 20(2): 177-181.  
 [12] Schriver K E, Persson J L, Honea E C, et al. Electronic shell structure of group IIIA metal atomic clusters[J]. Phys Rev Lett, 1990, 64(21): 2539-2542.  
 [13] Li X, Wu H B, Wang X B, et al.  $sp$  hybridization and electron shell structures in aluminum clusters: a photoelectron spectroscopy study[J]. Phys Rev Lett, 1998, 81

(9): 1909–1912.

[14] Kresse G, Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals [J]. Phys Rev B, 1993, 47(1): 558–561.

[15] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total energy calculations using a plane wave basis set [J]. Phys Rev B, 1996, 54(16): 11169–11186.

[16] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy [J]. Phys Rev B, 1992, 45(23): 13244–13249.

## Magnetism of Small sized $Al_n$ Clusters ( $n=2\sim 7$ )

ZHUANG Qiong yun, ZHANG Jiar hua, WEN Yu hua, ZHU Zr zhong\*

(School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The structural properties and magnetism of  $Al_n$  small clusters ( $n=2\sim 7$ ) were studied by employing the first-principles calculations based on the spin-polarized density functional theory. The calculation results showed that: the binding energies increased with the number of atoms in the  $Al_n$  clusters, although Al was a simple metal, the small sized  $Al_n$  clusters ( $n=2\sim 7$ ) could exhibit magnetism, with the magnetic moments changing between  $1 \mu_B$  and  $2 \mu_B$ . From the plot of energy levels, the magnetic moments of spin-polarized  $Al_n$  clusters were discussed. Furthermore, the magnetic moment, the binding energy, the first and second differences of binding energies versus the number of atoms in the clusters were analyzed. The electronic structure and charge density of the most stable cluster  $Al_5$  were also discussed.

**Key words:** Al clusters; magnetism; *ab initio* calculations