

## Компьютерное моделирование методом гибридного функционала плотности малых магнитных кластеров 3d-переходных металлов подгруппы железа

С.А. Безносюк<sup>1</sup>, А.Г. Блюм<sup>1</sup>, М.С. Жуковский<sup>2</sup>, Т.М. Жуковская<sup>2</sup>,  
А.С. Масалимов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

<sup>2</sup>Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (Барнаул, Россия)

<sup>3</sup>Карагандинский государственный университет (Караганда, Казахстан)

## Computer Simulation of Small Magnetic Clusters of 3d-Transition Metals of the Iron Subgroup Using the Hybrid Density Functional Method

S.A. Beznosyuk<sup>1</sup>, A.G. Blyum<sup>1</sup>, M.S. Zhukovsky<sup>2</sup>, T.M. Zhukovskaya<sup>2</sup>,  
A.S. Masalimov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Altai State University (Barnaul, Russia)

<sup>2</sup>Polzunov Altai State Technical University (Barnaul, Russia)

<sup>3</sup>Karaganda State University (Karaganda, Kazakhstan)

В статье представлены результаты исследования устойчивости спин-поляризованных состояний малых магнитных кластеров 3d-переходных металлов подгруппы железа методом гибридного функционала плотности. Компьютерное моделирование геометрических структур кластеров, их полная вариационная оптимизация по энергии связи выполнены при различных значениях спиновой мультиплетности электронных состояний. Вычислены энергии связи, длины связи и частоты нулевых колебаний атомов в малых кластерах с ядерностью  $n = 2, 3, 4, 5, 6$  в зависимости от металла (Fe, Co, Ni) и спиновой мультиплетности  $M$  в нуль-зарядовом состоянии. Все расчеты проведены с использованием алгоритмов пакета ORCA методом гибридного функционала плотности B3LYP в базисном наборе def2-TZVP. Проведено сопоставление полученных результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что полученные методом гибридного функционала плотности расчетные данные находятся в удовлетворительном согласии с данными экспериментов для «голых» кластеров в инертных средах как по спиновой мультиплетности основного состояния, так и по энергии атомной ударной диссоциации кластеров в потоках инертных газов.

**Ключевые слова:** квантовая теория атомных кластеров, спин-поляризованные состояния, магнитные кластеры 3d-металлов, подгруппа железа, энергия атомизации кластеров, метод гибридного функционала плотности, компьютерное моделирование.

This paper presents the results of a study focused on the stability of small 3d-transition-metal magnetic clusters (metals of an iron subgroup) in spin-polarized states using the hybrid density functional method. Computer modeling and full variational optimization of geometric structures of clusters were performed for various values of the spin multiplicity of electronic states. The binding energies, the bond lengths, and the frequencies of atomic zero-point vibrations in small clusters with a nuclearity of  $n = 2, 3, 4, 5, 6$  were calculated depending on the metal (Fe, Co, Ni) and spin multiplicity  $M$  in the zero-charge state. The calculations were carried out using the hybrid density functional B3LYP method in the def2-TZVP basis set of the ORCA package algorithms. A comparison of the calculated results with the available experimental data is presented. It is shown that the calculated data obtained by the hybrid density functional method are in satisfactory agreement with the experimental data for “naked” clusters in inert media both for the spin multiplicity of the ground state and for the energy of atomic shock dissociation of clusters in inert gas flows.

**Key words:** quantum theory of atomic clusters, spin-polarized states, magnetic clusters of 3d-transition metals, iron subgroups, atomization energy of clusters, hybrid density functional method, computer simulation.

**Введение**

Малые магнитные кластеры 3d-переходных металлов подгруппы железа играют важную роль как в природе, так и в человеческом обществе. В связи с достижениями в области фундаментальных нанонаук особое внимание стали уделять приложениям, использующим наночастицы с размерами до 10 нм, и кластерам атомов, размер которых меньше 1 нм. В природе магнитные кластеры атомов подгруппы железа участвуют в важных процессах биоорганизмов: фотосинтезе у растений и генерации атомарного кислорода у млекопитающих. Наночастицы малых магнитных кластеров 3d-переходных металлов, железа, кобальта и никеля широко используются при изготовлении запоминающих устройств. Увеличение емкости памяти таких устройств напрямую связано с уменьшением их размеров, приводящим к увеличению плотности записи данных.

В связи вышеотмеченными фактами в настоящее время особую значимость приобретает адекватность и точность описания физико-химических свойств субнанометровых магнитных кластеров. Особенно тех, которые связаны с квантовыми особенностями устойчивых спин-поляризованных состояний кластеров атомов железа, кобальта и никеля в основном и возбужденных состояниях в зависимости от их нуклеарности и химического состава.

Структуры и полные спиновые магнитные моменты нейтральных кластеров  $Fe_n$ ,  $Co_n$ ,  $Ni_n$  ( $n = 2-19$ ) были косвенно экспериментально изучены методами ударной диссоциации в потоках инертных газов их заряженных катионов и анионов [1–4]. В целях прямого исследования физических и химических параметров незаряженных магнитных кластеров

были использованы методы квантовой теории и компьютерного моделирования. Для расчета зависимости энергетических и структурных параметров спин-поляризованных состояний нуль-заряженных кластеров  $Fe_n$ ,  $Co_n$ ,  $Ni_n$  применялись в основном методы нелокальных функционалов плотности, в которых используют градиентные поправки энергии межэлектронной корреляции к локальным функционалам спин-зарядовой электронной плотности [5–8]. Были выявлены значительные расхождения и между различными методами расчетов, и с экспериментом.

В связи с этим существует необходимость дальнейшего изучения сложных с точки зрения квантово-механического описания малых магнитных кластеров 3d-переходных металлов подгруппы железа. В связи с этим в данной работе систематическое компьютерное моделирование «голых» малых магнитных кластеров  $Fe_n$ ,  $Co_n$ ,  $Ni_n$  ( $n = 2-6$ ) было выполнено методами гибридного нелокального функционала плотности.

**Метод расчета структурно-энергетических характеристик кластеров**

В последнее время в квантовых расчетах межмолекулярных комплексов с атомами переходных металлов успешно применяется гибридный функционал плотности B3LYP [9, 10]. Термин «гибридный» означает, что это нелокальный функционал плотности, в котором обычные градиентные поправки энергии электронной корреляции заменены откалиброванными на простых атомно-молекулярных системах полиномиальными поправками.

Так, гибридный функционал плотности с аббревиатурой B3LYP получен с помощью следующей процедуры замены. В исходном трехпараметрическом функционале Бекке (B3) [9]:

$$E_{XC}^{B3} = (1-a)E_X^{LSDA} + a \cdot E_X^{HF} + b \cdot \Delta E_X^{B88} + E_C^{VWN} + c \cdot \Delta E_C^{GGA},$$

вместо последнего слагаемого — градиентной поправки корреляционного функционала используется корреляционный функционал Ли, Янга и Парра

(LYP) [10]. В итоге гибридный функционал плотности B3LYP имеет вид

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + a \cdot E_X^{HF} + b \cdot \Delta E_X^{B88} + (1-c)E_C^{VWN} + c \cdot E_C^{LYP},$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  — эмпирические константы, которые были подобраны Бекке с использованием надежных экспериментальных данных для набора простых химических соединений (так называемый G1-набор).

**Результаты расчетов малых магнитных кластеров  $Fe_n$ ,  $Co_n$ ,  $Ni_n$** 

Расчеты структурно-энергетических параметров нуль-заряженных кластеров  $Fe_n$ ,  $Co_n$ ,  $Ni_n$  были

произведены с помощью алгоритмов пакета программ ORCA [11]. Гибридный функционал плотности B3LYP применялся в базе атомных орбиталей def2-TZVP. Все вычисления были выполнены на PC со стандартной конфигурацией (Windows 10 64-bit, Intel(R) Core(TM) i5-8400 CPU @ 2.80GHz, RAM 16,0 GB). Результаты представлены в Таблице и на рисунках 1–4.

Таблица

Рассчитанные структурно-энергетические параметры кластеров

Кластер	n	$M_0$	$E_{cb}$ , (эВ/ат)	$R_0$ , Å	$w^0$ , см <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5	6
$Fe_n$	2	7	-0,36	2,44	211
	3	13	-0,76	2,60; 2,53	213
	4	17	-1,02	2,51; 2,48; 2,40	254
	5	17	-1,21	2,40; 2,33; 2,40; 2,37	293
	6	21	-1,35	2,47; 2,45; 2,45; 2,47; 2,47	265
$Co_n$	2	5	-0,75	2,32	272
	3	8	-0,87	2,35; 2,40	233
	4	11	-0,98	2,38; 2,38; 2,38	205
	5	12	-1,33	2,47; 2,43; 2,45; 2,40	254
	6	15	-1,49	2,42; 2,42; 2,42; 2,42; 2,42	291
$Ni_n$	2	3	-0,76	2,40	225
	3	3	-0,92	2,34; 2,32	250
	4	5	-1,12	2,38; 2,25; 2,25	319
	5	7	-1,38	2,48; 2,44; 2,44; 2,40	262
	6	9	-1,41	2,43; 2,37; 2,38; 2,33; 2,39	264

В таблице представлены рассчитанные физические величины структурно-энергетических характеристик «голых» малых магнитных кластеров  $Fe_n$ ,  $Co_n$ ,  $Ni_n$  ( $n = 2 - 6$ ). Здесь показаны в столбцах:  $n$  — нуклеарность,  $M_0$  — спиновая мультиплетность,  $E_{cb}$  — энергия связи в расчете на атом,  $R_0$  — длины связей и  $w^0$  — частоты нулевых колебаний малых магнитных кластеров подгруппы железа в основных спин-поляризованных стационарных состояниях.

Спиновая электронная мультиплетность вычисляется по формуле  $M_0 = 2S + 1$ , где  $S$  — суммарный спин неспаренных  $\Delta N$  электронов в спин-поляризованных состояниях, определяемый формулой  $S = \Delta N / 2$ . Так что мультиплетность и число неспаренных электронов заданы соотношением  $\Delta N = M_0 - 1$ .

Из таблицы следует, что в случае магнитных кластеров подгруппы железа число  $\Delta N$  неспаренных по спину электронов в расчете на один атом имеет немонотонный характер в зависимости от нуклеарности. Для железа и кобальта максимумы достигаются на тетраэдрах:  $\Delta N_{max}(Fe) = 4,25$  и  $\Delta N_{max}(Co) = 2,5$ . В случае никеля зависимость сложная: минимуму соответствует треугольник  $\Delta N_{min}(Ni) = 0,67$ , а максимуму — октаэдр  $\Delta N_{max}(Ni) = 1,33$ . Сравнивая с числом неспаренных электронов в основных состояниях изолированных атомов  $\Delta N(Fe) = 4$ ,  $\Delta N(Co) = 3$  и  $\Delta N(Ni) = 2$ , видим, что только в тетраэдре железа кластер имеет большую удельную поляризацию по спину электронов, в отличие от атома в изолированном состоянии. В целом удельная спиновая поляризация всех исследованных малых магнитных кластеров подгруппы железа ниже, чем у свободных атомов.

Из таблицы следует, что имеются простые закономерности в подгруппе железа изменения энергетических характеристик. При переходе от железа

к никелю возрастает энергия связи в расчете на атом для каждой заданной нуклеарности  $n = 2, 3, 4, 5, 6$ . Исключение составляют только тетраэдры железа и кобальта с высокими удельными в расчете на атом спиновыми поляризациями  $S$ . Энергия связи тетраэдра железа превышает энергию связи тетраэдра кобальта. Кроме того, энергия связи в расчете на атом возрастает закономерно с ростом нуклеарности кластера для каждого металла.

Геометрические фигуры магнитных кластеров железа, кобальта и никеля, полученные путем оптимизации, оказались схожими для всех одинаковых нуклеарностей: плоский неравносторонний треугольник, неравносторонний тетраэдр, пентаэдр с треугольным основанием, октаэдр. Численные значения длин связей — ребер этих геометрических фигур — представлены в колонке 5 таблицы. Видно, что спин-поляризованные основные состояния электронов создают искажения геометрии каркаса ядер. Деформации существенны в малых магнитных кластерах: треугольника, тетраэдра и пентаэдра железа; треугольника и пентаэдра кобальта; тетраэдра, пентаэдра и октаэдра никеля. Заметно наличие искажений пентаэдра у всех трех металлов. У каждого из металлов подгруппы железа выявлена сложная закономерность изменения средних длин связи с ростом нуклеарности. Так, максимально большая длина связи обнаружена у тримера железа —  $R_0 \sim 2,55 \text{ \AA}$ , а минимальная средняя длина связи у пентамера железа —  $R_0 \sim 2,38 \text{ \AA}$ . Они, соответственно, выше и ниже длины связи в кристалле железа —  $R_0 \sim 2,52 \text{ \AA}$ .

Из колонки 6 таблицы следует, что изменение жесткости связей внутри малых магнитных кластеров подгруппы железа различно. Обращает на себя

внимание тетраэдрическая структура. В случае кобальта константа упругости минимальна, ей соответствует частота нулевых колебаний  $w^0(\text{Co}) = 205 \text{ см}^{-1}$ , напротив, в случае никеля это самая жесткая структура с частотой нулевых колебаний  $w^0(\text{Ni}) = 319 \text{ см}^{-1}$ . Заметим, что в случае никеля тетраэдр сильно искажен, а в случае кобальта имеет идеальную геометрию. При этом видны противоположные в случае кобальта и никеля закономерности в изменении жесткости связей атомов. Для кобальта при увеличении нуклеарности от 2 до 6 частоты нулевых колебаний проходят через хорошо выраженный при  $n = 4$  симметрич-

ный минимум, а в случае никеля при  $n = 4$  выявлен симметричный максимум.

На рисунке 1 показано изменение энергии полной атомизации магнитных кластеров  $\text{Fe}_n$ ,  $\text{Co}_n$ ,  $\text{Ni}_n$  ( $n = 2 - 6$ ), полученной в результате вариационных расчетов методом гибридного функционала плотности B3LYP. Видно, что имеет место закономерность монотонного возрастания физической величины энергии полной диссоциации  $E_{\text{cb}}$  с ростом нуклеарности. При этом энергия диссоциации кобальта и никеля превышает энергию диссоциации магнитных кластеров железа той же нуклеарности приблизительно на 1 эВ.

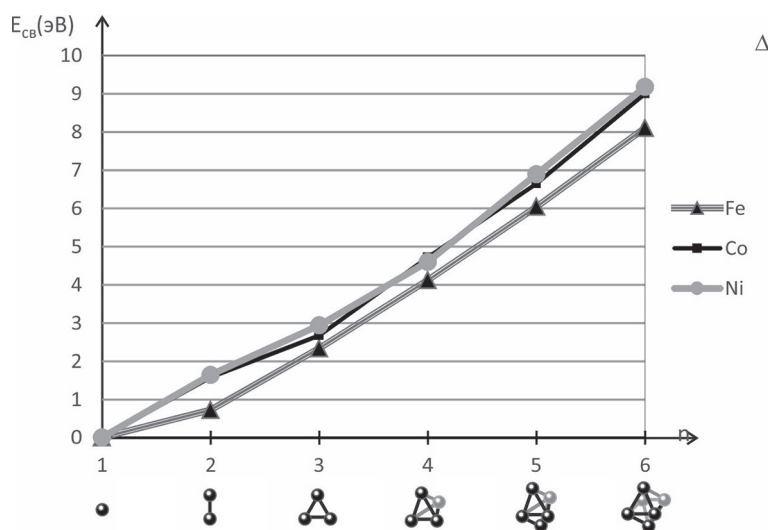


Рис. 1. Энергии полной атомизации магнитных кластеров  $\text{Fe}_n$ ,  $\text{Co}_n$ ,  $\text{Ni}_n$

Особый интерес вызывает сопоставление полученных результатов с данными экспериментов. На рисунках 2–4 представлены сравнения рассчитанных

и экспериментально полученных энергий поатомной диссоциации кластеров железа, кобальта и никеля соответственно.

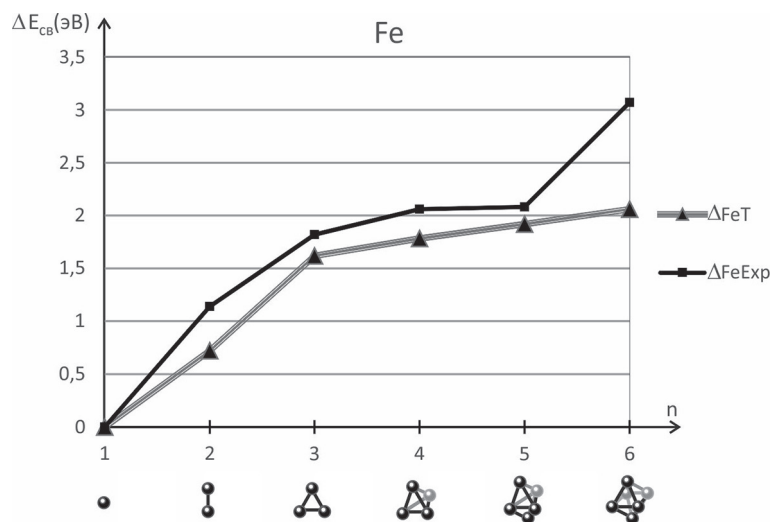
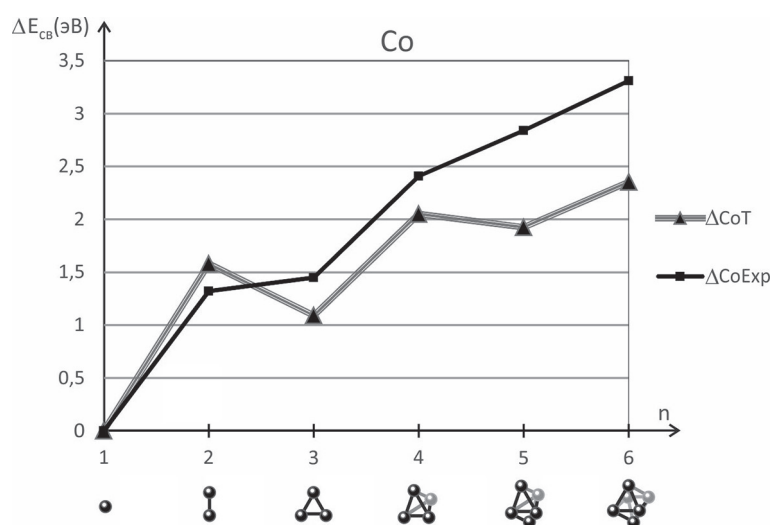
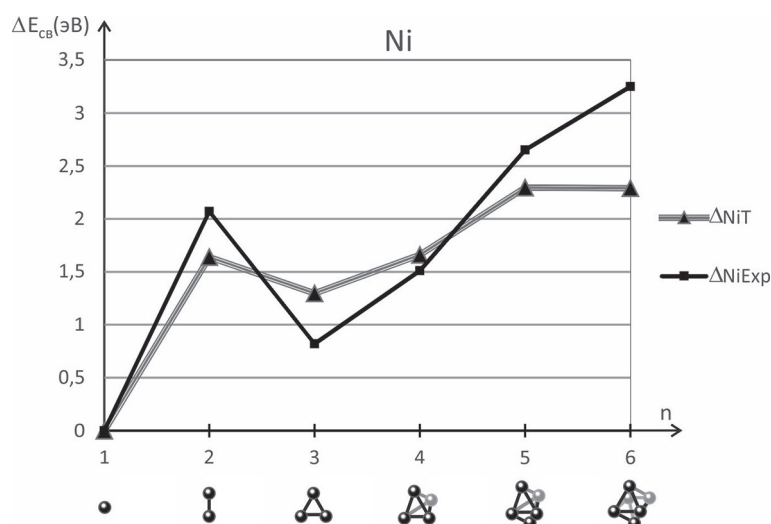


Рис. 2. Энергии полной атомизации магнитных кластеров  $\text{Fe}_n$

Рис. 3. Энергии полной атомизации магнитных кластеров Co<sub>n</sub>Рис. 4. Энергии полной атомизации магнитных кластеров Ni<sub>n</sub>

Энергии вычисляются по простой формуле  $\Delta E_{cb}(n) = E_{cb}(n) - E_{cb}(n-1)$ . Это энергия, затрачиваемая на отрыв одного атома от  $n$ -атомного кластера в его основном стационарном состоянии с переводом в основное стационарное состояние атомного кластера с нуклеарностью  $(n - 1)$ .

Экспериментальные данные взяты из работ: [3] — для кластеров железа; [4] — для кластеров кобальта; [2] — для кластеров никеля. На рисунках 2–4 хорошо видно, что достигнуто удовлетворительное описание данных эксперимента по численным значениям дифференциальной энергии атомизации кластеров. Наиболее значительные отклонения, около 1 эВ (~30 %), выявились в случае октаэдра всех трех металлов, а также в случае пентаэдра кобальта.

### Заключение

В настоящее время особую роль в разработках новых квантовых технологий для информационных систем, нано- и биотехнологий, биомедицины стали играть требования к уровню точности описания физико-химических свойств субнанометровых квантовых частиц. Это относится и к малым магнитным кластерам атомов железа, кобальта и никеля в основном и возбужденных состояниях, имеющих специальные квантовые особенности устойчивости спин-поляризованных состояний в зависимости от нуклеарности и состава.

В данной работе проведено исследование структурно-энергетических спин-поляризованных состояний нуль-заряженных кластеров Fe<sub>n</sub>, Co<sub>n</sub>, Ni<sub>n</sub> ( $n = 2-6$ ). Численные расчеты были выполнены методом гибридного нелокального функционала плотности B3LYP в базе def2-TZVP.

Из анализа результатов моделирования можно сделать общие выводы.

1. Теоретически полученные в работе закономерности изменения, важной для описания термодинамической устойчивости малых магнитных кластеров подгруппы железа энергии диссоциации кластеров на атомы  $\Delta E_{cb}(n)$ , хорошо качественно и удовлетворительно численно описывают экспериментально обнаруженные тенденции. В частности, монотонный

рост этой энергии с ростом нуклеарности для случая железа и немонотонный ход в области нуклеарностей  $n = 2 - 4$  кобальта и никеля.

2. Рассчитанные параметры магнитно-структурных характеристик кластеров также хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

Несомненно, в будущем потребуется дальнейшее исследование этой задачи как методами натурального, так и компьютерного экспериментов.

## Библиографический список

1. Armentrout P.B., Hales D.A., Lian L. Collision-Induced Dissociation of Transition Metal Cluster Ions // *Advances in Metal and Semiconductor Clusters*; Duncan, M.A., Ed.; JAI: Greenwich, 1994. Vol. 2.
2. Lian L., Su C.-X., Armentrout P.B. Collision-induced Dissociation of  $Ni_n^+$  ( $n = 2 - 18$ ) with Xe: Bond Energies, Geometrical Structures, and Dissociation Pathways // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 96. DOI: 10.1063/1.462406.
3. Lian L., Su C.-X., Armentrout P.B. Collision-induced dissociation of  $Fe_n^+$  ( $n = 2 - 19$ ) with Xe: Bond energies, geometric structures, and dissociation pathways // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 97. DOI: 10.1063/1.463912.
4. Hales D.A., Su C.-X., Lian L., Armentrout P.B. Collision-induced Dissociation of  $Co_n^+$  ( $n = 2 - 18$ ) with Xe: Bond Energies of Cationic and Neutral Cobalt Clusters, Dissociation Pathways, and Structures // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 100. DOI: 10.1063/1.466636.
5. Castro M., Jamorski C., Salahub D.R. Structure, bonding, and magnetism of small Fe., Co, and Ni clusters,  $n < 5$  // *Chemical Physics Letters*. 1997. Vol. 271. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00420-X.
6. Lombardi J.R., Davis B. Periodic Properties of Force Constants of Small Transition-Metal and Lanthanide Clusters // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. DOI: 10.1021/cr010425j.
7. Perez M., Munoz F., Mejia-Lopez J., Martinez G. Physical and chemical properties of  $Co_nCu_m$  nanoclusters with  $n = 2-6$  atoms via ab-initio calculations // *J. of Nanopart Res.* 2012. Vol. 14. DOI: 10.1007/s11051-012-0933-2.
8. Gutsev G.L., Belay K.J., Gutsev L.G., Weatherford C.A. Modification of Magnetic Properties of Iron Clusters by Doping and Adsorption From a Few Atoms to Nanoclusters // *Modification of Magnetic Properties of Iron Clusters by Doping and Adsorption*. SpringerBriefs in Molecular Science. Springer, Cham, 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-27886-5\_1.
9. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. DOI: 10.1063/1.464913.
10. Lee Ch., Yang W., and Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev.* 1988. Vol. B 37. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
11. ORCA, An Ab Initio, DFT and Semiempirical electronic structure package. Version 4.2.0. Department of theory and spectroscopy. Directorship: Frank Neese. Max Planck Institute fuer Kohlenforschung, Kaiser Wilhelm Platz 1, D-45470 Muelheim/Ruhr, Germany. 2019. URL: [www.orcaforum.kofo.mpg.de](http://www.orcaforum.kofo.mpg.de).