بررسی خواص الکترونی، مغناطیسی و اعداد جادویی خوشه‌های آهن بسیار کوچک(Fe_n, $n\leq9$) : محاسبات نظریهٔ تابعی چگالی اسپین–قطبیده

مهناز محمدی[G,1]، لیلا علی‌چراغی[2]، بهرام خوشنویسان[2]

[1]دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران

[2]دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کیلومتر٦ بلوار قطب راوندی، کاشان، ایران

چکیده

در این مقاله انرژی پیوند، خواص الکترونی و مغناطیسی نانوخوشه‌های آهن ۲ تا ۹ اتمی در چارچوب محاسبات کوانتومی با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی اسپین–قطبیده و با تقریب GGA مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد گشتاور مغناطیسی هر اتم در خوشه آهن بزرگتر از گشتاور مغناطیسی هر اتم در بلور آن می‌باشد و با افزایش اندازهٔ خوشه به‌سمت گشتاور مغناطیسی هر اتم در بلور آهن پیش می‌رود. به‌علاوه انرژی پیوند هر اتم با افزایش اندازهٔ خوشه افزایش می‌یابد و به‌سمت انرژی پیوند بلور ماده پیش می‌رود. در این مطالعه اولین خوشهٔ جادویی برای خوشه‌های آهن، خوشه با ۷ اتم محاسبه شد. نتایج حاصل با مقادیر تجربی توافق قابل قبولی نشان می‌دهد که نشان دهندهٔ دقت محاسبات و استفاده از تقریب‌های مناسب می‌باشد. نتایج حاصل در زیست پزشکی و صنعت اسپینترونیک دارای کاربرد می‌باشد.

کلیدواژگان: نانوخوشه‌های آهن، گشتاور مغناطیسی، اعداد جادویی، نظریهٔ تابعی چگالی

مقدمه

نانوساختارهای فلزات واسطه دارای اهمیت زیادی در صنعت نانو مواد می‌باشند، از جمله این نانوساختارها خوشه‌ها می‌باشد. خوشه‌ها مجموعه‌ای از اتم‌ها هستند که از نظر اندازه بین مولکول و بلور قرار می‌گیرند لذا محدوده‌ای بین دهم تا صدم نانومتر را شامل می‌شوند [۱].

قابل ذکر است که خوشه‌ها لزوماً قسمتی از بلور ماده نیستند، بلکه پلی بین اتم‌ها و بلور می‌باشند. این نانوساختارها به‌دلیل داشتن نسبت بالای تعداد اتم‌های روی سطح به داخل حجم و خواص کوانتومی وابسته به اندازه، دارای ویژگی‌های متفاوتی نسبت به حالت بلور خودشان می‌باشند. ویژگی‌های وابسته به اندازه و ساختار سطحی خوشه‌های فلزات واسطه یکی از موضوعات دارای اهمیت در فیزیک است. ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خوشه‌ها مانند خواص مغناطیسی و واکنش‌پذیری شیمیایی می‌تواند با آنالیز هندسی و ساختار الکترونی خوشه‌ها تعیین شود. برای مثال، ویژگی‌های مغناطیسی خوشه‌های فلزات واسطه به تغییرات طول پیوند، ساختار هندسی، اندازهٔ خوشه و میزان پر بودن اوربیتال d در خوشه‌های فلزات واسطه بستگی دارد.

*نویسندهٔ مسئول: mohammadi.m@qut.ac.ir

خوشه‌های آهن به‌دلیل خاصیت مغناطیسی که دارا هستند دارای کاربردهای فراوانی می‌باشند از جمله:

۱) کاربردهای زیست‌پزشکی مانند دارورسانی، جداسازی DNA از سلول و کنتراست تشدید مغناطیسی [۵-۲].

۲) کاربرد در تصفیه آب، به‌وسیله رسوب دادن یون‌های فلزات سمی مانند کبالت، کروم و سرب [٦].

۳) ساخت مواد جدید به‌وسیلهٔ این نانو خوشه‌ها [۷،۸].

٤) کاربردهای فنی مانند حافظه‌های مغناطیسی، دستگاه‌های نوری، سنسورها و ....[۹،۱۰].

بررسی و درک ویژگی‌های وابسته به اندازه خوشه‌ها در کاربردی کردن آنها بسیار ضروری می‌باشد.

به‌سبب اهمیت نانوخوشه‌ها تا به‌حال مطالعات تجربی و نظری فراوانی بر روی نانوخوشه‌ها، خصوصاً نانوخوشه‌های آهن انجام شده است. گزارشات تجربی با روش‌هایی مانند پروب‌های شیمیایی [۱۳-۱۱]، مطالعات فوتویونیزاسیون [۱٤،۱۵]، اندازه‌گیری‌های اشترن-گرلاخ [۱۹-۱٦]، طیف‌سنجی فوتوالکترون و طیف‌سنجی زمان پرواز جرمی(TOF) [۲۰] و آزمایش تفکیک ناشی از برخورد[1] [۲۱] نشان می‌دهند که خواص خوشه‌های آهن وابسته به‌اندازه و ساختار هندسی آنها می‌باشد.

مطالعات نظری زیادی نیز در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی و با استفاده از شبه‌پتانسیل‌ها، پتانسیل‌های تمام الکترونی و تقریب‌های LDA[2] و GGA[3] بر روی خوشه‌ها صورت گرفته است، اما علی‌رغم وجود حجم زیاد کارهای نظری و تجربی صورت گرفته، هنوز نکاتی در مورد این نانوخوشه‌ها حل نشده باقی مانده است از جمله گشتاور مغناطیسی، مغناطش غیرخطی و اعداد جادویی این خوشه‌ها.

یکی از مشخصه‌های بارز نانوخوشه‌ها اعداد جادویی می‌باشد. خوشه‌هایی که نسبت به دیگر خوشه‌ها پایدارترند نانوخوشه‌ها با اعداد جادویی نامیده می‌شوند که در نمودار طیف سنجی جرمی دارای قله‌هایی بالاتر از دیگر خوشه‌ها می‌باشند که نشان دهندهٔ فراوانی آنها نسبت به دیگر خوشه‌ها می‌باشد. ساکورایی[4] و همکارانش با استفاده از طیف‌سنجی زمان پرواز جرمی (TOF- MS) خوشه‌های جادویی ۷، ۱۳، ۱۵ و ۱۹ را برای خوشه‌های آهن گزارش کردند [۲۰].
با استفاده از روش‌های نظری نیز گزارش‌های متعددی وجود دارد. دیگوز[5] و همکارانش [۲۲] با استفاده از تقریب LSDA خوشه‌های ٦، ۸، ۱۰، ۱۳ و ۱۵ را به‌عنوان خوشه‌های جادویی معرفی کردند و همچنین نتایج دیگری مبنی بر اندازه جادویی خوشه‌های ۵ و ۹ اتمی [۲۲] و حتی ٦ اتمی [۲۳] وجود دارد. علاوه بر آن کیم[6] و همکارانش [۲٤] با روش‌های دقیق محاسبات نظریهٔ تابعی چگالی خوشه‌های ۷، ۱۳ و ۱۵ اتمی را به‌عنوان اعداد جادویی معرفی کردند.

در این مقاله انرژی پیوند، خواص مغناطیسی و الکترونی نانوخوشه‌های آهن ۲ تا ۹ اتمی با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی که یک روش حل کوانتومی سیستم‌های بس‌ذره‌ای می‌باشد، مورد بررسی قرار گرفته است. سپس اولین خوشه با اندازه جادویی محاسبه شده است. در نهایت همان‌طور که ذکر شد با توجه به گزارشات متعدد

[1] collision-induced dissociation experiments
[2] local density approximation
[3] generalize gradient approximation
[4] Sakurai
[5] Dieguez
[6] Kim

و بعضاً متناقض، نتایج حاصل از محاسبات انجام شده با دیگر مطالعات مقایسه شده است.

روش محاسبات

محاسبات با استفاده از بسته نرم‌افزاری Quantum Espresso[1] که بر مبنای نظریهٔ تابعی چگالی [۲٦]، شبه‌پتانسیل‌ها و همچنین توابع موج تخت کار می‌کند، انجام شده است. در نظریهٔ تابعی چگالی ابتدا معادله شرودینگر دستگاه بس‌ذره‌ای به یک دسته معادلات تک‌ذره‌ای تبدیل می‌شوند و سپس برای حل آنها از تقریب‌های مناسب استفاده می‌شود. مطالعات صورت گرفته برای خوشه‌های آهن نشان می‌دهند که تقریب LDA یا به‌طورکلی تقریب چگالی موضعی اسپینی برای مطالعه خوشه‌ها چندان مناسب نمی‌باشد [۲۹–۲۷ و۲۲]. با توجه به اینکه خوشه‌ها هندسه نامتقارن دارند و چگالی الکترونی در فضا یکسان نمی‌باشد، از این روی در این مقاله محاسبات تابعی چگالی اسپین‌قطبیده با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) [۳۰] از نوع Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) صورت گرفته است [۳۱]. شبه‌پتانسیل از نوع فوق‌نرم انتخاب گردید و الکترون‌های لایه ظرفیت اتم آهن به‌صورت $3s^2, 3p^6, 3d^{6.5}, 4s^1$ در نظر گرفته شد.

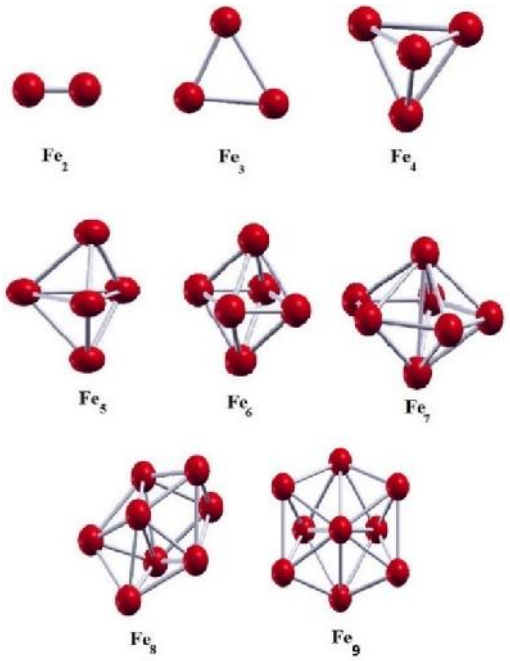
انرژی قطع، تعیین کننده ماکزیمم تعداد توابع پایه به‌کار رفته در بسط تابع موج می‌باشد. می‌دانیم که امواج تخت با انرژی زیادتر سهم کمتری در شبه‌تابع موج سیستم دارند. بنابراین از جملاتی که انرژی جنبشی آن‌ها از یک انرژی خاص بیشتر باشد صرف‌نظرمی‌کنیم. این حد بالای انرژی را انرژی قطع می‌گویند. انرژی قطع تابع بسط تابع موج الکترونی پس از بهینه سازی حدود eV ۵۰۰ در نظر گرفته شد و با استفاده از روش Methfessel-Paxton سطح فرمی با پهنای eV ۰٫۲ لکه‌دار شده است [۳۲]. به‌منظور جلوگیری از برهم‌کنش خوشه‌ها با یکدیگر، خوشه‌ها در سلول‌های ۱۲Å قرار داده شدند. تمامی ساختارها با کمینه نیرو تا حداکثر eV/Å ۰٫۰۱ بهینه‌سازی شدند.

نتایج و بحث

شکل۱ نانوخوشه‌های آهن را پس از محاسبات بهینه نشان می‌دهد. برای خوشه‌هایی که شامل بیش از دو اتم می‌باشند، می‌توان ایزومرهای ساختاری متفاوتی در نظر گرفت. ایزومرها با توجه به اینکه خوشه‌های فلزات واسطه امکان تشکیل چه ساختارهایی دارند [۳۳] و همچنین ایزومرهای پایداری را که در دیگر مطالعات به‌دست آمده‌اند را در نظر گرفته و سپس محاسبات واهلش انجام شد. در نهایت از هر گروه با تعداد اتم مشخص ایزومری که دارای کمترین انرژی بود به‌عنوان ایزومر پایدار خوشه آهن n اتمی معرفی گردید (شکل۱). نتایج محاسبات حاضر برای ساختار هندسی خوشه‌های آهن با محاسبات نظریهٔ تابعی چگالی که با استفاده از تقریب‌های متفاوتی برای خوشه‌های آهن کمتر از ۸ اتم صورت گرفته در توافق است [۲۱،۲٤،۲۵،۳٤].

طول پیوند خوشه دوتایی پس از محاسبات بهینه ۲٫۰۵ آنگستروم به‌دست آمد که قابل مقایسه با نتایج تجربی به‌دست آمده ۲٫۰۲±۰٫۱۳Å می‌باشد [۳۵]. به‌طور کلی می‌توان گفت با افزایش اندازه خوشه طول پیوندها نیز به‌دلیل افزایش تعداد پیوند هر اتم افزایش می‌یابد که خود سبب تضعیف قدرت پیوند شده و در نتیجه با افزایش اندازه خوشه‌ها میانگین طول پیوند در خوشه به‌سمت بلور آهن که با استفاده از همین روش محاسبات Å ۲٫٤۹ (که در ساختار bcc محاسبه شده) به‌دست آمده پیش می‌رود.

[1] http://www.quantum-espresso.org/



شکل۱. هندسه حالت پایدار خوشه‌های ۲ تا ۹ اتمی پس از محاسبات بهینه.

به‌منظور بررسی پایداری خوشه‌ها با استفاده از نتایج به‌دست آمده میانگین انرژی پیوند برای هر اتم با استفاده از رابطهٔ زیر محاسبه شد [۳۳]:

$$E_B=(nE_{Atom}-E_{Cluster})/n \qquad ۱$$

که در آن E_{Atom} و $E_{Cluster}$ به‌ترتیب انرژی اتم منزوی و انرژی کل خوشه می‌باشد. همچنین n تعداد اتم‌های خوشه می‌باشد. شکل۲- الف نمودار انرژی پیوند برحسب افزایش اندازه خوشه می‌باشد. همان‌طور که از روی نمودار مشخص است با افزایش اندازه خوشه، انرژی پیوند افزایش می‌یابد و به‌سمت انرژی پیوند بلور ماده پیش می‌رود. مقدار انرژی پیوند کپه ماده eV ۴٫۸۹ محاسبه شد که با مقدار تجربی آن eV ۴٫۲۸ در توافق می‌باشد [۳۶].

علاوه بر آن در نمودار نتایج حاصل با دیگر گزارشات نیز مقایسه شده‌اند.

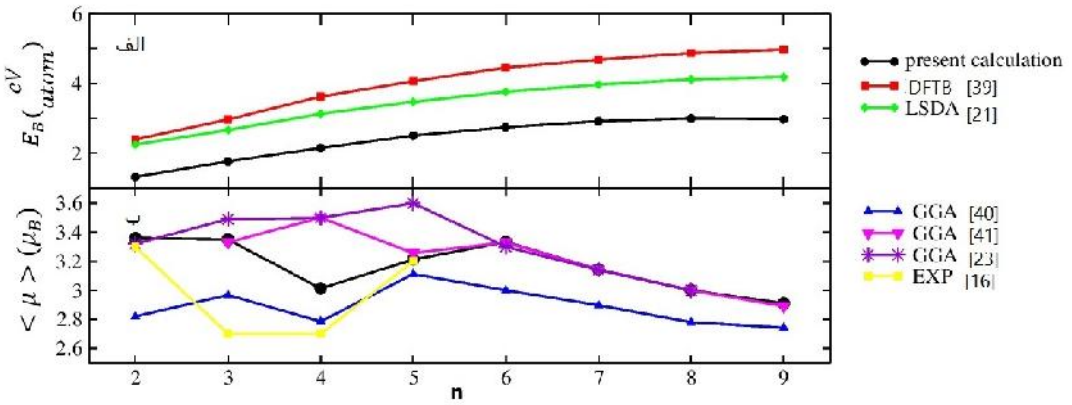
یکی از خواص قابل توجه وابسته به اندازه نانوخوشه‌های فلزات واسطه، خواص مغناطیسی آنها می‌باشد.

میانگین گشتاور مغناطیسی هر اتم با استفاده از رابطهٔ زیر محاسبه شد :

$$\mu=(m_u-m_d)/n \qquad ۲$$

که در آن m_u و m_d به‌ترتیب تعداد الکترون‌ها با اسپین اکثریت و تعداد الکترون‌ها با اسپین اقلیت می‌باشد [۳۳].

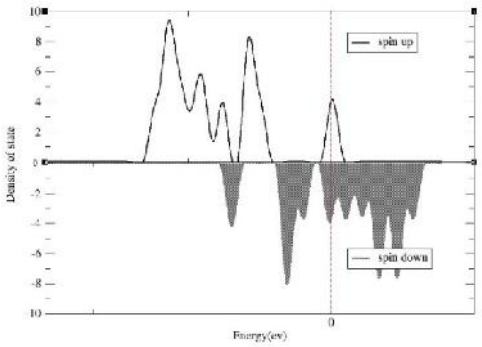
شکل۲-ب نمودار تغییرات میانگین گشتاور مغناطیسی برحسب افزایش اندازه را نشان می‌دهد. اندازه گشتاور مغناطیسی برای این نانو خوشه‌ها تقریباً $۳\mu_B$ است. در خوشهٔ ٤ اتمی شاهد کاهش گشتاور مغناطیسی هستیم که این کاهش در داده‌های تجربی نیز مشاهده می‌شود. به‌طورکلی نتایج حاصل در مقایسه با داده‌های تجربی که در شکل۲-ب نشان داده شده دارای تطابق خوبی می‌باشد در حالی که مطالعات قبلی این تطابق را در خوشه‌هایی کمتر از ٦ اتم را نشان نمی‌دهند که این تفاوت مربوط به‌عوامل متفاوتی از جمله تقریب و شبه پتانسیل به‌کار برده شده و همچنین دقت محاسبات می‌باشد. به‌علاوه گشتاور مغناطیسی به‌ازای هر اتم در خوشه‌ها بیشتر از گشتاور مغناطیسی به‌ازای هر اتم در بلور ماده است که در پژوهش حاضر با استفاده از همین روش برابر با $۲٫٦۸\mu_B$ به‌دست آمده است. از طرفی گشتاور مغناطیسی خوشه‌ها مقداری بین گشتاور مغناطیسی بلور و اتم آهن منزوی می‌باشد و همانگونه که در نمودار شکل۲-ب مشاهده می‌شود با افزایش اندازه خوشه میانگین گشتاور مغناطیسی هر اتم کاهش می‌یابد.



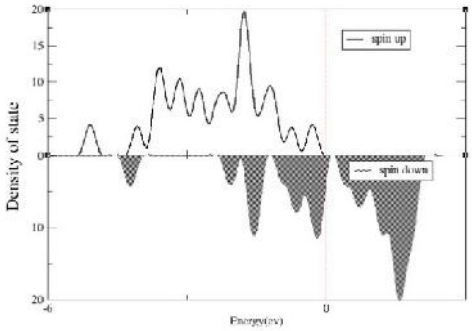
شکل۲. نمودار انرژی پیوند هر اتم (الف) و نمودار میانگین گشتاور مغناطیسی هر اتم (ب) برحسب افزایش اندازه خوشه. ضمناً نتایج با دیگر گزارشات نیز مقایسه شده‌اند

به‌منظور بررسی دقیق‌تر بار انتقال یافته با روش Lowdin charge نیز محاسبه شد [۳۷] نتایج نشان می‌دهد که در خوشه‌ها میزان بار اوربیتال d نسبت به اتم منزوی آهن بیشتر می‌باشد که این موضوع باعث ایجاد اوربیتال غنی d و در نهایت منجر به کاهش گشتاور مغناطیسی خوشه نسبت به حالت اتم منزوی می‌شود. از طرفی کاهش هم‌پوشانی اتم‌های سطحی در روی خوشه باعث افزایش گشتاور مغناطیسی نسبت به حالت بلوری آن می‌شود.

شکل۳ و ٤ چگالی حالات الکترونی جزئی مربوط به اسپین بالا و پایین خوشه‌های ۲ و ۵ اتمی را برای نمونه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود چگالی حالات الکترونی روی سطح فرمی مخالف صفر می‌باشد و سیستم خواص فلزی نشان می‌دهد. از طرفی در مورد خوشه ۵ اتمی دیده می‌شود که سیستم تنها از یک کانال دارای رسانندگی می‌باشد (اسپین پایین)، این رفتار در بقیه خوشه‌ها نیز مشاهده شد، این ویژگی در کاربرد نانوخوشه‌های آهن در صنعت اسپینترونیک بسیار حائز اهمیت می‌باشد.



شکل۳. چگالی حالات الکترونی جزئی خوشه دو اتمی آهن.



شکل٤. چگالی حالات الکترونی جزئی خوشه پنج اتمی آهن.

یکی از ویژگی‌های بارز نانوخوشه‌ها، خوشه‌هایی با اندازه جادویی می‌باشد. روش مرسوم برای تعیین نانو خوشه‌ها با اندازهٔ جادویی و پایداری نسبی آن‌ها نسبت به دیگر خوشه‌ها محاسبه وردش دوم انرژی می‌باشد. در این روش اختلاف محدود مرتبه دوم انرژی کمینه کل طبق رابطه۳ به‌دست می‌آید [۳۸]:

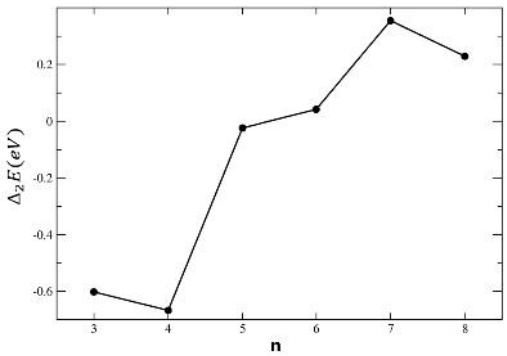
$$\Delta_2 E(n) = E(n-1)-2E(n)+E(n+1) \qquad ۳$$

رابطهٔ۳ پایداری نسبی خوشهٔ n اتمی را نسبت به خوشه‌های n-1 و n+1 اتمی نشان می‌دهد بنابراین در نمودار وردش دوم برحسب اندازه در نانو خوشه‌هایی با اندازه جادویی انتظار قله مرتفع می‌رود. شکل۵ نمودار اختلاف محدود مرتبهٔ دوم انرژی کمینه کل خوشه‌های آهن برحسب اندازه خوشه می‌باشد، همان‌طور که مشخص است خوشه آهن با ۷ اتم دارای قله می‌باشد و نسبت به دو خوشه مجاورش پایدارتر می‌باشد، در نتیجه این خوشه اولین اندازه جادویی نانو خوشه آهن می‌باشد. از طرفی نانوخوشه ۵ اتمی نیز نسبت به خوشه ٤ اتمی پایدارتر می‌باشد ولی به‌دلیل افزایش انرژی خوشه ٦ اتمی نسبت به آن نمی‌توان آن را به‌عنوان خوشه با اندازه جادویی معرفی کرد. نتیجه حاصل با نتایج تجربی توافق دارد که نشان دهندهٔ دقت محاسبات و مناسب بودن تقریب‌های مورد استفاده می‌باشد.

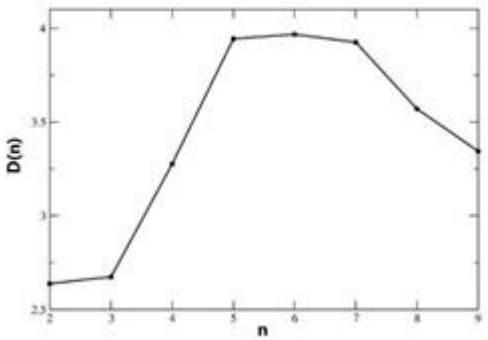
روش دیگر بررسی پایداری نانوخوشه‌ها انرژی واپاشی می‌باشد. که در حالت خاص، انرژی واپاشی یک خوشه آهن n اتمی به خوشه n-1 اتمی (خوشه مجاور) از رابطه٤ محاسبه می‌شود [۳۸] و طبق تعریف انرژی لازم برای شکستن یک نانوخوشه به اجزاء کوچکتر می‌باشد.

$$D(n) = E_{tot}(n-1)+E(1)-E_{tot}(n) \qquad ٤$$

با توجه به شکل٦ در خوشه ۵ اتمی شاهد افزایش انرژی واپاشی هستیم ولی در خوشهٔ ۸ اتمی انرژی واپاشی به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد که این روند نشان دهندهٔ پایداری نسبی خوشه‌های۵ و ۷ اتمی می‌باشد که با شکل۵ هم‌خوانی دارد.



شکل۵. اختلاف محدود مرتبه دوم انرژی کمینه کل خوشه‌های آهن برحسب اندازه خوشه.



شکل٦. انرژی واپاشی (الکترون‌ولت) کل خوشه‌های آهن برحسب اندازه خوشه.

نتیجه‌گیری

در این مقاله خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی نانو خوشه‌های آهن ۲ تا ۹ اتمی در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی اسپین–قطبیده مورد بررسی قرار گرفته است. انرژی پیوند با افزایش اندازه خوشه افزایش می‌یابد و به‌سمت انرژی پیوند بلور آهن می‌رود. نتایج نشان می‌دهد گشتاور مغناطیسی هر اتم در خوشه آهن بزرگتر از گشتاور مغناطیسی هر اتم در بلور آن می‌باشد و با افزایش اندازهٔ خوشه (بیشتر از ٦) اتم به‌طور میانگین به‌ازای هر اتم کاهش می‌یابد. به‌علاوه تغییرات گشتاور مغناطیسی خوشه‌های کوچکتر با نتایج تجربی دارای تطابق است که نشان دهنده دقت محاسبات می‌باشد. چگالی حالات

الکترونی جزئی مربوط به اسپین بالا و پایین نشان دهندهٔ رفتار نیمه‌فلزی خوشه‌ها (غیر از خوشه۲ اتمی) می‌باشد. به‌علاوه محاسبه اختلاف محدود مرتبه دوم انرژی کمینه کل خوشه‌های آهن و انرژی واپاشی نشان می‌دهد که خوشهٔ ۷ اتمی اولین خوشه با اندازهٔ جادویی می‌باشد. نتایج حاصل در زیست پزشکی و صنعت اسپینترونیک می‌تواند مفید باشد.

مرجع‌ها

[1] H.S. Nalwa, Nanoclusters, Nanocrystal, American Scientific Publisher, (2003).

[2] O.V. Salata, Applications of nanoparticles in biology and medicine, *Journal of Nanobiotechnology* 2 (2004) 1.

[3] E. Duguet, S. Vasseur, S. Mornet, J.M. Devoisselle, Magnetic nanoparticles and their applications in medicine, *Nanomedicine* 1 (2006) 157.

[4] M. Shinksi, Functional magnetic particles for medical application, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 94(6) (2002) 606.

[5] Q.A. Pankhurst, J. connolly, S.K. Joes, J. Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *Journal of Applied Physics* 36 (2003) R167.

[6] X. Qu, P. J.J Alvarez, Q. Li, Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water research* 47 12 (2013) 3931.

[7] U. Schubert, Organofunctional Metal Oxide Clusters as Building Blocks for Inoorganic-Organic Hybrid Materials, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 31 (2004) 19.

[8] F. Stellacci, Nanoscale materials: A new season, *Nature Materials* 4 (2005) 113.

[9] S.D. Bader, Colloquium: Opportunities in nanomagnetism, *Reviews of Modern Physics* 78 (2006) 1.

[10] C. Pecharroman, A. Esteban-Cubillo, I. Montero, J.S. Moya, Monodisperse and Corrosion-Resistant Metallic Nanoparticles Embedded into Sepiolite Particles for Optical and Magnetic Applications, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 3043.

[11] E.K. Parks, B.H. Weiller, P.S. Bechthold, W.F. Hoffman, G.C. Nieman, L.G. Pobo, S.J. Riley, Chemical probes of metal cluster structure: Reactions of iron clusters with hydrogen, ammonia, and water, *The Journal of Chemical Physics* 88 (1988) 6260.

[12] E.K. Parks, B.H. Weiller, P.S. Bechthold, W.F. Hoffman, G.C. Nieman, L.G. Pobo, S.J. Riley, Chemical probes of metal cluster structure: Reactions of iron clusters with hydrogen, ammonia, and water, *The Journal of Chemical Physics* 88 (1988) 1622.

[13] E.K. Parks, B.J. Winter, T.D. Klots, S.J. Riley, Evidence for polyicosahedral structure in ammoniated iron, cobalt, and nickel clusters, *The Journal of Chemical Physics* 96 (1992) 8267.

[14] S. Yang, M.B. Knickelbein, Photoionization studies of transition metal clusters: Ionization potentials for Fe_n and Con, *The Journal of Chemical Physics* 93 (1990) 1533.

[15] M. Pellarin, B. Baguenard, J.L. Vialle, J. Lerme´, M. Broyer, J. Miller, A. Perez, Evidence for icosahedral atomic shell structure in nickel and cobalt clusters. Comparison with iron clusters, *The Journal of Chemical Physics letters* 217 (1994) 349.

[16] D.M. Cox, D.J. Trevor, R.L. Whetten, E.A. Rohlfing, A. Kaldor, Magnetic behavior of free-iron and iron oxide clusters, *Physical Review B* 32 (1985) 7290.

[17] W.A. de Heer, P. Milani, A. Chatelain, Spin Relaxation in Small Free Iron Clusters, *Physical Review Letters* 65 (1990) 488.

[18] I.M.L. Billas, A. Chatelain, W.A. de Heer, Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt, and Nickel Clusters, *Science* 265 (1994) 1682.

[19] I.M.L. Billas, J.A. Becker, A. Chatelain, W. A. de Heer, Magnetic Moments of Iron Clusters with 25 to 700 Atoms and Their Dependence on Temperature, *Physical Review Letters* 71 (1993) 4067.

[20] M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, K. Suzuki, Magic numbers in transition metal (Fe, Ti, Zr, Nb, and Ta) clusters observed by time-offlight mass spectrometry, *The Journal of Chemical Physics* 111 (1999) 235.

[21] L. Lian, C.-X. Su, P.B. Armentrout, Collisioninduced dissociation of Fe+n (n=2–19) with Xe: Bond energies, geometric structures, and dissociation Pathways, *The Journal of Chemical Physics* 97 (1992) 4072.

[22] O. Dieguez, M.M.G. Alemany, C. Rey, P. Ordejon, L.J. Gallego, Densityfunctional calculations of the structures, binding energies, and magnetic moments of Fe clusters with 2 to 17 atoms, *Physical Review B* 63 (2001) 205407.

[23] Q.M. Ma, Z. Xie, J. Wang, Y. Liu, Y.C. Li, Structures, binding energies and magnetic moments of small iron clusters: A study based on all-electron DFT, *Solid State Communications* 142 (2007) 114.

[24] S. Yu, S. Chen, W. Zhang, L. Yu, Y. Yin,Theoretical study of electronic structures and magnetic properties in iron clusters n≤8, *The Journal of Chemical Physics letters* 446 (2007) 217.

[25] E. Kim, A. Mohrland, P.F. Weck, T. Pang, K.R. Czerwinski, D. Tmanek, Magic numbers in small iron clusters: A first-principles study, *The Journal of Chemical Physics letters* 613 (2014) 59.

[26] w. Kohn, L. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review* 140 (1965) 1133.

[27] J.L. Chen, C.S. Wang, K.A. Jackson, M.R. Pederson, Theory of magnetic and structural ordering in iron clusters, *Physical Review B* 44 (1991) 6558.

[28] X.G. Gong, Q.Q. Zheng, Local spin-density electronic structures and magnetic, properties of small iron clusters, *Journal of Physics: Condensed Matter* 7 (1995) 2421.

[29] B.I. Dunlap, Symmetry and cluster magnetism, *Physical Review A* 41 (1990) 5691.

[30] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Physical Review B* 46 (1992) 6671.

[31] J.P Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*77 (1996) 3875.

[32] M. Methfessel, A.T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Physical Review B* 40 (1989) 3616.

[33] T. Pawluk, Y. Hirata and L. Wang, “Studies of Iridium Nanoparticles Using Density Functional Theory Calculations”, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 20817-20823.

[34] G.L. Gutsev, J.C.W. Bauschlicher, Electron Affinities, Ionization Energies, and Fragmentation Energies of Fe_n Clusters (n = 2−6): A Density Functional Theory Study, *The Journal of Physical Chemistry A* 107 (2003) 7013.

[35] H. Purdum, P.A. Montano, G.K. Shenoy, and T. Morrison, Extended-x-ray-absorption-fine-structure study of small Fe molecules isolated in solid neon, *Physical Review B* 25 (1982) 4412.

[36] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, New York, Wiley and Sons, (1986).

[۳۷] م.محمدی، ب.خوشنویسان، بررسی ابتدا به ساکن اثر افزونی پتاسیم در ساختارهای الکترونی و بلوری نمونه ابرسانای YBKCO، *مجلهٔ پژوهش سیستم‌های بس‌ذره‌ای* ٤(١٣٩١)١١.

[۳۸] ح. نجف‌وند زاده، ح. کهنوجی، ج. هاشمی‌فر، ه. اکبرزاده، بررسی ابتدا به ساکن خواص ساتاری، مغناطیسی و الکترونی نانوخوشه‌های مس و نقره و آلیاژهای آنها با یک اتم پالادیوم، *مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران* ١٤ (١٣٩٣) ٢٤٩.

[39] C. Kohler, G. Seifert, T. Frauenheim, Density functional based calculations for Fe_n $(n \leq 32)$, *Chemical Physics* 309 (2005) 23-31.

[40] Z.D. Cheng, J. Zhu, z. Tang, Noncollinear Magnetism Calculation of Iron Clusters with Spin-Orbit Coupling, *Chinese Physics Letters* 28 (2011) 037501.

[41] Z.S. ljivancanin, A. Pasquarello, Supported Fe Nanoclusters: Evolution of Magnetic Properties with Cluster Size, *Physical Review L* 90 (2003) 247202.

Investigation of electronic structures, magnetic properties and magic numbers in small iron clusters(Fe_n, $n \leq 9$): A spin-polarized density functional study

Mahnaz Mohammadi*[,1], Leila Alicheraghi[2], Bahram Khoshnevisan[2]

[1]Department of Physics, Faculty of Science, Qom University of Technology, Qom, Iran

[2]Department of Physics, University of Kashan, Kashan 87317-51167, Iran

Abstract

Spin-polarized Density functional calculations with the generalized gradient approximation (GGA) were employed for a systematic study of electronic structures, magnetic properties and magic numbers of Fe_n aggregates with $n \leq 9$ atoms**.** The results show that the magnetic moment of per atom in each nano-cluster is higher than those of their bulk material magnetic moment. In general, our results show that the magnetic moment per atom of the nano-clusters grows with the size of the clusters. In addition, the average binding energy increases monotonically with the increase of n and become comparable to the bulk values. Nano cluster with 7 atoms is the first magic number and this result is in good agreement with the experimental reports, showing that the approximations are proper. The study suggests that such Fe nano-clusters may be useful in biomedical and spintronic industry.

Keywords: Fe nano-clusters, magnetic moment, magic numbers, density functional theory

* Corresponding Author: m.mohammadi_2@grad.kashanu.ac.ir