

Ni_xZr_y ($x : y = 12$ 或 21) 团簇的量子化学研究*

董昆明, 王艺平, 林梦海**, 莫亦荣, 吴玮, 张乾二

(厦门大学化学系, 物理化学研究所, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要: 根据化学键理论和拓扑学原理, 设计了非晶态团簇 Ni_xZr_y ($x : y = 12$ 或 $21, x + y \leq 9$) 的几十种可能的构型, 并应用量子化学从头算方法对它们的几何构型进行了优化, 分析比较了这些构型的能量和稳定性。结果表明对于 Ni_xZr_y ($x : y = 12$) 低对称性的平面构型最稳定, 而 Ni_xZr_y ($x : y = 21$) 三棱柱构型最稳定。这可能是由于两者外层价电子的数量差异所致: Zr 仅有 4 个价电子, 较适宜配位数低的平面构型, 而 $Ni(4s^23d^8)$ 更适宜立体构型。

关键词: 非晶态; 团簇; Ni_xZr_y ; 从头算

中图分类号: O641.1 文献标识码: A

1 前言

非晶态合金也被称为金属玻璃或非结晶合金, 它具有独特的结构特征, 即短程有序, 长程无序。但由于形成的时间短暂(约小于 $1 \mu s$), 即使是最现代的实验手段也难以跟踪、研究其形成过程。目前非晶态合金的理论研究已成为国际理论界的热门课题^[1-3]。而具有非晶态合金形成能力的锆基与镍基合金体系更是引起了研究者的极大兴趣^[4]。近年来又报道 NiZr 金属玻璃中添加稀土元素可制 CO 甲醇化的催化剂^[5], 也可以作为催化剂的载体; NiZr 合金中添加 Fe 和 B, 可以生成软磁材料^[6]; NiZrTi、NiZrAl 等合金可以作为储氢材料^[7-10]; 等等。锆与镍形成的非晶态合金还具有高拉伸强度, 良好的延展性、高弹性, 及很强的抗腐蚀性, 是优良的结构材料。本文拟就 NiZr 合金玻璃中 Ni_xZr_y 小团簇的形成过程作量子化学研究。

2 计算方法

我们将 Ni 和 Zr 按照 12 或 21 的比例, 形成原子团簇, 以模拟 $Ni_{33}Zr_{67}$ 、 $Ni_{67}Zr_{33}$ 等非晶态合金。根据拓扑学原理和化学键理论, 我们设计了 Ni_1Zr_2 、 Ni_2Zr_4 、 Ni_3Zr_6 与 Ni_2Zr_1 、 Ni_4Zr_2 、 Ni_6Zr_3 团簇的几十种可能构型。通过 GAMESS95^[11] 作大量的试探计算, 对每一个 Ni_xZr_y 做全参数的几何构形优化(计算中使用了 Hay 赝势基组^[12, 13]) 获得了各种构型的能量和电子性质, 并从较稳定构型预测了团簇形成的可能途径。

3 结果和讨论

我们曾研究过 Ni 和 Zr 纯金属原子团簇的生长情况, 发现在纯金属中 Ni 和 Zr 的生长路线

* 国家自然科学基金资助项目(批准号 29892166, 29983001, 29803006)

** 通讯联系人, Email: linmh@xmu.edu.cn

收稿日期: 2000 - 07 - 20; 修回日期: 2000 - 10 - 18.

大致是由线型到平面,再到立体(直线型、V型、四边形、五角双锥、八面体)。我们设计了原子数小于等于6时的各种比例的不同构型,得到不同的生长路线和最稳定构型,本文将主要按 Ni/Zr = 21 或(12)的比例来模拟 Ni_xZr_y 非晶态合金的形成。

3.1 以 Ni 为基体时

3.1.1 Ni₂Zr₁ Ni₂Zr₁ 团簇的构型为 V 型或三角形,三角形的能量较低。这是由于两个 Ni 之间的距离由 V 型的 0.2611 nm 到三角形的 0.2467 nm,距离的缩短导致两个 Ni 之间成键。计算的结果表明两个 Ni 之间的 Mulliken 集居为 0.2561。

3.1.2 Ni₄Zr₂ 我们设计了 Ni₄Zr₂ 的五种构型:六员环、平面网状、八面体、三棱柱、椅式构型,它们的能量变化为 -160.8372 - 160.6423 a.u.,三棱柱的能量最低为 -160.8372 a.u.。在三棱柱中,2 个 Zr 原子之间的距离为 0.1848 nm, Ni - Zr 为 0.2063 nm,这样短的距离使得 Ni - Zr 间的电荷集居为 1.0858,显示出多重键的性质。而能量最高的六员环,虽然原子间的距离也较近, NiNi 间电荷集居为 0.3362, ZrZr 间电荷集居为 0.8673, NiZr 间电荷集居为 0.4914。但与三棱柱构型相比,前者原子电荷净集居较平均, Zr 失去 0.0298 e, Ni 得到 0.0149 e。而后者六员环中 Ni 得到 0.1153 e, Zr 失去 0.2307 e,分子中形成不同极性的电荷区,所以能量较高(其它几种的情况见表 1)。

表 1 Ni_xZr_y 的几何构型和能量(x : y = 12, x + y ≤ 6)

Table 1 Predicted geometric structures and energies for Ni_xZr_y(x : y = 12, x + y ≤ 6)

Cluster	Geometry	Symmetry	Mulliken overlap populations			Bond length/nm			E _{total} /a. u.
			Ni - Ni	Ni - Zr	Zr - Zr	Ni - Ni	Ni - Zr	Zr - Zr	
NiZr ₂	linear	C _{2v}			1.843		0.2659	0.1841	-44.2401
	triangle	C _{2v}		0.3265	1.6353		0.3603	0.1823	-44.2608
Ni ₂ Zr	linear	C _{2v}	0.1286	0.3389		0.2612	0.2121		-80.2944
	triangle	C _{2v}	0.2809	0.5419		0.2467	0.2719		-80.3445
Ni ₂ Zr ₄	hexatomic - ring	D _{2h}		0.5007	1.3423	0.2535	0.2565	0.1885	-88.4359
	net - like	D _{2h}	0.4318	0.5831	1.0206	0.2829	0.2162	0.276	-88.4215
	triptych	C _{2v}		0.5036	0.5554	0.215	0.3073	0.3147	-88.3447
	boat - like	C _{2v}		0.8672	1.0655		0.3334	0.1894	-88.4621
	chair - like	C _{2h}		0.1455	0.7465		0.2739	0.1802	-88.5138
Ni ₄ Zr ₂	hexatomic - ring	C _{2v}	0.3362	0.4914	0.8673	0.2576	0.2063	0.3092	-160.642
	net - like	D _{2h}		0.0675	1.5654		0.2352	0.3403	-160.834
	octahedron	D _{4h}		0.5045		0.299	0.2812	0.3706	-160.714
	triptych	C _{2v}	0.0178	1.0858		0.3497	0.308	0.1848	-160.837
	chair - like	C _{2h}	0.1248	0.7785		0.2756	0.2622	0.3924	-160.738

3.1.3 Ni₆Zr₃ 为了模拟 NiZr 合金成簇过程,对 Ni₆Zr₃ 团簇首先采用非晶合金堆积惯用的三棱柱模型: Ni₆ 形成三棱柱, Zr 原子再以不同形式堆积在 Ni₆ 周围(见图 1AD)。这一组构型有三棱柱中嵌入一层 Zr₃ 的构型 A,类似于金属紧密堆积中 ABA 排列的构型 C,还有在三棱柱侧棱上结合一个 Zr 原子的构型 B 和三棱柱中轴垂直嵌入一串 Zr 原子的构型 D。经构型优化计算后表明, A、C 两种构型较稳定。其中 A 型总能量最低。同一层中, Ni - Ni 原子间距 0.2900 nm, Zr - Zr 间距 0.2977 nm; 中层 Zr - Zr 电荷集居为 0.4666, 而 Ni - Ni 电荷集居仅为 0.2005,

$Ni - Zr$ 层间结合紧密, 电荷重叠集居达 0.6161。这个构型除了 $Ni - Ni$ 、 $Zr - Zr$ 、 $Ni - Zr$ 间形成 σ 键外, 还形成离域 π 键。HOMO - LUMO 能隙达 5.2690 eV, 故构型 A 最稳定。C 构型由于 ABA 排列, 一个 Zr 原子与四个 Ni 原子成键, $Ni - Zr$ 原子间相互作用加强, 使 $Ni - Zr$ 层靠近, 导致核间排斥能增大, 故总能略高于 A 构型。D 构型中, 三个 Zr 原子垂直嵌入, 使 Ni_6 三棱柱撑开, $Ni - Ni$ 间距达 0.4854 nm。在 $NiZr$ 合金中 Ni 有 10 个价电子, Zr 有 4 个电子, 但 Zr 的 d 轨道能量较 Ni 高, 故合金中总是 Zr 向 Ni 转移电荷。D 构型中心 Zr 原子与 6 个 Ni 原子形成弱键 (电荷重叠集居仅 0.0435) 与 2 个 Zr 形成强键 (电荷集居达 0.6046), 中心 Zr 电荷输出最多, 原子电荷净集居只剩下 3.19, 稳定性次于 A、C。

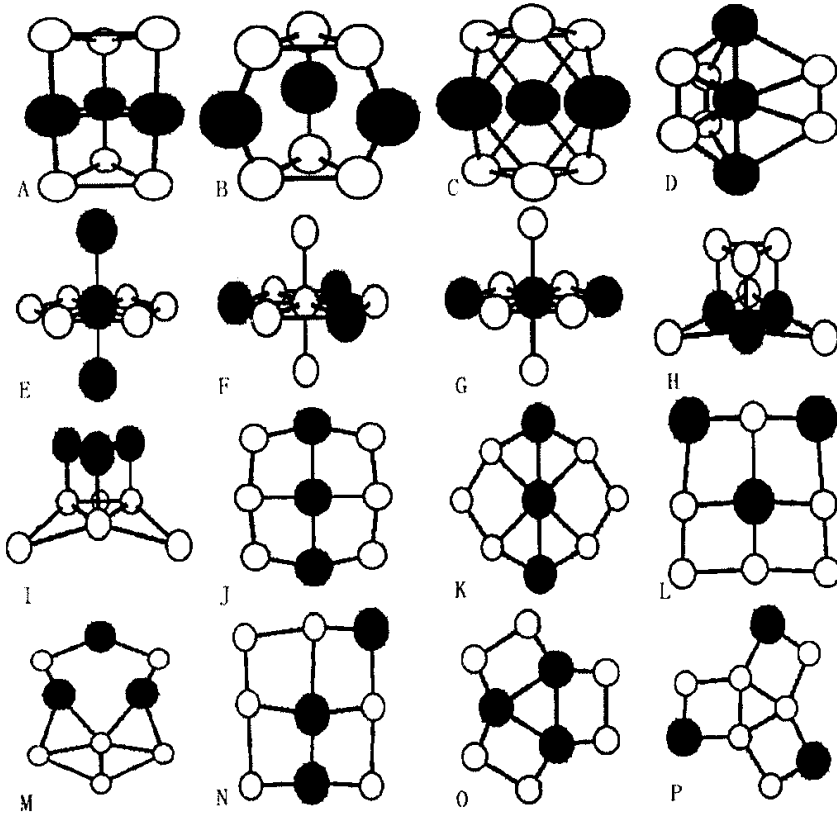


图 1 Ni_6-Zr_3 簇可能的几何构型

其中, \circ 为 Ni 原子, \bullet 为 Zr 原子

Fig. 1 Predicted geometric configuration for Ni_6-Zr_3

\circ is Ni, \bullet is Zr

另一组构型是 3 个 Zr 与 3 个 Ni 形成三棱柱骨架, 另外 3 个 Ni 原子围绕在周围 (如图 1 中 H、I)。H 构型上层 3 个 Ni 原子相互重叠成键, 并与下层的 Zr 形成双键 ($Ni - Zr$ 电荷重叠集居达 0.4600), 下层 Ni、Zr 6 个原子形成的三角形网格, 相互之间都是弱成键。(重叠集居仅 0.100.12), 故体系不大稳定。而 I 构型中 3 个 Ni 与 3 个 Zr 形成的三棱柱骨架, 不仅 $Ni - Ni$ 、 $Zr - Zr$ 、 $Ni - Zr$ 间有较强成键, 而且三棱柱骨架间还有离域键, 剩余 3 个 Ni 以弱键与三棱柱中 Ni 原子相连, 总能为 -241.0539 a.u., 该体系较 H 型稳定。总体来说, 这组构型不如上组稳定。

表 2 $\text{Ni}_6 - \text{Zr}_3$ 可能构型的 Mulliken 电荷集居分析和能量Table 2 Mulliken population analysis and energy for predicted configurations of cluster Ni_6Zr_3

Order	Symmetry	Overlap populations			Atomic populations		$E_{\text{repulsion/a.u.}}$	$E_{\text{total/a.u.}}$
		Ni - Ni	Ni - Zr	Zr - Zr	Ni	Zr		
A	D_{3h}	0.2005	0.6161	0.4665	10.1142	3.7717	305.8454	-241.1568
B	D_{3h}	0.0576	0.5807	0.3245	9.9288	4.1424	378.5904	-241.0206
C	D_{3h}	0.1554	0.3813	0.4188	10.0434	3.9132	341.9348	-241.1439
D	D_{3h}	0.9536	0.2842	0.6045	10.1163	3.1924	315.7665	-241.0258
						4.0550		
E	D_{6h}	0.4817	0.1445	0.4360	10.0860	3.9637	337.4463	-240.9787
						3.5566		
F	D_{3h}	0.6903	0.8083	-	9.4844	3.9416	343.0742	-241.0378
					10.3753			
G	D_{2h}	0.5521	0.4588	0.2256	10.0369	3.9367	324.3874	-240.7871
					10.1165			
H	C_{3v}	0.2897	0.4583	0.1050	10.1102	3.8684	320.5932	-240.9900
					10.0013			
I	C_{3v}	0.5647	0.6923	0.2764	9.9602	4.0384	238.9546	-241.0539
J	D_{2h}	0.0772	0.6073	0.4613	10.2572	3.8141	286.3732	-241.1176
					10.0202	3.7764		
K	D_{2h}	0.3610	0.4222	0.5616	9.9955	4.1473	311.6526	-241.0701
					9.9718	4.1393		
L	C_{2v}	0.6356	0.5005	0.1116	10.1588	4.0192	315.4871	-241.1055
					9.9958	3.4480		
M	C_{2v}	0.1166	0.7068	0.4128	10.2950	3.7582	286.8382	-241.1186
			0.4240		9.9304	3.6604		
N	C_1	0.4526	0.7162	0.8667	10.2228	3.7562	293.8072	-241.1385
		0.1915	0.5648		9.9304	3.7406		
O	D_{3h}	0.6895	0.5929	-	10.1079	3.7842	290.8905	-240.9954
P	C_{3h}	0.0751	1.0621	0.0273	10.1362	4.0587	353.3977	-240.9366
			0.2287		9.8501			

同时,我们还设计了一组以 Ni 原子或 Zr 原子为中心,周围环绕 6 个原子,上下再结合一个原子的堆积形式(见图 1 中 E、F、G)。计算结果,F 型(D_{3h})能量较低(-241.03a.u.)。Ni 原子周围交替排列 3 个 Ni 和 3 个 Zr 原子,Ni 与 Zr 原子间成键机会多,六员环上原子间除了形成 σ 键,还形成 π 键。而中心 Ni 原子只与上下 Ni 原子成键,不与周围原子成键,故体系不如三棱柱构型 A、C 稳定。E 构型成键情况与 F 构型相似:6 个 Ni 原子形成的环上原子相互重叠成键,3 个 Zr 原子垂直相互重叠成键,中心 Zr 原子还与六员环上 Ni 原子有弱成键,但总

体 Ni-Zr 成键机会太少, 所以总能偏高。G 构型较之更不稳定。

还有几组为平面构型, 先讨论以“田”字型为骨架的网状结构, 在这组构型中, 我们逐一置换 Ni 和 Zr 的位置, 降低它们的对称性(如图 1 中 J、K、L、N)。在它们中能量最低的构型是 N (对称点群为 C_1 , 我们是按照平面设计它的构型的, 但计算的结果表明原子有微弱的起伏, 最大起伏为 0.3 pm)。在构型 N 中 Ni-Zr 的间距 $0.250.29 \text{ nm}$, Zr-Zr 间距为 0.2540 nm , Ni-Ni 间距为 0.21 nm 。各原子间大都有很强的电荷重叠集居, 例如: 顶角上的 Zr 与相邻的 2 个 Ni 的集居值分别为 0.7162 、 0.5648 , 另外的 2 个 Zr 之间有 0.9667 , Ni-Ni 之间也可形成 0.4526 电荷集居, 所以在平面构型中 N 最稳定。

构型 M 为 2 个共边五边形, 五次轴是准晶、非晶结构中的特征对称元素。M 构型中, 上面五边形虽然 Ni-Zr 原子有些相距 0.3083 nm , 有些相距 0.1918 nm , Zr-Zr 也相距较远 (0.4062 nm), 但整个五员环原子间除了形成 σ 键, 还有离域 π 键, 所以原子间电荷重叠集居都较大, 而下面的五员环, 虽有一个 Ni 原子在其中心, 但五员环内仅弱成键, 所以此构型是中等稳定。

最后两个平面构型(O、P)都是以 Ni_3 或 Zr_3 形成的三角形为中心, 周围再围绕 6 个原子。计算结果表明, O 型的中心 3 个 Zr 原子间相互未成键, 即该构型以类“凸”字型的三瓣环成键, 所以体系能量较高。而 P 型亦是中心 3 个 Ni 原子形成弱键, 而周边六个原子两两成强键, 但整个体系排斥能较大, 所以较 O 型更不稳定。

3.2 以 Zr 为骨架时

3.2.1 Ni_1Zr_2 计算得到二种构型的能量分别为: -44.2413 a.u. (折线型), -44.2608 a.u. (三角形)。三角形构型和折线型相比, Ni-Zr 键增长(由 0.2659 nm 到 0.3597 nm), Zr-Zr 键减短(由 0.1841 nm 到 0.1823 nm)。Ni-Zr 间产生重叠集居(由 0 到 0.1633), Zr-Zr 间的重叠集居变化由 0.8180 到 0.9218 。

3.2.2 Ni_2Zr_4 我们也同样设计了六员环、平面网、三棱柱、船形、椅型五种构型。它们的能量变化从 -88.5136 a.u. (椅型)到 -88.4258 a.u. (三棱柱)。在椅式构型中, 它的 HOMO 与 LUMO 相差较小。三棱柱构型中, ZrZr 间的电荷集居为 1.4039 , 显示很强的多重键, NiZr 间也有 0.5815 的重叠集居。其它的也都显示出很好的成键性能。

3.2.3 Ni_3Zr_6 对 Ni_3Zr_6 团簇, 我们设计的构型与 Ni_6Zr_3 类同, 见图 2、表 3。

第一组以 Zr_6 三棱柱为骨架的四种结构(A~D)中, 3 个 Ni 原子分布在中轴线上(或称其为共顶点的两个三角双锥)的构型 D 能量较低($E = -132.5356 \text{ a.u.}$)。三角形内 Zr-Zr 电荷集居为 0.4729 , Zr 与两端 Ni 原子间电荷集居为 0.3245 , 与中心 Ni 原子则高达 0.5784 , 而中轴线上 3 个 Ni 原子间基本无电荷集居。由于两层 Zr 的三角形相距较远, 整个构型的排斥能为立体构型中最小的。Ni 原子处于三棱柱面桥的构型 C 与 Ni 处于三棱柱侧棱上的 A 构型总能都略高于 D 型。总体来说, 这组构型较稳定, 各种构型间总能仅相差 $0.30.5 \text{ eV}$ 。

第二组立体构型(HJ)是 6 个 Zr 原子或 3 个 Ni 与 3 个 Zr 原子铺成三角网, 还有 3 个 Zr 或 Ni 置放在第二层。从能量看, 这组构型比第一组更稳定, 如 I 构型, 下层 6 个 Zr 原子相互重叠成键, 同时上层 Ni 原子之间相互成键, 并与下层 Zr 也成键, 体系总能为 -132.6624 a.u. 。H 构型从其成键情况分析, 6 个 Zr 形成一个三棱台, 相互之间形成较强成键轨道, Ni 原子为下底边的配位原子, 仅与下层 Zr 成键。

第三组立体构型(E、F、G), 由于六员环与中轴 3 个原子不能有效成键, 所以体系总能较高。

平面构型无论是“田”字构型或无对称性的 N 构型, 3 次轴对称的 P 构型, 构型优化结果都比立体构型稳定。如 P 构型, 6 个 Zr 形成不规则六员环, 其中两两成一组, 并与环外 Ni 原子成键。27 个分子轨道中, 能量较低 ($-0.5874 - 0.5418$ a.u.) 的是 Ni 原子 12 个孤对电子占据 (每个 Ni 4 个)。 $-0.3548 - 0.2834$ a.u. 能级处是 Zr-Zr、Zr-Ni 原子间的 9 个 σ 成键轨道, 较高能量是 3 个 Zr-Zr π 键轨道, HOMO 是简并的 e' 轨道 (-0.1578 a.u.), 包括所有原子参与成键的离域轨道。

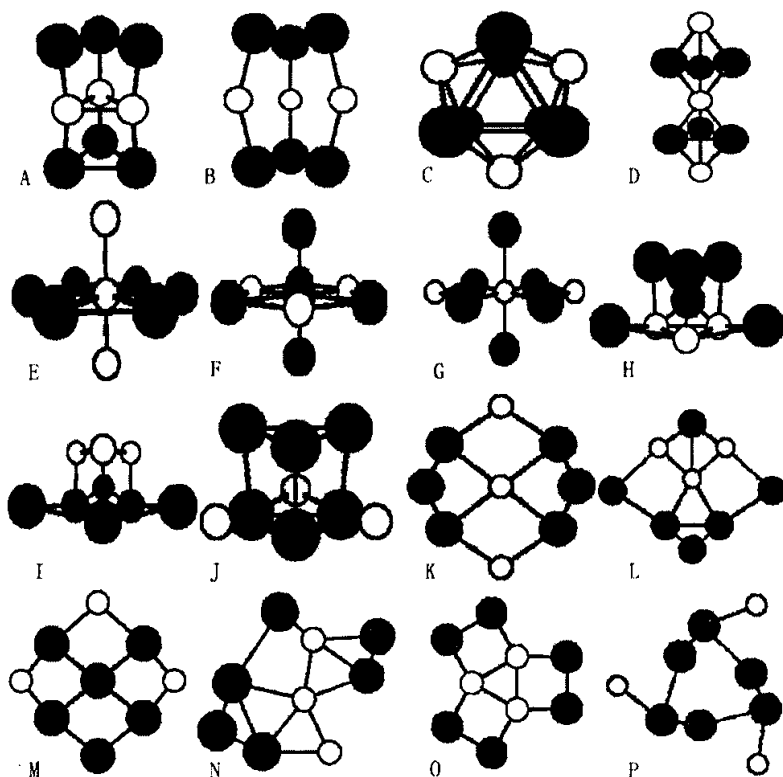


图2 Ni_3-Zr_6 簇可能的几何构型 (○为 Ni 原子, ●为 Zr 原子)

Fig.2 Predicted geometric configuration for Ni_6-Zr_3 , (○ is Ni, ● is Zr)

表 3 Ni_3Zr_6 的几何构型和能量Table 3 Predicted geometric structures and energies for Ni_3Zr_6

Order	Symmetry	Bond - length/nm			$E_{\text{repulsion/a.u.}}$	$E_{\text{total/a.u.}}$	$\Delta E/\text{a.u.}$
		Ni - Ni	Ni - Zr	Zr - Zr			
A	D_{3h}	0.2403	0.2461	0.2829	220.6532	-132.5298	0.1866
			0.3585				
B	D_{3h}	0.3786	0.2728	0.2702	181.0228	-132.5015	0.1443
C	D_{3h}	-	0.2673	0.2950	196.1255	-132.5204	0.1529
				0.3174			
D	D_{3h}	-	0.2614	0.2701	178.2024	-132.5395	0.1644
E	D_{6h}	0.2275	0.2843	0.2843	205.2743	-132.4750	0.0940
			0.3640				
F	D_{3h}	-	0.2592	0.2211	188.3226	-132.3518	0.1138
			0.2877	0.3095			
G	D_{2h}	0.3490	0.2734	0.3492	176.2586	-132.5253	0.0745
			0.2878				
H	C_{3v}	0.2639	0.2847	0.1977	211.6884	-132.5441	0.0977
			0.2930	0.3597			
I	C_{3v}	0.2930	0.2544	0.3108	190.4679	-132.6624	0.1726
				0.3138			
J	C_{3v}	-	0.2590	0.2775	177.4773	-132.4608	0.1453
			0.3559	0.3011			
K	D_{2h}	0.2593	0.2711	0.1997	193.8865	-132.7265	0.1678
			0.2905				
L	C_{2v}	0.2475	0.2413	0.2882	183.6487	-132.6248	0.1595
			0.2793	0.3026			
M	C_{2v}	-	0.2400	0.1938	159.9949	-132.7296	0.1457
			0.3218	0.2192			
			0.3334	0.2954			
N	C_1	0.2573	0.2953	0.1844	190.0282	-132.7935	0.1762
		0.1840	0.2763	0.1990			
O	D_{3h}	0.2633	0.2486	0.2570	200.2452	-132.4733	0.1565
			0.3598				
P	C_{3h}	-	0.2865	0.1968	139.4954	-132.7936	0.1187
			0.3535	0.3424			

3.3 小 结

Ni 、 Zr 单金属团簇生长过程中, 构型从平面 ($n = 34$) 发展到立体 ($n = 5 \sim 6$) 成簇过程很快, 而且平均原子成键能从 $n = 56$ 处明显增大。

Ni_xZr_y 以 21 形成团簇的生长过程中, 3 原子 Ni_2Zr 团簇稳定构型为三角形, Ni_4Zr_2 (6 原子) 团簇稳定构型有立体三棱柱与平面网, Ni_6Zr_3 (9 原子) 团簇较稳定构型仍然在三棱柱 (A, C) 与平面网 (L, M) 构型之间徘徊, 说明 $Ni-Zr$ 二元团簇中 $Ni-Zr$ 间的共价成分使团簇形成速度放慢, 形成共价键网络的可能性增加。而 Ni_xZr_y (12) 团簇, 随着前过渡金属原子比例增加, 构成立体构型速度更慢, Ni_2Zr_4 较稳定构型为椅式或船式, Ni_3Zr_6 团簇为层型 (I) 与平面网 (K, M, N) 结构较稳定, 这可能与 Zr 仅有 4 个价电子, 在共价键中易形成低配为情况有关。

参 考 文 献

- [1] Hausleitner Ch, Turek I. *J. Non-crystal. Solids*, 1993, **210**:156
 [2] Saxena N S, Bhandari D, Pratap A, Saksena M P. *J. Phys. : Condens. Matter.*, 1990, **2**:9475
 [3] Fang Zhigang (方志刚), Shen Bairong (沈百荣), Lu Jing (陆靖), Fan Kangnian (范康年), Deng Jingfa (邓景发). *Acta Chim. Sinica* (化学学报), 1999, **57**:894
 [4] He G, Bian Z, Chen G L. *Materials Sci. & Eng.*, 1999, **A270**:291
 [5] de Lima J C, Tonnerre J M, Raoux D. *J. Non-Crystal. Solids*, 1988, **106**:38
 [6] Sugiyama K, Shinohara A H, Waseda Y, Inoue A. *J. Non-Crystal. Solids*, 1996, **193**:376
 [7] Viano A M, Majzoub E H, Stroud R M, Kramer M J. *et al.*. *Philosophical Magazine A*, 1998, **78**:131
 [8] Shoji T, Inoue A. *J. Alloys Compounds*, 1999, **15**:275
 [9] Foster K, Leisure R G, Shaklee J B, Kim J Y, Kelton K F. *Phys. Rev.*, 2000, Jan **1**:241
 [10] Li X G, Otahara T, Takahashi S, Shoji T, Kimura H M. *J. Alloys Compounds*, 2000, **297**:303
 [11] Schmidt M W, Baldrige K K, Boatz J A, *et al.*. *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**:1347
 [12] Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**:299
 [13] Wadt W R, Hay P J. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**:284

Quantum Chemistry Study on Cluster

 Ni_xZr_y ($x:y = 12$ or 21)^{*}

Dong Kunming, Wang Yiping, Lin Menghai^{**}, Mo Yirong, Wu Wei, Zhang Qianer

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Surface

Science, and Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract According to chemical bond theory and topological principle, 46 non-crystalline clusters Ni_xZr_y ($x:y = 12$ or 21 , $x+y \leq 9$) have been examined and optimized by using quantum chemistry *ab initio* method. The calculation results show that for Ni_xZr_y ($x:y = 12$) the lower-symmetry plane configurations are more stable than solid tri-prism configuration, and for Ni_xZr_y ($x:y = 21$) it is reverse. The difference may be due to diverse valence electrons of transition metals. There is only 4 valence electrons in zirconium, so it enjoys at plane configuration of lower coordination number, and nickel ($4d^23d^8$) more fits to solid configuration.

Key word Non-crystalline; Cluster; Ni_xZr_y ; Quantum chemistry

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.29892166, 29983001, 29803006).

** To whom correspondence should be addressed, Email: linmh@xmu.edu.cn