

# 双金属团簇 $Au_nM_2$ 的几何结构、电子结构和磁性的研究

顾娟<sup>①</sup>, 王山鹰<sup>②\*</sup>, 苟秉聪<sup>①</sup>

① 北京理工大学理学院, 北京 100081;

② 清华大学物理系, 北京 100084

\* 联系人, E-mail: [sywang@mail.tsinghua.edu.cn](mailto:sywang@mail.tsinghua.edu.cn)

收稿日期: 2008-08-05; 接受日期: 2008-12-17

国家自然科学基金资助项目(批准号: 10674015, 10604035)

**摘要** 采用基于密度泛函理论的第一原理方法系统研究了双金属小团簇  $Au_nM_2$  ( $n = 1, 2$ ;  $M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd$ ) 的几何结构、稳定性、电子结构及磁性, 给出了这些团簇的基态稳定构型. 计算结果表明, Au 与 4d 元素可形成大量低能异构体. 有些异构体在结构上相近, 这不同于共价键或离子键类型的团簇. 与纯过渡金属团簇类似, 双金属小团簇  $AuM_2$ ,  $Au_2M_2$  也表现出复杂的磁性, 其中过渡元素的磁矩相比体材料而言既有增强也有减弱, 与轨道的交换劈裂密切相关.

**关键词**

密度泛函理论  
第一原理  
团簇  
电子结构  
磁性

随着对单一元素团簇研究的进一步深入, 人们越来越关注由两种或两种以上元素构成的混合团簇. 混合团簇研究逐渐成为现代团簇科学的前沿课题, 在催化科学、表面科学、纳米科学与技术等领域混合团簇都具有广泛的应用.

过渡金属团簇的很多性质主要依赖于 d 电子的局域效应. 过渡金属团簇的电子结构和磁性对原子间相对构形非常敏感<sup>[1]</sup>, 体系的对称性、原子配位数及原子间距等因素都可能影响团簇的磁特性. 目前已经有实验证明当过渡金属吸附在 sp 金属表面的时候, 过渡金属的局域磁矩会变得很大<sup>[2,3]</sup>. 过渡元素局域磁矩的这种敏感性为我们提供了一种很好的研究其局域磁矩特性的方法——通过设计各种不同的团簇结构, 来研究过渡元素在这些构型中的局域磁矩<sup>[4-9]</sup>. 对 Au 团簇而言, 随着掺杂原子个数的增加, Au 团簇的幻数所呈现的电子壳层效应越来越不明显<sup>[10]</sup>, 这会影响 Au 团簇的结构稳定性.

目前对 Au 和 4d 元素混合团簇的实验和理论研究都比较少. 实验方面 Bouwen 等人<sup>[11]</sup> 利用双激光溅射不同金属靶, 制得了  $Au_nX_m^+$  ( $X = Cu, Al, Y, Zn$ ) 二元团簇, 并采用质谱技术研究了其稳定性; Koyasu 等人<sup>[12]</sup> 用光电子谱对  $Au_nM$  ( $n = 2 \sim 7, M = Pd, Ni, Zn, Cu, Mg$ ) 团簇进行了研究. 理论研究方面, 王红艳等人<sup>[13]</sup> 通过对  $Au_nX_m$  ( $n+m = 4, X = Cu, Al, Y$ ) 混合小团簇结构和稳定性的研究发现掺杂可以增强团簇稳定性; Tanaka 等人<sup>[14]</sup> 采用密度泛函的方法研究了  $Au_nZn$  ( $n \leq 6$ ) 团簇的结构和稳定性; Yuan 等人<sup>[15]</sup> 研究了  $Au_nM$  ( $n = 1 \sim 7, M = Ni, Pd, Pt$ ) 团簇的结构和电子性质; 毛华平等<sup>[16]</sup> 采用密度泛函的方法研究了  $Au_nY$  ( $n = 1 \sim 9$ ) 掺杂团簇的结构和电子性质.

## 1 计算方法

我们对  $Au_nM_2$  ( $n = 1, 2; M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd$ ) 团簇的几何结构、能量、电子结构和磁性

进行了研究, 所有的结果均采用DMol<sup>3</sup>软件包计算所得<sup>[17,18]</sup>. DMol<sup>3</sup>软件包是一个应用广泛地基于密度泛函理论(DFT)<sup>[19,20]</sup>的第一原理计算软件. 在计算中我们采用基于广义梯度近似的自旋极化PBE泛函<sup>[21]</sup>, 以及带有极化基的双数值基组(DNP)进行全电子相对论计算<sup>[22,23]</sup>. 自洽过程中电荷密度收敛到  $1 \times 10^{-6}$  a.u.. 在优化过程中, 能量、能量梯度和原子坐标移动分别收敛到  $1 \times 10^{-6}$  a.u.,  $1 \times 10^{-4}$  a.u. 和  $1 \times 10^{-5}$  Å. 在几何优化过程中, 没有采用人为的对称性限制.

## 2 结果与讨论

### 2.1 几何结构、能量和稳定性

#### 2.1.1 $AuM_2$ ( $M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd$ ) 团簇

表 1 中给出了  $AuM_2$  ( $M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd$ )团簇基态及其异构体的结合能、最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)能量、HOMO-LUMO 能隙和频率. 由于这些结构的频率都是正的, 所以它们都是稳定结构.

图 1 给出了  $AuM_2$  ( $M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh,$

$Pd$ )团簇的基态稳定结构. 由图 1 可以看到  $AuY_2$ ,  $AuZr_2$ ,  $AuNb_2$ ,  $AuPd_2$  团簇的基态稳定构型是一个锐角等腰三角形.  $AuRu_2$ ,  $AuRh_2$  团簇的稳定构型也可以近似认为是锐角等腰三角形, 其中两个  $Au-Ru$  键相差为  $0.065$  Å, 两个  $Au-Rh$  键相差为  $0.005$  Å.  $Mo, Tc$  与  $Au$  构成的混合团簇的基态稳定构型是折线形状的, 其中  $AuMo_2$  团簇中  $Au-Mo$  键和  $Mo-Mo$  键的键角为  $78.7^\circ$ ,  $AuTc_2$  团簇中  $Au-Tc$  键和  $Tc-Tc$  键的键角为  $79.0^\circ$ , 这两个键角都小于  $90^\circ$ . 列出的这些结构中几乎所有的  $Au-M$  键长都比纯的  $M-M$  键要长, 但是在  $AuTc_2$  中  $Au-Tc$  键比纯的  $Tc-Tc$  键短, 它们相差了  $0.429$  Å.  $AuM_2$  团簇中的  $Au-M$  平均键长和  $M-M$  键长变化趋势很明显,  $Tc$  的情形在其中比较特别. 从  $Y$  到  $Mo$ ,  $Au-M$  平均键长从  $2.816$  Å 明显减小, 到  $Tc$  突降到  $2.076$  Å. 从  $Ru$  到  $Pd$ ,  $Au-M$  平均键长又从  $2.594$  Å 减小, 但差别不大. 从  $Y$  到  $Nb$ ,  $M-M$  键长从  $2.332$  Å 减小到  $2.052$  Å. 而  $Tc-Tc$  键长达到最大值  $2.505$  Å. 从  $Ru$  到  $Pd$ ,  $M-M$  键长从  $2.296$  Å 明显增加. 键长的这些变化不仅与各原子之间的结合有关, 而且与  $4d$  元素的原子半径有较直接的关系.

表 1  $AuM_2$  ( $M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd$ )团簇基态及异构体的结合能(eV)、HOMO 能量(eV)、LUMO 能量(eV)、HOMO-LUMO 能隙(eV)和频率( $cm^{-1}$ )<sup>a)</sup>

		结合能/eV	HOMO/eV	LUMO/eV	能隙/eV	频率/ $cm^{-1}$
$AuY_2$	基态	-6.368	1.520	2.205	0.685	126.8, 141.7, 369.5
	a	-5.694	0.670	1.289	0.619	143.5, 166.5, 461.1
	b	-4.018	1.895	2.537	0.642	114.9, 114.9, 193.2, 260.8
$AuZr_2$	基态	-8.647	0.596	1.381	0.785	177.2, 188.7, 418.7
	a	-8.110	-0.228	0.520	0.748	126.5, 173.4, 506.0
	b	-5.579	0.520	1.030	0.510	41.7, 41.7, 194.9, 261.5
$AuNb_2$	基态	-6.330	-0.173	0.519	0.692	182.5, 204.7, 471.3
	a	-5.693	-1.101	-0.360	0.741	144.9, 144.9, 164.0, 623.7
	b	-2.633	-0.660	-0.033	0.627	82.4, 204.4, 274.5
$AuMo_2$	基态	-3.944	-0.756	-0.059	0.697	104.6, 206.2, 385.4
	a	-3.474	-1.707	-0.888	0.819	96.7, 96.7, 168.7, 416.4
	b	-1.213	-1.497	-0.220	1.277	33.3, 33.3, 162.0, 196.4
$AuTc_2$	基态	-6.549	-1.068	-0.371	0.697	125.5, 223.1, 396.4
$AuRu_2$	基态	-6.033	-1.575	-0.784	0.791	118.9, 186.6, 320.1
	a	-4.708	-2.583	-2.309	0.274	23.0, 23.0, 163.2, 309.9
$AuRh_2$	基态	-6.004	-2.159	-1.583	0.576	150.7, 188.2, 306.1
	a	-4.264	-2.062	-1.783	0.279	75.8, 75.8, 205.2, 306.1
$AuPd_2$	基态	-2.658	-2.836	-2.332	0.504	147.0, 170.8, 243.0
	a	-1.687	-2.971	-2.490	0.481	69.1, 179.0, 235.7
	b	-1.044	-3.249	-2.523	0.726	51.4, 51.4, 110.3, 231.2

a) a 和 b 分别与图 2 中的标记对应

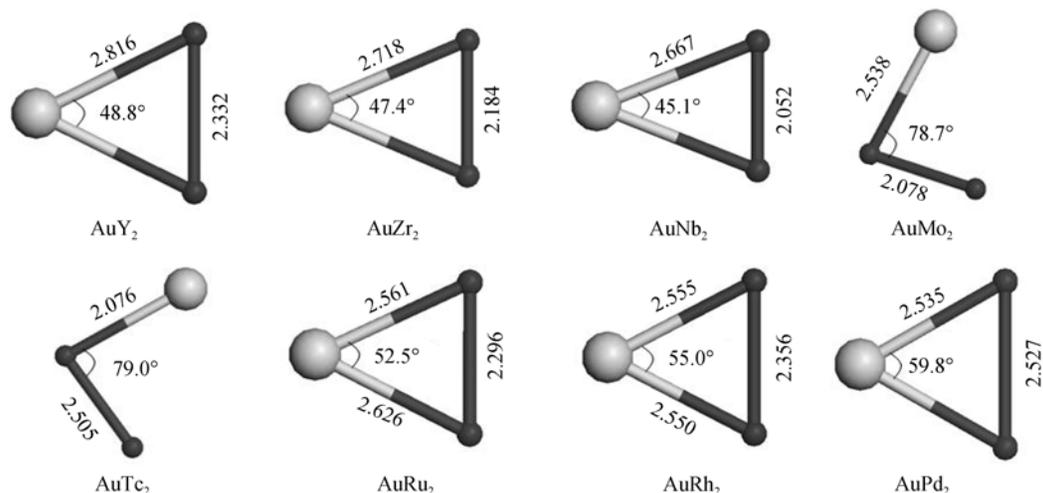


图 1  $AuM_2 (M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)$  团簇的基态结构  
 灰色的大球代表 Au, 黑色的小球代表 4d 过渡元素, 键长单位是 Å

从 Y 到 Ru, 原子半径减小, 其中 Y 到 Mo 的原子半径差异较大. 从 Ru 到 Pd, 原子半径增大, 但差别不太大.

图 2 给出了  $AuM_2 (M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)$  团簇的低能异构体的优化结构, 其中  $AuZr_2$ ,  $AuNb_2$ ,  $AuMo_2$  的两个异构体是直线形结构的, 能量最低的异构体的 4d 原子在 Au 的同侧; 能量较高的异构体中 Au 在 4d 原子的中间.  $AuY_2$  团簇能量最低的异构体是

折线形的, 且 Y 原子在 Au 原子的同侧, Y—Y 键和 Au—Y 键的键角为  $177.3^\circ$ ;  $AuY_2$  能量较高的异构体是 Au 在 Y 原子中间的直线形结构.  $AuPd_2$  能量最低的异构体是 Pd 原子在 Au 原子两侧的折线形结构, 两个 Au—Pd 键的键角为  $140.0^\circ$ ;  $AuPd_2$  能量较高的异构体是 Pd 原子在 Au 原子同侧的直线形结构.  $AuRu_2$  和  $AuRh_2$  都只有一个直线形的异构体. 在我们的计算中, 没有得到  $AuTc_2$  的稳定异构体.

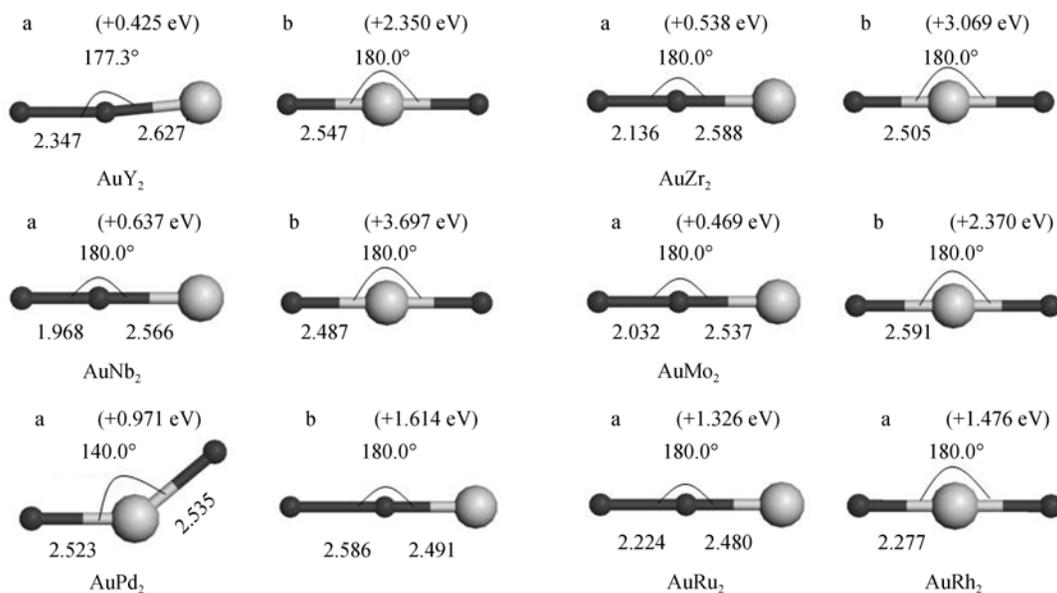


图 2  $AuM_2 (M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)$  团簇的低能异构体结构

灰色的大球代表 Au, 黑色的小球代表 4d 过渡元素, 键长单位是 Å, 括号内的数值是该异构体相对于基态的能量, 单位 eV

### 2.1.2 $Au_2M_2$ ( $M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd$ ) 团簇

我们在表 2 中给出了  $Au_2M_2$  ( $M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd$ ) 团簇基态及其异构体的结合能, HOMO 和 LUMO 能量, HOMO-LUMO 能隙以及频率. 我们给出的这些结构的频率也都是正的, 没有虚频, 所以这些结构都是稳定结构.

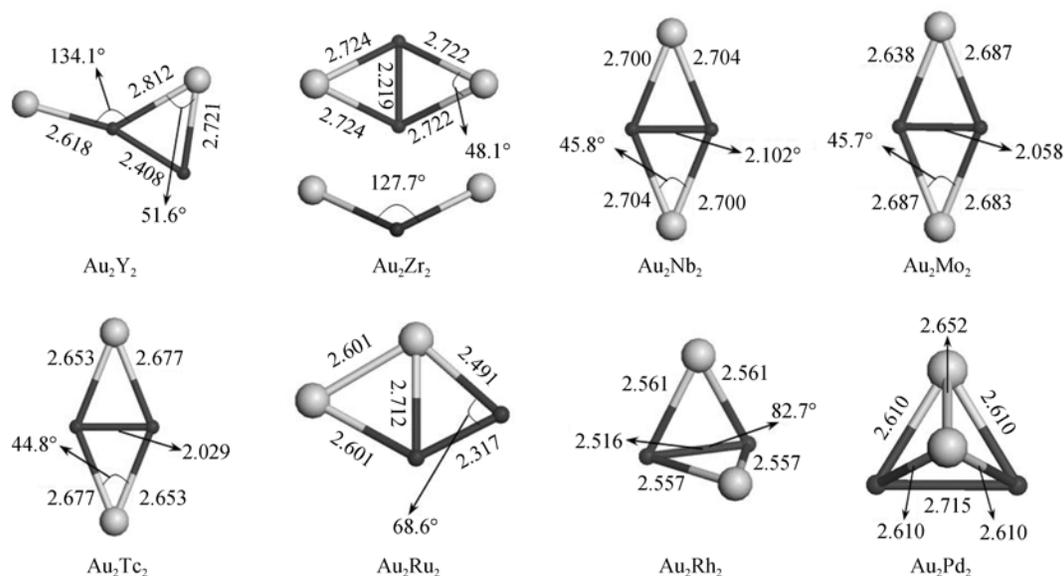
图 3 给出了  $Au_2M_2$  ( $M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd$ ) 团簇的基态稳定结构. 如图所示  $Au_2Zr_2$  和  $Au_2Rh_2$  团簇的稳定构型可以看做是一个沿  $M-M$  键向内对折的菱形, 折起的二面角分别为  $127.7^\circ$  和  $82.7^\circ$ . 这两

种构型还是可以近似看作是  $C_{2v}$  对称的.  $Nb, Mo, Tc$  与  $Au$  构成的混合团簇的稳定构型可近似看做是菱形, 这里相对的两个  $Au-M$  键的长度相同, 相邻的两个  $Au-M$  键的长度相差不大, 键长最大差值为  $0.024 \text{ \AA}$  ( $Au_2Tc_2$  中), 键长最小差值为  $0.004 \text{ \AA}$  ( $Au_2Nb_2$  和  $Au_2Mo_2$  中).  $Au_2Ru_2$  的基态是四边形结构, 其中  $Au-Au$  键构成四边形的一个边, 它的对边是  $Ru-Ru$  键,  $Au_2Ru_2$  团簇中的三条  $Au-Ru$  键长最大相差  $0.221 \text{ \AA}$ .  $Au_2Y_2$  团簇的基态可近似看做“铲形”结构, 它是由两个  $Au-Y$  键和一个  $Y-Y$  键构成的顶角为  $51.6^\circ$  的锐角三角形(顶角处为  $Au$ )再加上一个与  $Au-Y$  键成

表 2  $Au_2M_2$  ( $M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd$ ) 团簇基态及异构体的结合能(eV)、HOMO 能量(eV)、LUMO 能量(eV)、HOMO-LUMO 能隙(eV)和频率( $cm^{-1}$ )<sup>a)</sup>

		结合能/eV	HOMO/eV	LUMO/eV	能隙/eV	频率/ $cm^{-1}$
$Au_2Y_2$	a	-10.550	0.001	0.864	0.863	69.0, 135.9, 148.0, 183.8, 294.1, 408.5
	b	-9.723	1.263	1.753	0.490	45.7, 116.1, 149.9, 179.5, 209.5, 228.9
	c	-9.445	0.394	1.279	0.885	41.3, 71.6, 138.2, 189.7, 230.5, 360.3
	d	-7.685	-0.631	0.375	1.006	54.9, 64.9, 132.0, 182.2, 221.2, 456.3
$Au_2Zr_2$	a	-13.165	-0.240	0.432	0.672	44.3, 110.3, 130.6, 168.1, 217.1, 410.4
	b	-13.152	-0.225	0.424	0.649	50.6, 111.0, 139.9, 174.8, 240.0, 367.0
	c	-12.173	-0.704	-0.051	0.653	43.7, 128.5, 138.9, 176.4, 209.4, 452.2
	d	-11.871	-0.407	0.116	0.523	120.2, 155.2, 156.2, 206.7, 240.3, 510.1
$Au_2Nb_2$	a	-10.084	-1.480	-0.818	0.662	24.9, 111.9, 120.3, 135.6, 249.3, 438.7
	b	-9.756	-1.384	-1.177	0.207	53.6, 56.4, 118.2, 143.6, 249.9, 450.4
	c	-8.934	-1.117	-0.516	0.601	37.0, 96.7, 122.2, 193.2, 229.7, 391.6
	d	-8.747	-1.543	-0.765	0.778	53.2, 91.1, 138.5, 149.1, 253.5, 418.1
$Au_2Mo_2$	a	-7.806	-2.385	-0.512	1.873	29.5, 105.5, 120.8, 165.7, 259.1, 390.0
	b	-7.620	-2.280	-0.881	1.399	35.3, 61.4, 87.3, 127.3, 223.4, 533.6
	c	-6.315	-3.545	-1.191	2.354	66.0, 120.9, 130.8, 131.9, 229.1, 504.6
	d	-5.270	-2.600	-1.214	1.386	56.1, 131.6, 151.4, 155.9, 235.4, 475.3
$Au_2Tc_2$	a	-10.092	-2.014	-1.266	0.748	55.3, 95.5, 132.5, 147.4, 252.3, 511.5
	b	-9.182	-2.167	-1.414	0.753	75.4, 85.5, 142.5, 148.5, 250.3, 506.2
	c	-8.728	-2.436	-1.756	0.680	51.9, 74.4, 109.4, 148.2, 239.3, 517.0
	d	-8.001	-1.730	-0.985	0.745	87.0, 110.0, 181.1, 192.4, 238.8, 242.5
$Au_2Ru_2$	a	-8.373	-2.122	-1.563	0.559	52.2, 102.7, 131.3, 200.5, 222.7, 325.1
	b	-8.197	-1.641	-1.039	0.602	63.3, 139.7, 150.8, 160.3, 187.4, 304.4
	c	-8.071	-2.194	-1.806	0.388	90.0, 105.2, 117.0, 180.6, 216.4, 383.2
	d	-7.986	-2.574	-2.149	0.425	59.6, 69.2, 99.6, 186.8, 238.8, 379.8
$Au_2Rh_2$	a	-8.559	-2.000	-1.392	0.608	71.3, 78.9, 158.6, 165.6, 167.3, 269.4
	b	-8.168	-2.755	-2.443	0.312	90.5, 104.7, 147.0, 148.3, 225.6, 260.6
	c	-8.070	-2.359	-1.968	0.391	66.4, 108.6, 138.5, 203.9, 218.4, 279.5
	d	-7.932	-2.408	-1.792	0.616	84.1, 114.1, 157.9, 184.7, 225.3, 231.3
$Au_2Pd_2$	a	-5.235	-2.307	-1.620	0.687	86.4, 92.0, 139.2, 150.4, 164.2, 240.7
	b	-4.984	-2.961	-1.581	1.380	87.4, 95.8, 148.5, 181.2, 216.6, 224.1
	c	-4.684	-2.797	-2.143	0.654	78.5, 105.9, 148.8, 174.0, 207.6, 230.2
	d	-3.976	-3.310	-2.913	0.397	48.3, 65.2, 122.5, 166.9, 201.9, 259.4

a) a 代表团簇的基态, b~d 分别与图 4 和 5 中的标记对应

图 3  $Au_2M_2(M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)$  团簇的基态结构

灰色的大球代表 Au, 黑色的小球代表 4d 过渡元素, 键长单位是 Å

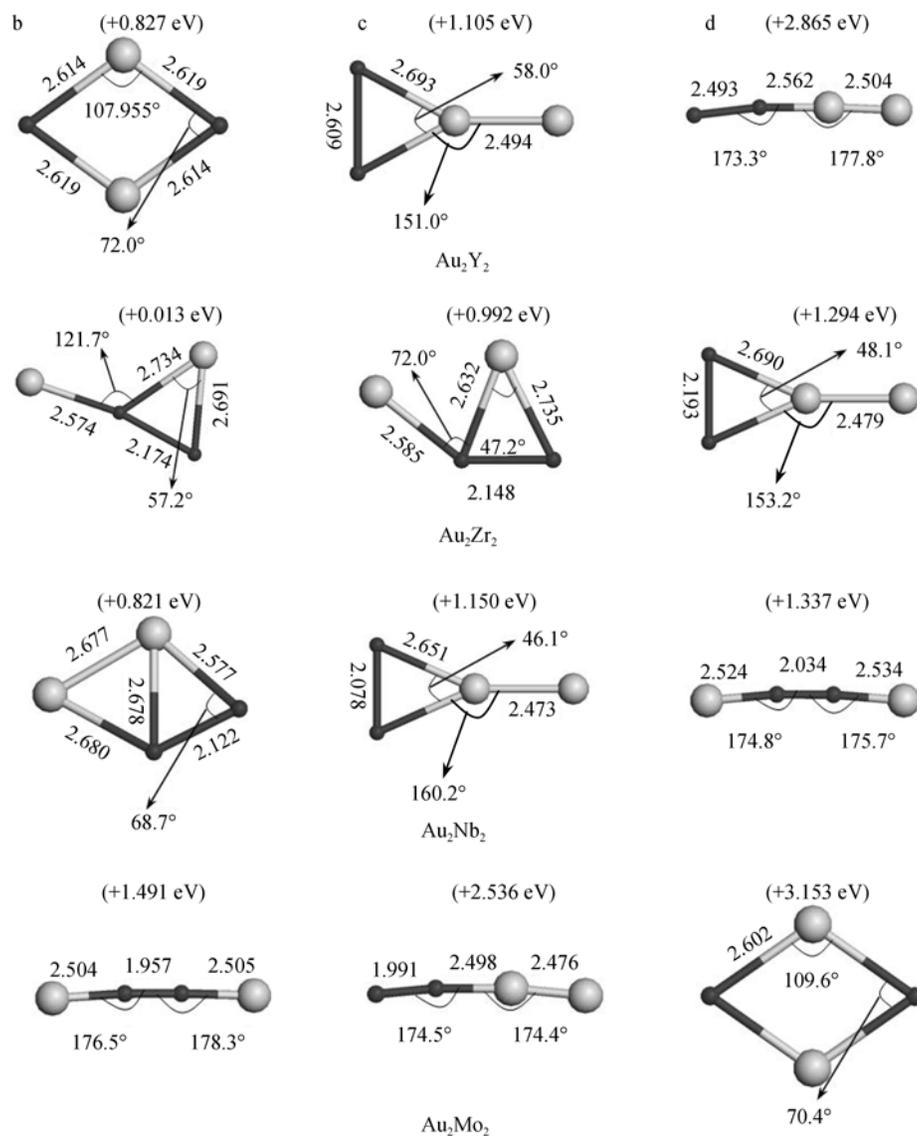
134.1°的 Au—Y 键构成.  $Au_2Pd_2$  团簇是 4d 过渡金属和 Au 混合团簇中唯一一个基态为四面体构型. 从 Y 到 Rh, Au—M 平均键长从大约 2.72 Å 逐渐减小到 2.56 Å. 而 M—M 键长从 Y 到 Tc 变化的差别较大, 从大约 2.41 Å 减小到 2.03 Å. 从 Ru 到 Pd, M—M 键长又很明显地从大约 2.32 Å 增大到 2.72 Å. 这些结果说明原子半径对键长仍有很大影响. 从 Y 到 Tc 的结构中, 两个 Au—Au 基本不成键, 说明 Au—M 和 M—M 键对这些团簇的结合重要. 从 Ru 到 Pd, Au—Au 键的形成对团簇的结合有利, 特别是  $Au_2Pd_2$  团簇, 从键长可知 Pd—Pd 键显得不是很重要.

图 4 和 5 给出了  $Au_2M_2(M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)$  团簇的低能异构体的优化结构, 在这里我们只列出了每种团簇能量最低的 3 个异构体. 由此可以看出: 除了  $Au_2Ru_2$  团簇能量最低的异构体是立体结构以外, 其他元素团簇的异构体都是平面的构型. Pd, Rh, Y 与 Au 构成的混合团簇能量最低的异构体是菱形结构, Tc, Zr 的与 Au 构成的混合团簇能量最低的异构体可近似看做“铲形”,  $Au_2Nb_2$  团簇能量最低的异构体是四边形结构. 对于同时具有以 Au—Au 键为“铲柄”和以 Au—M 键为“铲柄”的“铲形”结构的异构体来说, Au—Au 键为“铲柄”的能量要高于以 Au—M 键为“铲柄”的.

## 2.2 电子结构和磁性

### 2.2.1 $AuM_2 (M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)$ 团簇

前面讨论了 Au 和 4d 过渡元素混合团簇的几何结构和稳定性. 为了分析 4d 过渡元素的磁性特征, 我们对这类混合团簇中各个原子的局域磁矩和局域电荷分布进行了计算. 表 3 和 4 分别给出了  $AuM_2(M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)$  团簇基态及异构体中各个原子的局域总磁矩和局域电荷以及 4d 原子的 4p, 4d, 5s, 5p 电子局域磁矩. 可以看到 Au 原子的磁矩比 4d 过渡元素的磁矩要小很多, Au 磁矩最大为  $0.408\mu_B$ , 最小的为  $0.014\mu_B$ . 在 Y, Zr, Nb, Mo 的基态和异构体 a 中, 过渡元素的磁矩都比异构体 b 中的小(注意在异构体 b 中, Au 原子处在结构的中心).  $AuY_2$  和  $AuZr_2$  的异构体 b 中的过渡元素的磁矩比较大, 分别为  $2.296\mu_B$  和  $3.353\mu_B$ . 这个磁矩主要由 4d 电子提供, Y 和 Zr 原子 4d 电子的磁矩分别为  $1.964\mu_B$  和  $2.640\mu_B$ , 而 5s 电子的磁矩分别为  $0.328\mu_B$  和  $0.706\mu_B$ (参见表 4). 由于 Y 原子的基态为  $4d^15s^2$ , Zr 原子的基态为  $4d^25s^2$ , 且 Au 原子在这两个构型中得电子, Y 和 Zr 原子失电子, 所以在 Y 和 Zr 原子有 5s 电子转移到 4d 轨道上. 另外在  $AuMo_2$ ,  $AuTc_2$  的基态和  $AuMo_2$  的异构体


 图 4  $Au_2M_2$  ( $M = Y, Zr, Nb, Mo$ ) 团簇的低能异构体结构

灰色的大球代表 Au, 黑色的小球代表 4d 过渡元素, 键长单位是 Å; 括号内的数值是该异构体相对于基态的能量, 单位 eV

a 中, 4d 原子磁矩是反平行的; 在  $AuZr_2$  和  $AuNb_2$  的异构体 a 中, 4d 原子和 Au 原子的磁矩是反平行的.  $AuPd_2$  的异构体 b 中 Pd 原子的磁矩相差较大, 分别为  $0.818\mu_B$  和  $0.103\mu_B$ .  $AuM_2$  团簇中过渡元素磁矩主要来自 4d 和 5s 电子的杂化, 5p 电子的贡献非常小, 而 4p 电子的贡献更小. 在表中所给出的这些团簇中, 大多数 4d 电子的贡献要比 5s 的高, 但在  $AuY_2$  团簇的基态和异构体 a 中 5s 电子的贡献高于 4d 的, 这是因为在这两个构型中 4d 轨道的劈裂很小, 而 5s 轨道的劈

裂较大. 在给出的所有结构中, Au 原子几乎都是得电子, 而过渡元素是失电子. 但是对  $AuMo_2$  的异构体 a, 除了 Au 原子得电子外, 磁矩为  $3.047\mu_B$  的 Mo 原子也得电子.

对基态  $AuM_2$  团簇, Y, Zr, Nb, Pd 表现出相对弱的磁性, 平均磁矩不超过  $0.5\mu_B$ . 而 Mo, Tc, Ru 和 Rh 的平均磁矩超过  $1.41\mu_B$ , 其中 Mo 的平均磁矩达  $2.57\mu_B$ , 比 Ru 的平均磁矩还大约  $0.08\mu_B$ . 在 4d 元素中, Nb, Ru, Rh 和 Pd 通常有相对较强的磁性, 这些反常的结

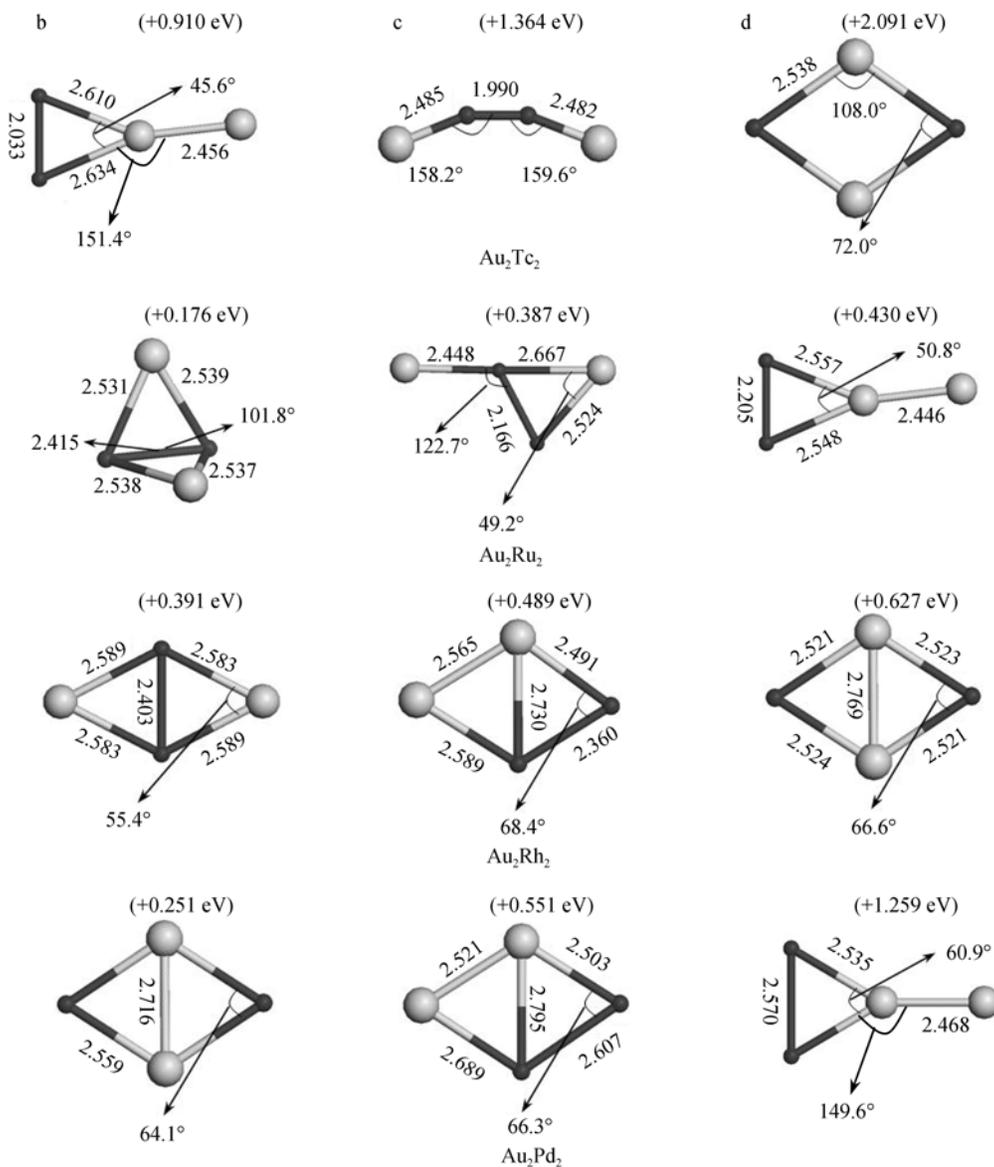


图 5  $Au_2M_2 (M = Tc, Ru, Rh, Pd)$  团簇的低能异构体结构

灰色的大球代表 Au, 黑色的小球代表 4d 过渡元素, 键长单位是 Å; 括号内的数值是该异构体相对于基态的能量, 单位 eV

果反映出小团簇中的局域磁性往往比较复杂.

### 2.2.2 $Au_2M_2 (M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)$ 团簇

表 5 和 6 分别给出了  $Au_2M_2 (M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)$  团簇基态及异构体的中各个原子的局域总磁矩和局域电荷以及 4d 原子的 4p, 4d, 5s, 5p 电子局域磁矩. 在  $Au_2M_2 (M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)$  团簇中, Au 原子的磁矩还是小于 4d 原子的, 但是

在  $Au_2Zr_2$  的基态中 Au 和 Zr 原子的磁矩大小相等, 并且反平行. 在这个构型中 Zr 原子的磁矩主要来自 4d 电子和 4p, 5s 电子的杂化, 其中 4d 电子所占份额最大; 而 Au 原子的磁矩主要来自 5d, 6s, 6p 电子的杂化, 其中 6p 电子所占份额最大. 在  $Au_2Mo_2$  的基态和标记为 b 和 c 的异构体中 Mo 原子的磁矩大小基本相等, 且反平行. 在  $Au_2Tc_2$  标记为 d 的异构体中两个 Tc 原子的磁矩大小相等, 并且反平行. Au 原子磁矩平行, 4d 原子磁矩也平行但是 Au 和 4d 原子磁矩反平行的构

**表 3**  $AuM_2(M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)$  团簇基态及异构体中的各个原子的局域总磁矩( $\mu_B$ )和局域电荷( $e$ )<sup>a)</sup>

		总磁矩 $\mu_B$			Mulliken 电荷数 $e$		
		$M$	$M$	Au	$M$	$M$	Au
AuY <sub>2</sub>	基态	-0.475	-0.475	-0.050	0.289	0.289	-0.579
	a	0.701	0.285	0.014	0.092	0.548	-0.640
	b	2.296	2.296	0.408	0.343	0.343	-0.687
AuZr <sub>2</sub>	基态	0.447	0.447	0.105	0.248	0.248	-0.495
	a	1.705	1.329	-0.033	0.083	0.465	-0.549
	b	3.353	3.353	0.294	0.273	0.273	-0.545
AuNb <sub>2</sub>	基态	0.447	0.447	0.105	0.248	0.248	-0.495
	a	0.668	0.363	-0.031	0.104	0.383	-0.488
	b	4.413	4.413	0.173	0.216	0.216	-0.433
AuMo <sub>2</sub>	基态	-2.189	2.949	0.240	0.267	0.121	-0.388
	a	3.047	-2.255	0.208	-0.013	0.452	-0.439
	b	5.395	5.395	0.209	0.197	0.197	-0.394
AuTc <sub>2</sub>	基态	-1.028	1.788	0.240	0.197	0.105	-0.303
AuRu <sub>2</sub>	基态	2.572	2.411	0.021	0.109	0.111	-0.220
	a	2.528	2.300	0.172	0.044	0.304	-0.349
AuRh <sub>2</sub>	基态	1.461	1.463	0.076	0.075	0.075	-0.150
	a	1.335	1.335	0.331	0.069	0.069	-0.138
AuPd <sub>2</sub>	基态	0.429	0.429	0.141	0.060	0.060	-0.121
	a	0.450	0.450	0.100	0.099	0.098	-0.197
	b	0.103	0.818	0.079	0.099	0.116	-0.215

a) a 和 b 分别与图 2 中的标记相对应

**表 4**  $AuM_2(M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)$  团簇中 4d 过渡原子的 4p, 4d, 5s, 5p 电子局域磁矩( $\mu_B$ )和总磁矩( $\mu_B$ )<sup>a)</sup>

		M1					M2				
		4p	4d	5s	5p	总值	4p	4d	5s	5p	总值
AuY <sub>2</sub>	基态	-0.002	-0.192	-0.280	-0.001	-0.475	-0.002	-0.192	-0.280	-0.001	-0.475
	a	0.003	0.140	0.554	0.003	0.701	0.001	0.018	0.239	0.026	0.285
	b	0.003	1.964	0.328	0.002	2.296	0.003	1.964	0.328	0.002	2.296
AuZr <sub>2</sub>	基态	0.008	0.335	0.107	-0.002	0.447	0.008	0.335	0.107	-0.002	0.447
	a	0.005	1.392	0.293	0.013	1.705	0.005	1.081	0.222	0.020	1.329
	b	0.002	2.640	0.706	0.003	3.353	0.002	2.640	0.706	0.003	3.353
AuNb <sub>2</sub>	基态	0.001	0.316	0.193	0.002	0.447	0.001	0.316	0.193	0.002	0.447
	a	-	0.609	0.059	-	0.668	-0.001	0.342	0.019	0.004	0.363
	b	0.005	3.749	0.658	0.002	4.413	0.005	3.749	0.658	0.002	4.413
AuMo <sub>2</sub>	基态	-0.004	-2.061	-0.126	0.001	-2.189	0.004	2.369	0.554	0.023	2.949
	a	-0.002	2.282	0.764	0.002	3.047	0.002	-2.165	-0.096	0.003	-2.255
	b	0.004	4.716	0.662	0.014	5.395	0.004	4.716	0.662	0.014	5.395
AuTc <sub>2</sub>	基态	-0.002	-0.961	-0.074	0.009	-1.028	0.003	1.348	0.428	0.010	1.788
AuRu <sub>2</sub>	基态	0.002	2.426	0.118	0.026	2.572	0.002	2.294	0.096	0.019	2.411
	a	0.003	1.970	0.523	0.033	2.528	0.002	1.995	0.252	0.051	2.300
AuRh <sub>2</sub>	基态	-	1.440	0.011	0.010	1.461	-	1.442	0.011	0.010	1.463
	a	0.001	1.212	0.105	0.017	1.335	0.001	1.212	0.105	0.017	1.335
AuPd <sub>2</sub>	基态	-	0.436	-0.011	0.005	0.429	-	0.436	-0.011	0.005	0.429
	a	-	0.342	0.101	0.007	0.450	-	0.342	0.102	0.007	0.450
	b	-	0.101	0.002	-	0.103	-	0.586	0.233	-	0.818

a) a 和 b 分别与图 2 中的标记相对应

型有: Au<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub> 的基态, Au<sub>2</sub>Tc<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub> 标记为 c 的异构体, Au<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub> 标记为 d 的异构体. 4d 原子磁矩平行, 但 Au 原子磁矩反平行的构型

有: Au<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub> 的基态, Au<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub> 和 Au<sub>2</sub>Tc<sub>2</sub> 标记为 b 的异构体, Au<sub>2</sub>Tc<sub>2</sub> 标记为 d 的异构体. Au<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub> 和 Au<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub> 标记为 b 的异构体中 4d 原子和 Au 的磁矩都是反平行的.

表 5  $Au_2M_2(M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)$  团簇基态及异构体的中各个原子的局域磁矩( $\mu_B$ )和局域电荷( $e$ )<sup>a)</sup>

		磁矩 $\mu_B$				Mulliken 电荷数 $e$			
		$M$	$M$	Au	Au	$M$	$M$	Au	Au
$Au_2Y_2$	a	—	—	—	—	0.401	0.716	-0.522	-0.594
	b	1.657	1.657	0.343	0.343	0.648	0.648	-0.648	-0.648
	c	—	—	—	—	0.423	0.423	-0.397	-0.449
	d	—	—	—	—	0.218	0.657	-0.437	-0.438
$Au_2Zr_2$	a	-0.038	-0.038	0.038	0.038	0.477	0.477	-0.477	-0.477
	b	1.111	0.814	0.090	-0.014	0.304	0.624	-0.418	-0.509
	c	1.089	0.811	0.007	0.093	0.311	0.519	-0.462	-0.368
	d	0.003	0.003	0.001	-0.007	0.341	0.341	-0.278	-0.404
$Au_2Nb_2$	a	0.937	0.937	0.063	0.063	0.457	0.457	-0.457	-0.457
	b	0.841	1.048	0.065	0.046	0.238	0.439	-0.249	-0.429
	c	0.976	0.930	0.080	0.013	0.289	0.282	-0.217	-0.355
	d	1.039	1.035	-0.037	-0.037	0.429	0.428	-0.428	-0.429
$Au_2Mo_2$	a	-2.093	2.092	0.001	—	0.390	0.390	-0.390	-0.390
	b	1.583	-1.583	0.022	-0.023	0.370	0.369	-0.370	-0.370
	c	2.189	-2.085	-0.030	-0.073	0.109	0.363	-0.228	-0.245
	d	4.809	4.808	0.192	0.192	0.332	0.332	-0.332	-0.332
$Au_2Tc_2$	a	0.993	0.993	0.007	0.007	0.334	0.334	-0.334	-0.334
	b	1.012	0.982	0.029	-0.023	0.182	0.194	-0.093	-0.283
	c	1.047	1.045	-0.047	-0.045	0.281	0.289	-0.285	-0.285
	d	-4.249	4.249	—	—	0.293	0.293	-0.293	-0.293
$Au_2Ru_2$	a	2.050	2.101	-0.014	-0.137	0.080	0.245	-0.101	-0.224
	b	0.006	-0.006	0.046	-0.047	0.180	0.179	-0.180	-0.179
	c	0.560	1.400	0.029	0.012	0.180	0.313	-0.307	-0.186
	d	-2.154	-1.940	0.030	0.064	0.141	0.161	-0.044	-0.259
$Au_2Rh_2$	a	0.001	0.001	-0.107	0.106	0.087	0.087	-0.087	-0.087
	b	1.736	1.736	0.264	0.264	0.206	0.206	-0.206	-0.206
	c	1.111	1.060	-0.121	-0.050	0.044	0.139	-0.130	-0.054
	d	1.044	1.044	-0.044	-0.044	0.106	0.106	-0.106	-0.106
$Au_2Pd_2$	a	—	—	—	—	0.035	0.035	-0.034	-0.035
	b	—	—	—	—	0.046	0.046	-0.046	-0.046
	c	—	—	—	—	0.012	0.078	-0.059	-0.030
	d	0.712	0.712	0.262	0.315	0.078	0.078	-0.004	-0.151

a) a 对应该团簇的基态, b~d 分别与图 4 和 5 中的标记相对应

与  $AuM_2$  团簇比较可以看出, 增加一个 Au 原子之后 4d 原子磁矩普遍有减小的趋势. 一般来说 4d 原子的磁矩主要来自 4d 和 5s 电子的杂化, 其中 4d 电子的贡献最大. 同时 4p 和 5p 电子也会有磁矩贡献, 但他们的值相当小. 但是在  $Au_2Zr_2$  标记为 d 的异构体中, 5s 电子磁矩略大于 4d 电子的. 在  $Au_2Zr_2$  标记为 d 的异构体、 $Au_2Ru_2$  标记为 b 的异构体和  $Au_2Rh_2$  的基态中 4d 原子磁矩都相当小, 但是他们的形成原因略有不同. 在  $Au_2Zr_2$  标记为 d 的异构体中, 由于 4d 电子的磁矩为负, 5s 电子的磁矩为正, 两者相互抵消才使总磁矩很小; 而在  $Au_2Ru_2$  标记为 b 的异构体和  $Au_2Rh_2$  的基态中除了 4d 电子有磁矩外, 其他电子的磁矩都

为零, 所以总磁矩只有 4d 电子的贡献.  $Au_2Y_2$  的基态和标记为 c 和 d 的异构体以及  $Au_2Pd_2$  的基态和标记为 b 和 c 的异构体的总磁矩为零, 这是因为在这些构型中各轨道的电子的磁矩都为零. 在表 5 列出的所有  $Au_2M_2$  团簇中, Au 原子都是得电子的, 而 4d 原子都是失电子的.

对基态  $Au_2M_2$  团簇, Y 和 Pd 的磁矩为零,  $Au_2Y_2$  和  $Au_2Pd_2$  团簇形成闭壳层结构. 对团簇的结合而言, 此时原子之间的化学成键要比原子具有磁矩而引起一定的磁耦合作用更重要. 通常化学成键会影响过渡元素的局域磁性, 这点在  $Au_2Zr_2$  和  $Au_2Rh_2$  团簇中也表现出来, Zr 和 Rh 的磁矩极弱, 小于  $0.04\mu_B$ , 原子

**表 6**  $Au_2M_2(M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd)$  团簇基态及异构体的中 4d 过渡原子的 4p, 4d, 5s, 5p 电子局域磁矩( $\mu_B$ )和总磁矩( $\mu_B$ )

		M1					M2				
		4p	4d	5s	5p	总值	4p	4d	5s	5p	总值
$Au_2Y_2$	a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b	0.003	1.344	0.301	0.009	1.657	0.003	1.345	0.301	0.009	1.657
	c	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		0.005	-0.033	-0.009	-	-0.038	0.005	-0.033	-0.009	-	-0.038
		Au1					Au2				
		5p	5d	6s	6p	总值	5p	5d	6s	6p	总值
$Au_2Zr_2$	a	-	0.014	-0.005	0.029	0.038	-	0.014	-0.005	0.029	0.038
	b	0.004	0.989	0.105	0.011	1.111	0.004	0.709	0.091	0.009	0.814
	c	0.005	0.980	0.094	0.008	1.089	0.006	0.695	0.099	0.010	0.811
	d	0.005	-0.024	0.026	-0.003	0.003	0.005	-0.024	0.026	-0.003	0.003
$Au_2Nb_2$	a	0.003	0.744	0.183	0.007	0.937	0.003	0.744	0.183	0.007	0.937
	b	0.002	0.508	0.324	0.007	0.841	0.005	0.871	0.158	0.015	1.048
	c	0.002	0.703	0.267	0.005	0.976	0.002	0.654	0.269	0.005	0.930
	d	-0.001	0.982	0.046	0.011	1.039	-0.001	0.979	0.045	0.012	1.035
$Au_2Mo_2$	a	-0.003	-1.909	-0.160	-0.021	-2.093	0.003	1.909	0.160	0.021	2.092
	b	-0.001	1.463	0.116	0.006	1.583	0.001	-1.463	-0.116	-0.006	-1.583
	c	-	1.906	0.290	-0.007	2.189	-0.001	-1.843	-0.225	-0.018	-2.085
	d	0.005	4.270	0.506	0.028	4.809	0.005	4.270	0.506	0.028	4.808
$Au_2Tc_2$	a	0.002	0.966	0.021	0.005	0.993	0.002	0.966	0.021	0.005	0.993
	b	0.002	0.981	0.029	-	1.012	0.002	0.962	0.018	-	0.982
	c	0.002	0.999	0.042	0.003	1.047	0.002	0.999	0.042	0.003	1.045
	d	-0.004	-3.837	-0.386	-0.023	-4.249	0.004	3.837	0.386	0.023	4.249
$Au_2Ru_2$	a	0.002	1.905	0.134	0.010	2.050	0.002	1.918	0.160	0.023	2.101
	b	-	0.006	-	-	0.006	-	-0.005	-	-	-0.006
	c	-	0.545	0.004	0.011	0.560	0.001	1.291	0.100	0.008	1.400
	d	-0.003	-2.068	-0.063	-0.020	-2.154	-0.002	-1.865	-0.057	-0.016	-1.940
$Au_2Rh_2$	a	-	0.001	-	-	0.001	-	-	-	-	0.001
	b	0.001	1.689	0.021	0.026	1.736	0.001	1.689	0.021	0.026	1.736
	c	0.001	1.122	-0.018	0.007	1.111	-	0.997	0.057	0.006	1.060
	d	-	0.984	0.057	0.004	1.044	-	0.984	0.057	0.004	1.044
$Au_2Pd_2$	a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	c	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d	-	0.495	0.201	0.016	0.712	-	0.495	0.201	0.016	0.712

a) a 对应该团簇的基态, b~d 分别与图 4 和 5 中的标记相对应

之间的成键削弱了原子的磁矩, 但原子成键对增强团簇的结合更有利. 相比基态  $AuM_2$  团簇, Nb 的平均磁矩明显增加约  $0.49\mu_B$ , Mo, Tc 和 Ru 的平均磁矩明显降低至少约  $0.41\mu_B$ . Mo 和 Ru 的磁矩相当, 仍是最强的.

### 3 结论

通过密度泛函理论方法对 Au 和 4d 过渡元素小团簇的结构进行了计算模拟, 给出了这类团簇的几

何结构、稳定性和电子结构和磁特性. Au 和 4d 元素构成的混合团簇的异构体数量比较多, 很多异构体的结构相似, 能量相近, 有的达到近似简并的程度. 结构和能量上的这些特点显然不同于半导体团簇, 通常半导体团簇的异构体数量少, 各个构型的结构和能量差异都比较大. 这些团簇具有明显的 HOMO-LUMO 能隙, 但与半导体团簇能隙相比要小一些. Au 和 4d 过渡元素小团簇的磁矩由 4d 和 5s 轨道的交换劈裂产生.

## 参考文献

- 1 Zhao J, Chen X, Sun Q, et al. Critical size for magnetic nonmagnetic transition in transition-metal clusters. *Eur Lett*, 1995, 32(2): 113—117[DOI]
- 2 Beckmann H, Bergmann G. Mystery of the alkali metals: Giant moments of Fe and Co on and in Cs films. *Phys Rev Lett*, 1999, 83(12): 2417—2420[DOI]
- 3 Gambardella P, Dhessi S S, Gardonio S, et al. Localized magnetic states of Fe, Co, and Ni impurities on alkali metal films. *Phys Rev Lett*, 2002, 88(4): 047202[DOI]
- 4 Bagayoko D, Brener N, Kanhere D, et al. Electronic and magnetic properties of manganese impurities in aluminum. *Phys Rev B*, 1987, 36(17): 9263—9266[DOI]
- 5 Dunlap B I. Symmetry and ferromagnetic clusters. *Z Phys D-At Mol Clusters*, 1991, 19(1-4): 255—257[DOI]
- 6 Wang S Y, Yu J Z, Mizuseki H, et al. Energetics and local spin magnetic moment of single 3,4d impurities encapsulated in an icosahedral  $\text{Au}_{12}$  cage. *Phys Rev B*, 2004, 70(16): 165413[DOI]
- 7 Gong X G, Kumar V. Electronic-structure and relative stability of icosahedral Al-transition-metal clusters. *Phys Rev B*, 1994, 50(23): 17701—17704[DOI]
- 8 Sun Q, Gong X G, Zheng Q Q, et al. Local magnetic properties and electronic structures of 3d and 4d impurities in Cu clusters. *Phys Rev B*, 1996, 54(15): 10896—10904[DOI]
- 9 Sun Q, Wang Q, Yu J Z, et al. Local magnetism of 3d and 4d impurities in Ag and Pd clusters. *J Phys I*, 1997, 7(10): 1233—1244[DOI]
- 10 Janssens E, Tanaka H, Neukermans S, et al. Electron delocalization in  $\text{Au}_N\text{X}_M$  ( $X = \text{Sc, Ti, Cr, Fe}$ ) clusters: A density functional theory and photofragmentation study. *Phys Rev B*, 2004, 69(8): 085402[DOI]
- 11 Bouwen W, Vanhoutte F, Despa F, et al. Stability effects of  $\text{Au}_n\text{X}_m^+$  ( $X = \text{Cu, Al, Y, In}$ ) clusters. *Chem Phys Lett*, 1999, 314(3-4): 227—233[DOI]
- 12 Koyasu K, Naono Y, Akutsu M, et al. Photoelectron spectroscopy of binary Au cluster anions with a doped metal atom:  $\text{Au}_n\text{M}^-$  ( $n = 2 - 7$ ),  $M = \text{Pd, Ni, Zn, Cu, and Mg}$ . *Chem Phys Lett*, 2006, 422(1-3): 62—66[DOI]
- 13 王红艳, 李喜波, 唐永建, 等.  $\text{Au}_n\text{X}_m$  ( $n+m=4$ ,  $X=\text{Cu, Al, Y}$ ) 混合小团簇的结构和稳定性研究. *物理学报*, 2005, 54(8): 3565—3570
- 14 Tanaka H, Neukermans S, Janssens E, et al. Density functional study on structure and stability of bimetallic  $\text{Au}_N\text{Zn}$  ( $N \leq 6$ ) clusters and their cations. *J Chem Phys*, 2003, 119(14): 7115—7123[DOI]
- 15 Yuan D W, Wang Y, Zeng Z. Geometric, electronic, and bonding properties of  $\text{Au}_N\text{M}$  ( $N=1-7$ ,  $M=\text{Ni, Pd, Pt}$ ) clusters. *J Chem Phys*, 2005, 122(11): 114310[DOI]
- 16 毛华平, 王红艳, 朱正和, 等.  $\text{Au}_n\text{Y}$  ( $n=1-9$ ) 掺杂团簇的结构和电子性质研究. *物理学报*, 2006, 55(9): 4542—4547
- 17 Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *J Chem Phys*, 1990, 92(1): 508—517[DOI]
- 18 Delley B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach. *J Chem Phys*, 1991, 94(11): 7245—7250[DOI]
- 19 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B*, 1964, 136(3): B864—B871[DOI]
- 20 Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev A*, 1965, 140(4): 1133—1138[DOI]
- 21 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865—3868[DOI]
- 22 Koelling D D, Harmon B N. A technique for relativistic spin-polarised calculations. *J Phys C-Solid State Phys*, 1977, 10(16): 3107—3114[DOI]
- 23 Douglas M, Kroll N M. Quantum electrodynamic corrections to the finite structure of helium. *Ann Phys(San Diego)*, 1974, 82(1): 89—155[DOI]