

# 密度泛函理论研究 $\text{Ru}_n$ 和 $\text{Ru}_n\text{Au}$ ( $n = 1-12$ ) 团簇的结构和电子性质\*

葛桂贤<sup>†</sup> 井群 曹海宾 杨增强 唐光辉 闫红霞

(石河子大学理学院物理系, 生态物理重点实验室, 新疆 832003)

(2010年10月22日收到; 2010年12月3日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的广义梯度近似(GGA)对  $\text{Ru}_n\text{Au}$  和  $\text{Ru}_n$  团簇的几何构型进行优化, 并对能量、频率、电子性质和磁性质进行了计算. 结果表明,  $\text{Ru}_n\text{Au}$  团簇的最低能量结构可以通过 Au 原子代替  $\text{Ru}_{n+1}$  团簇中的 Ru 原子生长而成. 除了局域的结构畸变,  $\text{Ru}_n\text{Au}$  和  $\text{Ru}_{n+1}$  团簇具有相似的几何结构. 二阶能量差分、电离势、亲和势和分裂能表明  $\text{Ru}_5$ ,  $\text{Ru}_8$ ,  $\text{Ru}_5\text{Au}$ ,  $\text{Ru}_8\text{Au}$  是稳定的团簇, Au 的掺杂没有改变  $\text{Ru}_n$  的相对稳定性. 通过电子性质的分析发现, 当 Au 原子掺杂在  $\text{Ru}_n$  中, 团簇的化学活性增加, 且团簇的能隙主要由电子的配对应效应决定; 对于大多数团簇来说, Au 原子掺杂提高了  $\text{Ru}_n\text{Au}$  的磁矩.

**关键词:**  $\text{Ru}_n\text{Au}$  和  $\text{Ru}_n$  团簇, 几何结构, 电子性质

**PACS:** 31.15.A, 36.40.Cg

## 1. 引言

由于金属团簇潜在的应用价值, 近年来, 人们对金属团簇在理论或实验方面进行了深入的研究<sup>[1-6]</sup>, 尤其对金属团簇的各种性质随着团簇尺寸变化的规律有着极大兴趣. 掺杂后的合金团簇往往比掺杂前具有更加广泛和优异的性能, 目前, 掺杂的二元合金团簇已成为团簇研究领域的热点课题. Yin 等人<sup>[7]</sup>采用密度泛函理论研究了  $\text{Fe}_m\text{Al}_n$  ( $m+n < 5$ ) 团簇的结构和磁性质, 结果表明  $\text{Fe}_m\text{Al}_n$  的稳定性与 Al 的数目有关. Derosa 等人用密度泛函理论研究了 Ni-Cu 合金团簇的结构和电子性质<sup>[8]</sup>, 以及这些团簇与氢的反应特性等. 邱玮玮等人<sup>[9]</sup>采用杂化密度泛函(DFT)方法优化了过渡金属纯团簇  $\text{Nb}_n$ ,  $\text{Co}_n$  ( $n \leq 4$ ) 和二元铌钴团簇  $\text{Nb}_x\text{Co}_y$  ( $x+y \leq 8$ ) 的结构. 钌作为后 3d 过渡金属团簇, 由于其具有空的 d 轨道可以接受电子, 是高效的催化剂. 特别是 CO 的氧化反应在高压和氧化条件下进行时, 钌团簇的催化活性明显高于其他铂族金属<sup>[10]</sup>. 土学炎等人<sup>[11]</sup>采用密度泛函理论研究了  $\text{Ru}_n$  ( $n =$

2-8) 的结构和能级分布, 发现从  $n = 7$ , 团簇的能量间隙逐渐减小, 趋近于大块金属的能级特征. 金团簇由于特殊的催化活性, 多年来得到科技工作者的广泛关注<sup>[12-14]</sup>. 虽然目前对钌和金的一元团簇有大量的研究, 但是对混合团簇  $\text{Ru}_n\text{Au}$  ( $n = 1-12$ ) 的研究, 尚未见报道. 本文拟采用密度泛函理论方法研究掺杂的二元合金团簇  $\text{Ru}_n\text{Au}$  的结构和电子性质, 该研究将对 Ru 掺杂 Au 的催化活性和选择性具有参考意义.

## 2. 计算方法

采用密度泛函理论(DFT)下的广义梯度近似(GGA), 用 DMol<sup>3</sup> 软件包<sup>[15]</sup>对全部构型进行结构优化和电子性质计算. 在 GGA 中, 选择 PBE 交换关联泛函. 所有的计算均是在 Medium 网格下完成的, 采用带极化的双数值原子基组(DNP)进行全电子相对论效应计算, 自洽过程以体系的能量和电荷密度分布是否收敛为依据, 精度均优于  $10^{-5}$  a. u., 梯度和位移的收敛精度优于  $10^{-3}$  a. u./Å 和  $10^{-3}$  Å, 能量的收敛精度优于  $2 \times 10^{-5}$  a. u.. 另外

\* 石河子大学高层次人才启动基金(批准号:RCZX200747)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: geguixian@126.com

在计算中,在缺省轨道占据 Smearing 参数下,对  $Ru_nAu$  ( $n = 1-12$ ) 团簇的所有几何构型进行优化、能量和性质计算,在 Smearing 参数为 0.005 a.u. 时计算其频率. 为了对所用计算方法进行标定,用不同的方法计算了二聚体  $Au_2$ ,  $Ru_2$ ,  $Ru-Au$  的结合能、键长和振动频率,对于  $Au_2$ , 键长  $r = 2.522 \text{ \AA}$ ,  $\omega = 169.06 \text{ cm}^{-1}$ , 计算结果与以前的理论结果符合得很好<sup>[16,17]</sup>; 对于  $Ru_2$ ,  $\omega = 400.40 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值  $\omega = 347 \text{ cm}^{-1}$  符合得很好<sup>[18]</sup>, 键长  $r = 2.147 \text{ \AA}$  与 Wu 等人采用 PBE1PBE 计算得到的  $2.247 \text{ \AA}$  符合较好<sup>[19]</sup>. 对于  $Ru-Au$ , 计算得到的键长和平均结合能分别为  $2.498 \text{ \AA}$  和  $1.67 \text{ eV}$ . 由于该方法很好的描述了  $Au-Au$ ,  $Ru-Ru$  二聚体, 这种

方法也适用于  $Ru_nAu$  ( $n = 1-12$ ) 团簇.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 几何结构

在几何优化的基础上对频率进行了计算,把能量最低且振动频率为正值的结构确定为最低能量结构. 为了研究 Au 掺杂对  $Ru_n$  团簇的影响,首先对  $Ru_n$  团簇进行了优化,得到的最低能量结构与以前的理论工作符合的很好<sup>[11]</sup>. 图 1 给出了  $Ru_nAu$  ( $n = 1-12$ ) 的最低能量结构和一些亚稳态结构,能量按照由低到高的顺序排列.

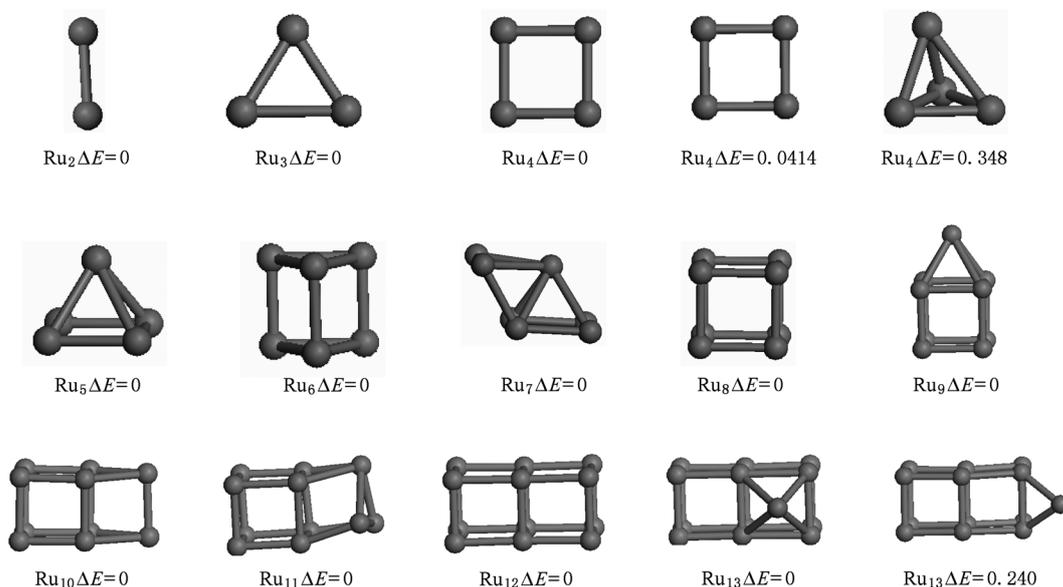


图 1  $Ru_n$  ( $n = 2-13$ ) 团簇的最低能量结构及亚稳态结构  $\Delta E$  为亚稳态结构与最低能量结构的能量差

$RuAu$  的最低能量结构为线性,自旋多重度为 4 重态. 对于  $Ru_2Au$ ,其最低能量结构为自旋多重度为 6 重态的任意三角形,该结构是在  $Ru_3$  最低能量结构的基础上用一个 Au 取代一个 Ru 而得到.  $Ru_3Au$  团簇的最低能量结构是在  $Ru_4$  的一个亚稳态的基础上用 Au 取代一个 Ru 得到,该结构的自旋多重度为 8 重态. 平面四边形结构的能量比最低能量结构高  $0.154 \text{ eV}$ . 另一个三角锥结构是一个亚稳态,其能量比最低能量结构高  $0.187 \text{ eV}$ ,该结构的自旋多重度也为 8 重态. 舟状结构 3d 的能量比最低能量结构高  $0.271 \text{ eV}$ . 平面结构 3e 和 3f 的能量比最稳定结构分别高  $0.340$  和  $0.556 \text{ eV}$ .  $Ru_4Au$  的最低能量结构是在  $Ru_5$  最低能量结构的基础上用一个 Au 取代一

个 Ru 优化而得到,该结构的自旋多重度为 2 重态. 在 3a 的基础上增加一个 Ru 得到的四角锥结构是一个亚稳态结构,其能量比最低能量结构高  $0.157 \text{ eV}$ . Au 原子在底面的四角锥结构 4d 的能量比最低能量高  $0.257 \text{ eV}$ . 三角双锥 4c 和 4e 结构的能量比最低能量结构分别高  $0.251$  和  $0.916 \text{ eV}$ . 平面结构 4f 的能量比最低能量结构高  $1.614 \text{ eV}$ .

$Ru_5Au$  的最稳定结构是在  $Ru_6$  结构基础上用一个 Au 原子取代一个 Ru 优化畸变而成,该结构的自旋多重度为 2 重态. 另外两个边戴帽一个 Au 原子的四角锥 5c 和 5d 的能量分别比最低能量结构高  $0.136$  和  $0.144 \text{ eV}$ . 面戴帽一个 Au 原子的四角锥结构 5b 的能量比最低能量结构高  $0.103 \text{ eV}$ . Au 原子

在顶点的四角双锥结构的能量比最低能量结构高 0.426 eV. 三棱柱结构 5f 的结构比最低能量结构高 0.695 eV. 边戴帽一个 Ru 原子的四角锥结构 5g 的能量比最稳定结构高 2.588 eV. 对于 Ru<sub>6</sub>Au, 其最稳定结构的自旋多重度为 2 重态, 该结构是在 Ru<sub>7</sub> 亚稳态结构的基础上用一个 Au 原子取代一个 Ru 优化畸变而成. 面戴帽一个 Au 原子的三角棱柱 6b 的能量比最稳定结构高 0.143 eV. 边戴帽和面戴帽一个 Au 原子的四角双锥结构的能量分别比最稳定结构高 0.383 和 0.384 eV. 孪生四角锥结构 6e 的能量比最低能量结构高 0.708 eV. 面戴帽和边戴帽一个 Ru 原子的三角锥结构的能量分别比最低能量结构高 0.715 和 0.799 eV.

Ru<sub>7</sub>Au 的最稳定结构是在 Ru<sub>8</sub> 的四角棱柱基础上取代一个 Ru 原子生长而成, 该结构的自旋多重度为 7 重态. 其他亚稳态结构如图 2 所示. Ru<sub>8</sub>Au 的最稳定结构是在 Ru<sub>9</sub> 的最低能量结构基础上顶部取代一个 Ru 原子生长而成, 其自旋多重度为 4 重态. 边戴帽一个 Au 原子的四角棱柱是一个亚稳态结构, 该结构的能量比最低能量结构高 0.0548 eV. Au 原子在底面的四角棱柱的能量比最低能量结构高 2.231 eV. 其他亚稳态结构如图 2 所示. Ru<sub>9</sub>Au 的最稳定结构是在 Ru<sub>10</sub> 最低能量结构的基础上用一个 Au 原子取代边戴帽的一个 Ru 生长而成, 该结构的自旋多重度为 4 重态. 面戴帽一个 Ru 和 Au 的四角棱柱的能量比最低能量结构高 0.0603 eV. 面戴帽三个 Ru 原子和边戴帽一个 Au 原子的三角棱柱的能量比最稳定结构高 0.870 eV. 在 Ru<sub>10</sub> 最低能量结构的基础上用一个 Au 原子取代四角棱柱顶点上一个 Ru 原子得到的结构是一个亚稳态结构, 该结构的能量比最低能量结构高 1.645 eV. 取代五角棱柱上一个 Ru 原子得到的结构是 Ru<sub>9</sub>Au 的一个亚稳态, 该结构的能量比最稳定结构高 1.698 eV. 其他亚稳态结构如图 2 所示.

对于 Ru<sub>10</sub>Au, 该结构的最低能量结构是在 Ru<sub>11</sub> 最低能量结构的基础上用一个 Au 原子取代边戴帽的一个 Ru 原子而得到, 其自旋多重度为 4 重态. 在 Ru<sub>9</sub>Au 最低能量结构的基础上面戴帽一个 Ru 原子得到的结构是一个亚稳态结构, 该结构的能量比最低能量结构高 0.860 eV. 在面戴帽一个 Ru 原子的底部用一个 Au 原子取代一个 Ru 原子得到的结构如图 2 中的 10c 所示, 该结构的能量比最低能量结构高 1.052 eV. 其他亚稳态结构如图 2 中的 10c—

10f 所示. Ru<sub>11</sub>Au 的最低能量结构是在 Ru<sub>12</sub> 最低能量结构的基础上用一个 Au 原子取代一个 Ru 原子而得到, 该结构的自旋为 2 重态. 在 Ru<sub>10</sub>Au 最低能量结构的基础上戴帽一个 Ru 原子得到的结构是一个亚稳态, 该结构的能量比最低能量结构高 1.561 eV. 面戴帽一个 Ru 原子和一个 Au 原子的五角棱柱结构的能量比最稳定结构高 1.666 eV. 其他亚稳态结构如图 2 中的 11d—11f 所示. Ru<sub>12</sub>Au 团簇的最低能量结构是在 Ru<sub>13</sub> 的基础上用一个 Au 原子取代面戴帽的一个 Ru 原子而得到, 该结构的自旋多重度为 2. 一个 Au 原子取代 Ru<sub>13</sub> 亚稳态结构边戴帽一个 Ru 原子得到的结构是一个亚稳态, 该结构的能量比最低能量结构高 0.137 eV. 在 Ru<sub>13</sub> 的最低能量结构中, 用一个 Au 原子取代顶位的一个 Ru 原子而得到结构是一个亚稳态, 该结构的能量比最低能量结构高 1.622 eV. 其他亚稳态结构如图 2 中的 12d 和 12e 所示.

从上面的分析可以看出, Ru<sub>n</sub>Au (n = 1—12) 团簇的最低能量结构是在 Ru<sub>n+1</sub> 最低能量结构或亚稳态结构的基础上用一个 Au 原子取代一个 Ru 生长而成, Au 原子的掺杂没有改变 Ru<sub>n+1</sub> 的最低能量结构, 只是在结构上发生了轻微的畸变.

### 3.2. 稳定性和化学活性

为了研究团簇的相对稳定性, 图 3 给出了 Ru<sub>n</sub>Au (n = 1—12) 团簇的平均结合能随团簇尺寸的变化规律. 团簇平均结合能的计算公式分别如下:

$$E_{b[\text{Ru}_n\text{Au}]} = (-E_{[\text{Ru}_n\text{Au}]} + nE_{[\text{Ru}]} + E_{[\text{Au}]}) / (n + 1), \quad (1)$$

其中  $E_{[\text{Ru}_n\text{Au}]}$ ,  $E_{[\text{Ru}]}$ ,  $E_{[\text{Au}]}$  分别为最稳定结构的 Ru<sub>n</sub>Au, Ru 和 Au 原子的总能量.

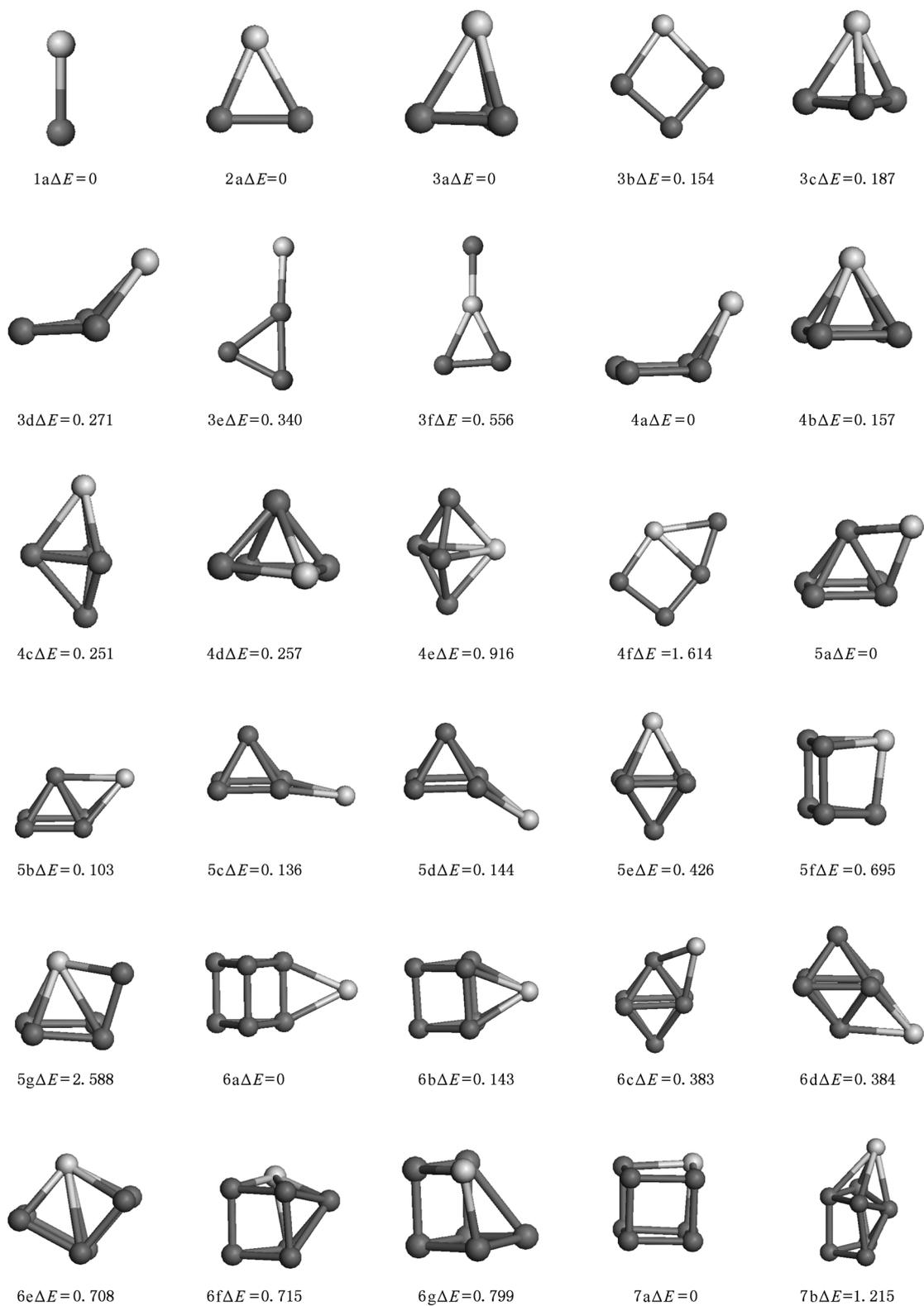
从图 3 可以看出 Ru<sub>n</sub>Au (n = 1—12) 团簇平均结合能随着团簇尺寸的增加逐渐增大, 因此团簇在生长过程中能够继续获得能量. 当 n = 5, 8 时, 出现了峰值, 与近邻尺寸相比, 表明 Ru<sub>5</sub>Au 和 Ru<sub>8</sub>Au 是较稳定的团簇.

二阶能量差分是描述团簇稳定性很好的物理量, 其计算公式如下:

$$\Delta_2 E = E_{[\text{Ru}_{n-1}\text{Au}]} + E_{[\text{Ru}_{n+1}\text{Au}]} - 2E_{[\text{Ru}_n\text{Au}]}, \quad (2)$$

$$\Delta_2 E' = E_{[\text{Ru}_{n-1}]} + E_{[\text{Ru}_{n+1}]} - 2E_{[\text{Ru}_n]}. \quad (3)$$

为了进行对比, 图 4 给出了 Ru<sub>n</sub> 和 Ru<sub>n</sub>Au 最低能量结构的二阶能量差分随团簇尺寸的变化规律. 从图 4 可以看出, 对于 Ru<sub>n</sub>, 当 n = 5, 8 时, 出现了峰值, 表



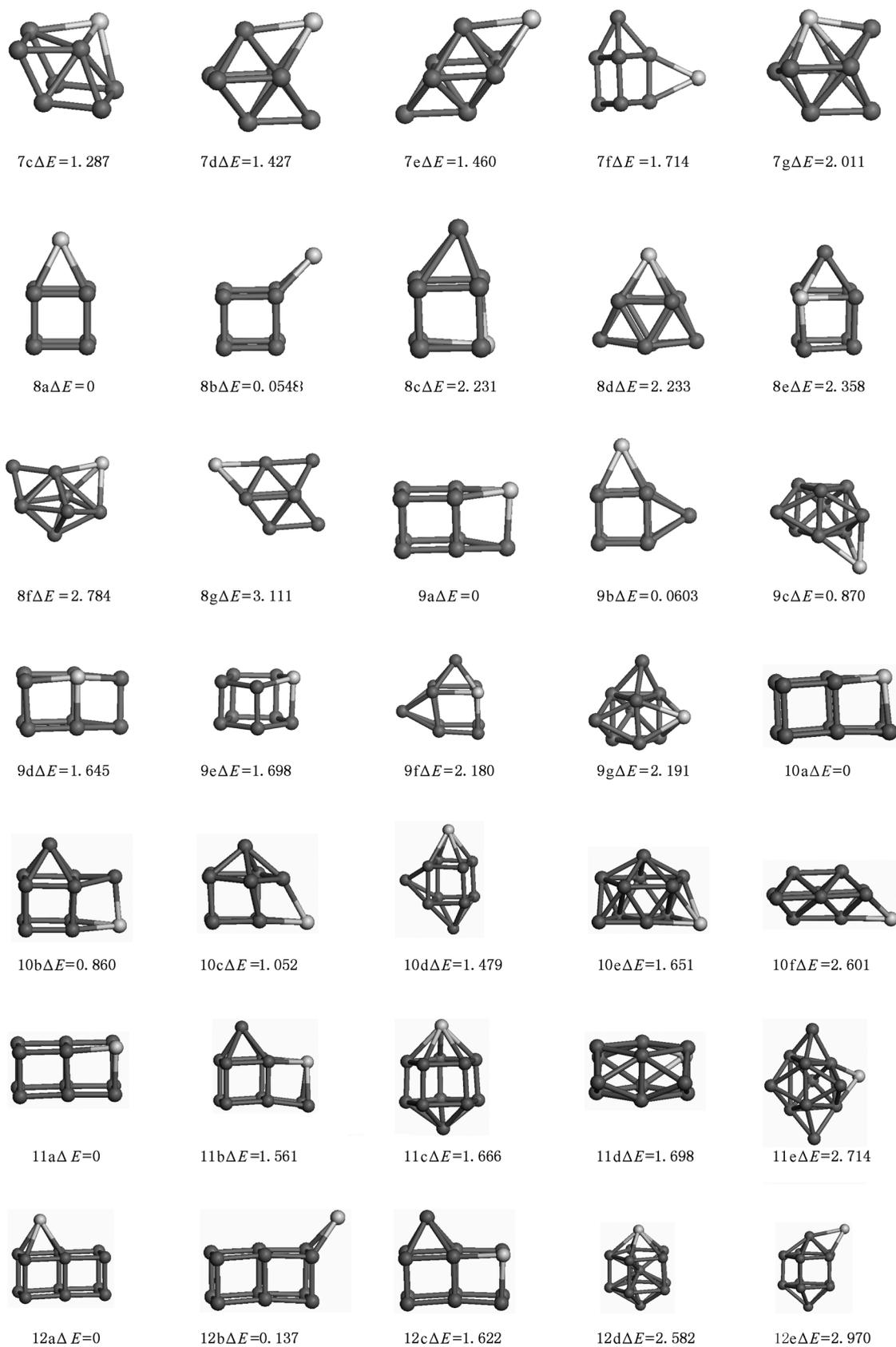


图2  $Ru_nAu$  ( $n=1-12$ ) 团簇的最低能量结构及亚稳态结构,  $\Delta E$  为亚稳态结构与最低能量结构的能量差, 浅色原子代表 Au, 深色原子代表 Ru

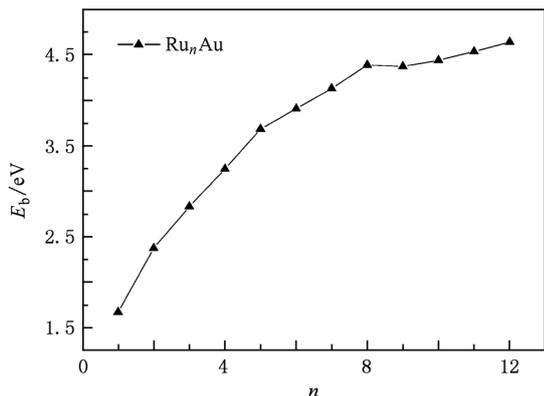


图3 Ru<sub>n</sub>Au (n=1—12) 团簇的最低能量结构平均结合能

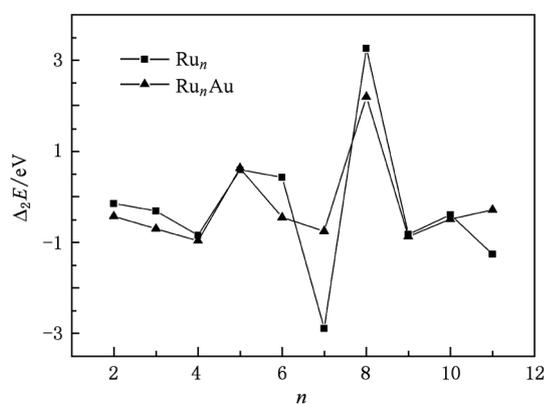


图4 Ru<sub>n</sub>Au 和 Ru<sub>n</sub> (n=2—12) 团簇的最低能量结构二阶能量差分

明 Ru<sub>5</sub> 和 Ru<sub>8</sub> 团簇是稳定的. 当 Au 掺杂到 Ru<sub>n</sub> 时, 当 n = 5, 8 时, Ru<sub>n</sub>Au 也出现了峰值, 与邻近尺寸的团簇相比, 表明 Ru<sub>5</sub>Au 和 Ru<sub>8</sub>Au 团簇是稳定的, 从整体上来说, Au 的掺杂没有改变 Ru<sub>n</sub> 的相对稳定性, 这与 Ru<sub>n</sub>Au 的最低能量结构与 Ru<sub>n+1</sub> 的最低能量结构相似是一致的. 表 1 给出了 Ru—Au 和 Ru—Ru 的平均键长, 从表中可以看出 Ru—Au 的平均键长比 Ru—Ru 的平均键长长, 这可能是 Au 原子的掺杂没有扰乱 Ru<sub>n</sub> 的框架以及没有改变 Ru<sub>n</sub> 的相对稳定性一个原因.

电离势和亲和势是反映团簇稳定性很好的物理量, 团簇的电离势 (IP) 是指一个中性团簇失去一个电子的结合能, 可以通过计算中性团簇基态能量和阳离子基态能量之差得到. 如果中性团簇和阳离子保持各自基态的几何构型, 得到的是绝热电离势, 记为 IP<sub>ad</sub>. 如果阳离子采用中性团簇基态的几何构型, 所得到的称为第一类垂直电离势, 记为

IP<sub>v</sub>. 团簇的亲和势 (EA) 是指一个中性团簇得到一个电子的结合能, 可以通过计算中性团簇基态能量和阴离子基态能量差得到. 如果中性团簇和阴离子保持各自基态的几何构型, 得到的是绝热亲和势, 记为 EA<sub>ad</sub>. 如果阴离子采用中性团簇基态的几何构型, 所得到的称为垂直亲和势 (EA<sub>v</sub>). 垂直电离势和亲和势的定义如下:

$$IP_v = E_{[Ru_nAu]} - E_{[Ru_nAu]^+}, \quad (4)$$

$$EA_v = E_{[Ru_nAu]} - E_{[Ru_nAu]^-}, \quad (5)$$

其中  $E_{[Ru_nAu]^+}$ ,  $E_{[Ru_nAu]^-}$  和  $E_{[Ru_nAu]}$  分别为带一个单位正电荷的 Ru<sub>n</sub>Au, 一个单位的负电荷和中性 Ru<sub>n</sub>Au 团簇最低能量结构的能量. 图 5 给出了 Ru<sub>n</sub>Au 团簇最低能量结构的垂直电离势和亲和势, 垂直电离势的值越大, 表明该团簇越稳定. 从图 5 可以看出当 n = 1—4 时, 垂直电离势逐渐减小, 当 n = 5 时, 垂直电离势增加, 形成一个峰值, 当 n > 5 时, 电离势变化不大. 垂直亲和势的值越小, 团簇越稳定. 从图 5 可以看出, 垂直亲和势随着团簇尺寸的增加, 出现了振荡趋势. 当 n = 5, 8 时, 出现了极小值, 这同样表明 5 和 8 是团簇的幻数. 从整体上来说, 大尺寸的团簇比小尺寸的团簇具有小的电离势和大的亲和势, 表明与小尺寸的团簇相比, 大尺寸的团簇易于得到电子.

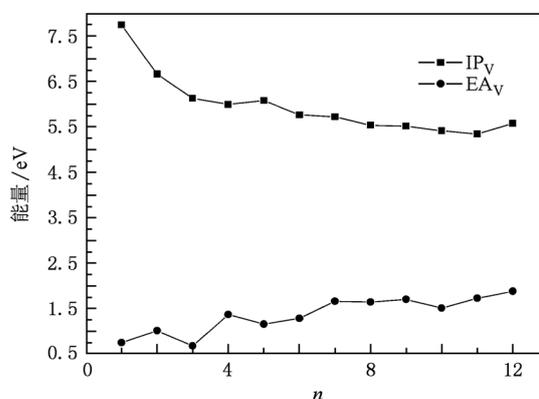


图5 Ru<sub>n</sub>Au (n=1—12) 团簇最低能量结构的电离势和亲和势

分裂能是反映团簇稳定的又一个很好的物理量. 其计算公式如下:

$$E_F = E_{[Ru_{n-1}Au]} + E_{[Ru]} - E_{[Ru_nAu]}. \quad (6)$$

图 6 给出了 Ru<sub>n</sub>Au (n=1—12) 团簇最低能量结构的分裂能随团簇尺寸的变化规律. 从图 6 可以看出当 n = 5, 8 时出现了峰值, 表明 5 和 8 是团簇的幻数. 这与二阶能量差分、电离势、亲和势的结果是一致的.

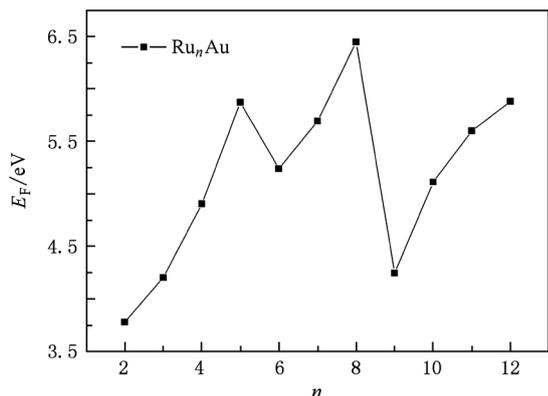


图6  $Ru_nAu$  ( $n=2-12$ ) 团簇最低能量结构的分裂能

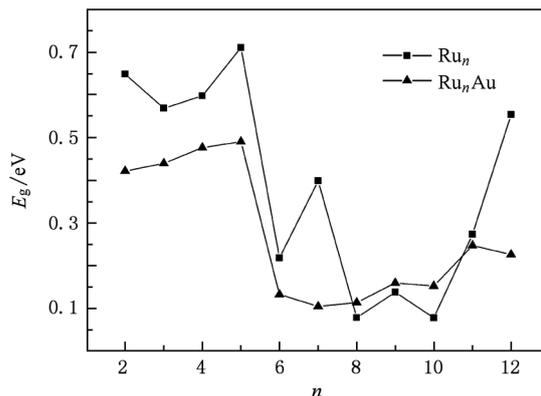


图7  $Ru_n$  和  $Ru_nAu$  ( $n=2-12$ ) 团簇最低能量结构的能隙

图7给出了团簇的最高已占据轨道与最低未占据轨道的能隙随团簇尺寸的变化规律. 能隙差的大小反映了电子从占据轨道向未占据轨道发生跃迁的能力, 在一定的程度上代表分子参与化学反应的能力. 从中可以看出, 除了  $n=8, 9, 10$ ,  $Ru_nAu$  能隙比  $Ru_n$  的能隙小, 表明掺杂的金原子提高了  $Ru_n$  的化学活性. 对于  $Ru$  原子, 其价电子构型为  $4d^75s^1$ ,  $Au$  的价电子构型为  $4f^{14}5d^{10}6s^1$ ,  $Ru_n$  团簇有闭壳层电子结构, 当掺杂一个金原子后,  $Ru_nAu$  具有奇数个电子, 所以  $Ru_nAu$  的化学活性比  $Ru_n$  强. 因此电子的配对效应决定了能隙的大小. 但是对于  $n=8, 9, 10$  的团簇,  $Ru_nAu$  的能隙比  $Ru_n$  的稍微大些, 表明几何结构对  $Ru_nAu$  ( $n=8, 9, 10$ ) 的稳定性有一定的影响.

对于  $Ru_nAu$ , 与近邻尺寸的团簇相比,  $Ru_5Au$  团簇的能隙是较大的, 这说明  $Ru_5Au$  团簇的化学活性比较弱且比较稳定, 这与前面垂直电离势和垂直亲和势的分析结果是一致的.  $Ru_8Au$  的能隙较小, 表明  $Ru_8Au$  具有较强的化学活性,  $Ru_8Au$  可能是较好的催化剂.  $Ru_nAu$  团簇的能隙从整体上来说, 是比较小的, 因此  $Ru_nAu$  的化学活性较强.

### 3.3. 磁性质

在几何优化的基础上, 我们计算了  $Ru_nAu$  团簇的磁性. 团簇的磁矩主要是由  $Ru$  来提供. 表1给出了  $Ru_nAu$  和  $Ru_n$  团簇的总磁性以及团簇的对称性和平均  $Ru-Ru$  键长. 对于  $Ru_n$ , 当  $n=4, 5, 11, 12$  时, 团簇的磁矩出现了猝灭, 当  $Au$  掺杂到  $Ru_n$  中时, 团簇的磁矩没有出现猝灭. 除了  $n=6, 8, 9, 10$ ,  $Ru_nAu$  的磁矩比相应的  $Ru_n$  的磁矩大.

表1 团簇的对称性和平均  $Ru-Au, Ru-Ru$  键长和团簇的总磁矩

团簇	对称性	$R_{Ru-Au}$	$R_{Ru-Ru}$	磁矩
$Ru_2$	$D_{\infty h}$		2.147	4
$Ru_3$	$C_s$		2.378	6.001
$Ru_4$	$D_{4h}$		2.284	0
$Ru_5$	$C_{4v}$		2.425	0
$Ru_6$	$C_{2v}$		2.385	1.982
$Ru_7$	$C_s$		2.462	2
$Ru_8$	$O_h$		2.355	4
$Ru_9$	$C_{4v}$		2.444	8
$Ru_{10}$	$C_1$		2.413	5.995
$Ru_{11}$	$C_s$		2.421	0
$Ru_{12}$	$D_{4h}$		2.390	0
$Ru_2Au$	$C_s$	2.645	2.319	5
$Ru_3Au$	$C_1$	2.764	2.398	6.996
$Ru_4Au$	$C_s$	2.638	2.301	1
$Ru_5Au$	$C_s$	2.672	2.431	0.999
$Ru_6Au$	$C_s$	2.691	2.388	1
$Ru_7Au$	$C_{3v}$	2.557	2.349	5.888
$Ru_8Au$	$C_{4v}$	2.846	2.360	3
$Ru_9Au$	$C_1$	2.674	2.390	3.345
$Ru_{10}Au$	$C_1$	2.736	2.373	3.001
$Ru_{11}Au$	$C_s$	2.57	2.381	1.011
$Ru_{12}Au$	$C_1$	2.821	2.395	0.994

从表1中可以看出当  $n=6, 8$  时,  $Ru_nAu$  中  $Ru-Ru$  的平均键长比  $Ru_n$  中的  $Ru-Ru$  的平均键长长, 但是  $Ru_nAu$  的对称性比  $Ru_n$  的对称性低, 由

于团簇的磁矩受键长和对称性的影响,键长越长,磁矩越大,对称性越高,磁矩越大,所以  $n = 6, 8$  时,团簇的磁矩主要有对称性决定. 当  $n = 9, 10$  时,  $\text{Ru}_n\text{Au}$  中 Ru—Ru 的平均键长比  $\text{Ru}_n$  中 Ru—Ru 的平均键长短,所以,团簇的键长主要决定磁矩的大小. 对于  $n = 11$ ,  $\text{Ru}_n\text{Au}$  中 Ru—Ru 的平均键长比  $\text{Ru}_n$  中 Ru—Ru 的平均键长短,但是其磁矩比  $\text{Ru}_n$  的磁矩大,这是由于  $\text{Ru}_n$  中的电子全部配对,电子配对效应主要决定该团簇的磁矩. 对于其他尺寸的团簇,  $\text{Ru}_n\text{Au}$  中 Ru—Ru 的平均键长比  $\text{Ru}_n$  中的 Ru—Ru 的平均键长长,其磁矩也比相应的  $\text{Ru}_n$  的磁矩大,所以团簇的尺寸效应主要影响该团簇的磁矩. 从上面的分析可以看出,当 Au 掺杂到  $\text{Ru}_n$  中,团簇的磁矩有团簇的对称性、电子配对效应以及 Ru—Ru 的平均键长决定.

## 4. 结 论

本文对  $\text{Ru}_n\text{Au}$  和  $\text{Ru}_n$  团簇的几何构型进行优化,并对能量、频率、电子性质和磁性质进行了计算. 结果表明,  $\text{Ru}_n\text{Au}$  团簇的最低能量结构可以通过 Au 原子代替  $\text{Ru}_{n+1}$  团簇中的 Ru 原子生长而成. 除了局域的结构畸变,  $\text{Ru}_n\text{Au}$  和  $\text{Ru}_{n+1}$  团簇具有相似的几何结构. 二阶能量差分和分裂能表明  $\text{Ru}_5$ ,  $\text{Ru}_8$ ,  $\text{Ru}_5\text{Au}$ ,  $\text{Ru}_8\text{Au}$  是稳定的团簇, Au 的掺杂没有改变  $\text{Ru}_n$  的相对稳定性. 通过电子性质的分析发现,当 Au 原子掺杂在  $\text{Ru}_n$  中,团簇的化学活性增加,且团簇的能隙主要由电子的配对效应决定;对于大多数团簇来说, Au 原子掺杂提高了  $\text{Ru}_n\text{Au}$  的磁矩.

- [1] Zhang D B, Shen J 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5104
- [2] Man H P, Wang H Y, Ni Y, Xu G L, Ma M Z, Zhu Z H, Tang Y J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1766 (in Chinese) [毛华平、王红艳、倪羽、徐国亮、马美仲、朱正和、唐永建 2004 物理学报 **53** 1766]
- [3] Deshpande M, Dhavale A, Zope R R, Chacko S, Kanhere D G 2000 *Phys. Rev. A* **62** 063202
- [4] Fa W, Luo C F, Dong J M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 245415
- [5] Wang H Y, Li X B, Tang Y J, Shen X H, Wang Z Y, Zhu Z Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3565 (in Chinese) [王红艳、李喜波、唐永建、谌晓红、王朝阳、朱正和 2005 物理学报 **54** 3565]
- [6] Deshpande M D, Kanhere D G 2002 *Phys. Rev. A* **65** 033202-1
- [7] Yin Y H, Yu S Q, Zhang W W, Ye H N 2009 *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **902** 1
- [8] Derosa Pedro A, Jorge M Seminario, Balbuera Perla B 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 7917
- [9] Qiu W W, Lin M N 2008 *Acta Phys. Chim. Sin.* **24** 1573 (in Chinese) [邱玮玮、林梦海 2008 物理化学学报 **24** 1573]
- [10] Peden C H F, Goodman D W 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 1360
- [11] Tu X Y, Wang D W, Cheng X M 2004 *Chin. J. Struct. Chem.* **23** 940 (in Chinese) [涂学炎、王登武、陈秀敏 2004 结构化学 **23** 940]
- [12] Hakkinen H, Landman U. 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 9704
- [13] Wallace W T, Whetten R L 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 7499
- [14] Hagen J, Socaciu L D, Elijazyfer M, Heiz U, Bernhardt T M, Wöste L 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 1707
- [15] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [16] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed., edited by R. C. Weast CRC Press, Cleveland, OH, 1974
- [17] American Institute of Physics Handbook McGraw-Hill, New York, 1972
- [18] Lombardi J R, Davis B 2002 *Chem. Rev.* **102** 2431
- [19] Wu Z J 2004 *Chem. Phys. Lett.* **383** 251

# The study on structures and properties of $Ru_n$ and $Ru_n Au$ ( $n = 1—12$ ) clusters by density functional theory<sup>\*</sup>

Ge Gui-Xian<sup>†</sup> Jing Qun Cao Hai-Bin Yang Zeng-Qiang Tang Guang-Hui Yan Hong-Xia  
(Key Laboratory of Ecophysies and Department of Physics, School of Science, Shihezi University, Xinjiang 832003, China)

(Received 22 October 2010; revised manuscript received 3 December 2010)

## Abstract

The geometries, the stabilities, and the electronic properties of  $Ru_n Au$  and  $Ru_n$  ( $n = 1—12$ ) clusters are systematically investigated by the density functional theory. The results suggest that the lowest energy structures for  $Ru_n Au$  clusters can be obtained by substituting one Ru atom in  $Ru_{n+1}$  clusters with Au atom. The geometries of  $Ru_n Au$  clusters are similar to those of  $Ru_{n+1}$  clusters except local structural distortions. The second-order difference and fragmentation energy show that  $Ru_5$ ,  $Ru_8$ ,  $Ru_5 Au$ , and  $Ru_8 Au$  clusters are the most stable among these studied clusters, the doped Au atoms do not change the relative stabilities of  $Ru_n$  clusters; the Au impurities increase the chemical activities of  $Ru_n$  clusters, and the value of gap is determined mainly by the electron-pairing effect; the doped Au atoms increase the total magnetic moments of  $Ru_n Au$  in most cases.

**Keywords:**  $Ru_n$  and  $Ru_n Au$  clusters, geometries, electronic properties

**PACS:** 31.15.A, 36.40.Cg

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Foundation Start Up For High Level Talents of Shihezi University, China (Grant No. RCZX200747).

<sup>†</sup> E-mail: geguixian@126.com