

Au 和 3d 过渡金属元素混合团簇结构、 电子结构和磁性的研究*

顾 娟¹⁾²⁾ 王山鹰^{2)†} 苟秉聪¹⁾

1) 北京理工大学理学院, 北京 100081)

2) 清华大学物理系, 北京 100084)

(2008 年 8 月 5 日收到, 2008 年 11 月 17 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法系统研究了 Au 与 3d 过渡元素构成的混合小团簇的结构、稳定性、电子结构及磁性, 得到了 Au 与 3d 过渡元素构成的混合小团簇的稳定结构. 计算结果表明, Au 与 3d 元素可形成大量的低能异构体, 特别是有些异构体在结构上极相近, 这不同于共价或离子键类型的团簇. 与纯过渡金属团簇类似, 这类团簇也表现出复杂的磁性. 过渡金属元素的磁矩相比体材料而言既有增强的、也有减弱的, 与轨道的交换劈裂密切相关. 对于基态构型 $AuCr_2$, Au_2Cr_2 , Au_2Mn_2 团簇中的两过渡金属元素的磁矩是反平行的, 其他团簇为平行排列. 异构体中过渡金属元素的磁矩也存在反平行排列的情形.

关键词: 密度泛函理论, 第一性原理方法, 团簇, 电子结构

PACC: 7115M, 3640B, 3640C

1. 引 言

过渡金属元素的磁性是凝聚态物理中的基本问题. 一般而言, 过渡元素的局域磁矩对周围原子配位情况非常敏感, 会受到体系的形状和尺寸的影响^[1], 通过降低原子配位数和对称性可以增强其磁性. 这一点在传统的纯过渡金属表面、薄膜材料中得以体现. 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^[2,3]. 正是过渡元素局域磁矩的这种敏感性, 为人们提供了一种很好的研究其局域磁矩的方法——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. Bagayoko 等人^[4]和 Dunlap^[5]将单个过渡金属原子掺杂在 sp 金属团簇的笼状结构中, 研究了过渡元素局域磁矩特性. 而后人们还利用在 Al_{12} , Cu_{12} 的二十面体结构和 Ag_{12} , Au_{12} 的笼状结构中掺杂单个过渡金属原子的方法进一步研究过渡金属的局域磁矩^[1,6-8]. 但随着掺杂原子个数的增加, Au 团簇的幻数所呈现的量子壳层结构效应越来越不明显^[9], 这会影响其稳定性.

目前从实验和理论上对 Au 和 3d 过渡元素混合团簇的研究比较少. 在实验方面, Koyasu 等人^[10]用光电子谱对 Au_nM ($n = 2-7$, $M = Pd, Ni, Zn, Cu, Mg$) 团簇进行了研究. Neukermans 等人^[11]利用光解离实验研究了掺杂一个 3d 过渡金属原子的二元 Au 团簇的稳定性. 在理论方面, Chen 等人^[12]利用密度泛函理论 (DFT) 研究了 $Au_nTi_2^+$ ($n \leq 7$) 团簇的结构和磁性. Torres 等人^[13]用第一性原理方法研究了 Au_nM^+ ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Au; n \leq 9$) 团簇几何结构、电子结构和磁性. Yuan 等人^[14]研究了 Au_nM ($n = 1-7$, $M = Ni, Pd, Pt$) 团簇的结构和电子性质. Wang 等人^[11]利用第一性原理方法对 MAu_{12} ($M = 3d, 4d$ 过渡元素) 团簇的稳定性和局域磁性进行了研究. Janssens 等人^[9]利用光解离实验和密度泛函理论研究了 $Au_nX_m^+$ ($n = 1-40$, $m = 0-3$, $X = Sc, Ti, Cr, Fe$) 团簇.

2. 计算方法

我们对 Au_nM_2 ($n = 1, 2; M = Sc, Ti, V, Cr,$

* 国家自然科学基金(批准号:10674015,10604035)资助的课题.

† E-mail: sywang@mail.tsinghua.edu.cn

Mn, Fe, Co, Ni) 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 DMol³ 软件包计算所得^[15,16]. DMol³ 软件包是一个应用广泛的基于密度泛函理论^[17,18]的第一性原理计算软件. 在计算中, 电子间的交换-关联效应通过基于广义梯度近似(GGA)的自旋极化泛函来考虑, 主要采用由 Perdew 和 Wang 提出的泛函形式(PW91)^[19]. PW91 包含了关联函数的实空间截断、以及较弱束缚的 Beker 交换函数, 它满足几乎所有已知的标度关系. 所选取的有效芯势为 DFT semi-core pseudopotentials (DSPP)^[20], 代替 Au 的 5s 以内的壳层和 3d 过渡元素的 1s²2s²2p⁶ 电子. 价电子对体系的化学键有非常重要的影响, 为了更好地描述体系的电子结构, 采用带有极化基的双数值基组(DNP)来展开 Kohn-Sham 方程的单粒子波函数. DNP 基组的规模和精度大致和常用的 Gaussian 基组中的双分裂基组 6-31G(d) 类似. 自洽过程和结构优化过程采用较高的收敛标准. 电荷密度收敛到 1×10^{-6} a. u., 能量、能量梯度和原

子坐标移动分别收敛到 1×10^{-6} a. u., 1×10^{-4} a. u. 和 1×10^{-5} Å 的程度. 为了保证结构优化过程能够涉及势能面的各个自由度, 并且尽可能避免将团簇构型优化到可能的鞍点位置, 在结构优化中没有采用对称性限制.

3. 结果与讨论

3.1. 几何结构、能量和稳定性

3.1.1. AuM₂ (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 团簇

表 1 中给出了 AuM₂ (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 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)的能量、HOMO-LUMO 能隙和频率. 所有列出结构的频率都是正的, 没有虚频, 说明这些结构都是稳定结构.

表 1 AuM₂ (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 团簇基态及异构体的结合能、HOMO 和 LUMO 能量、HOMO-LUMO 能隙和频率(a, b 分别与图 2 中的标记相对应)

		结合能/eV	HOMO/eV	LUMO/eV	能隙/eV	频率/cm ⁻¹
AuSc ₂	基态	-5.622	0.806	1.543	0.738	99.3 205.7 273.4
	a	-4.724	0.171	0.771	0.600	229.2 229.2 239.5 601.3
AuTi ₂	基态	-7.533	0.134	0.807	0.673	220.8 261.3 788.8
	a	-7.475	-1.284	-0.460	0.824	212.7 313.8 313.8 915.6
	b	-7.458	-1.278	-0.453	0.825	229.3 269.1 844.6
AuV ₂	基态	-8.234	-1.468	-0.600	0.867	219.6 267.0 950.9
	a	-8.219	-0.542	0.286	0.827	202.3 290.3 670.8
	b	-8.210	-1.462	-0.589	0.873	163.6 222.3 222.3 895.6
AuCr ₂	基态	-1.843	-2.092	-1.029	1.064	205.7 308.5 308.5 628.8
AuMn ₂	基态	-2.820	-1.344	-0.651	0.693	94.0 207.3 342.1
	a	-1.732	-1.223	-0.617	0.607	54.7 65.2 217.7 250.9
AuFe ₂	基态	-5.299	-1.661	-1.114	0.547	173.4 200.3 389.8
	a	-5.059	-2.560	-1.945	0.615	139.9 139.9 161.7 453.3
AuCo ₂	基态	-6.936	-3.237	-2.417	0.820	90.3 181.6 382.7
	a	-6.926	-3.303	-2.598	0.704	134.4 134.4 181.7 421.0
AuNi ₂	基态	-7.153	-1.735	-1.297	0.438	184.4 221.8 347.2
	a	-6.895	-3.467	-2.924	0.542	93.2 208.2 396.7

图 1 给出了 AuM₂ (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 团簇的基态稳定结构. 由图可以看到 AuSc₂ 团簇的最稳定构型是一个锐角等腰三角形. Ti,

Mn, Fe, Ni 与 Au 构成的混合团簇最稳定构型也可以近似认为是一个锐角的等腰三角形, 两个 Au—M 键键长相差最大的仅为 0.011 Å (AuMn₂), 最小的仅

为 0.002 \AA (AuFe_2). V , Co 与 Au 构成的混合团簇的最稳定构型是折线形状的, 其中 AuCo_2 的键角为 159.6° , 而 AuV_2 的键角达到 175.0° , 非常接近直线

形状. 只有 Cr 与 Au 构成的混合团簇的最稳定构型是直线形的. 图 1 列出的这些结构中所有的 $\text{Au}-M$ 键都比纯的 $M-M$ 键要长.

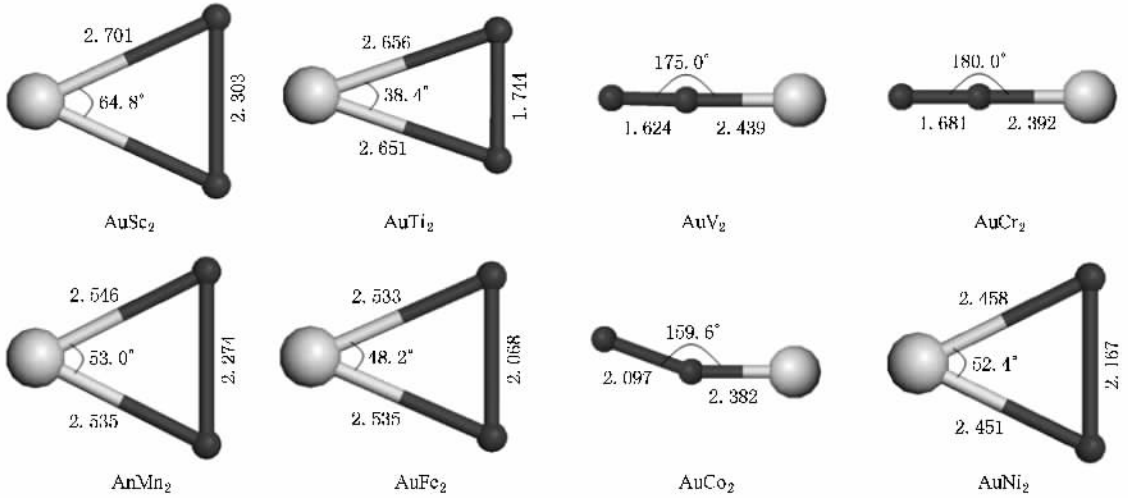


图 1 AuM_2 ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 团簇的基态结构(灰色大球代表 Au , 黑色小球代表 $3d$ 过渡元素, 键长单位: \AA)

图 2 给出了 AuM_2 ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 团簇的低能异构体的优化结构. 其中 AuSc_2 , AuMn_2 , AuFe_2 和 AuCo_2 都只有一个直线形结构的异构体, 而且 AuSc_2 , AuFe_2 , AuCo_2 的异构体中 $3d$ 原子在 Au 的同侧, AuMn_2 异构体中 Mn 在 Au 的两侧(具有 D_∞ 对称性). AuCo_2 的直线形异构体能量和基态几乎简并. AuNi_2 的异构体是折线形结构的, 其键角为 155.4° . AuV_2 能量最低的异构体是一个锐角等腰

三角形, 其能量仅比基态能量高 0.015 eV , 这是 $3d$ 过渡元素与 Au 构成的混合团簇中唯一一个折线形结构比三角形结构更稳定的团簇, 这与其他几个元素与 Au 构成的混合团簇略有不同. AuV_2 的另一个异构体与基态能量相差仅为 0.024 eV , 且是直线形的, V 原子在 Au 原子同侧. AuTi_2 有两个能量相差仅为 0.017 eV 的异构体, 一个直线形的, 一个折线形的. 另外在我们的计算中, 没有找到 AuCr_2 的异构体.

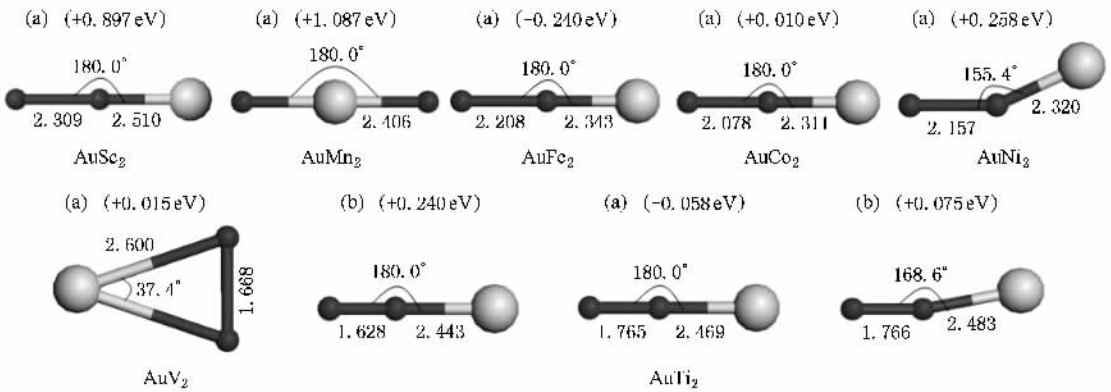


图 2 AuM_2 ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 团簇的低能异构体结构(灰色大球代表 Au , 黑色小球代表 $3d$ 过渡元素, 键长单位: \AA . 括号内的数值是该异构体相对于基态的能量. 图中的 (a) (b) 仅作为排序的标记)

3.1.2. Au_2M_2 ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 团簇

在表 2 中给出了 Au_2M_2 ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr},$

$\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 团簇基态及其异构体的结合能、HOMO 和 LUMO 能量、HOMO-LUMO 能隙和频率. 同样由于所有列出结构的频率都是正的, 没有虚频, 表

明这些结构都是稳定结构.

图 3 给出了 Au_2M_2 ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) 团簇的基态稳定结构. 如图所示 Au_2Sc_2 和 Au_2Fe_2 团簇的基态可以看作是向内对折的菱形结构, Au 位于较长对角线的两端, 而 Sc, Fe 原子位于较短对角线的两端, 折起的二面角分别为 146.1° 和 164.2° , 这两种构型可以近似看作是 C_{2v} 对称的. Ti, V, Cr, Mn, Co 与 Au 构成的混合团簇的稳定构型可以近似认为是菱形结构, Au 位于较长对角线的两

端, 而 Ti, V, Cr, Mn, Co 原子位于较短对角线的两端. Au_2Ni_2 的基态结构是四边形结构, Au 原子相邻构成四边形的一个边, 它的对边是 Ni—Ni 键, 这里的 Au—Au 键长为 2.691 \AA , 比纯的 Au_2 团簇中的 Au—Au 键 (键长为 2.488 \AA) 长 0.203 \AA . 在这些基态构型中, Au_2V_2 中的 Au—V 键相差是最大的, 达到了 0.140 \AA , Au_2Ti_2 的也达到了 0.060 \AA , Au_2Co_2 的为 0.034 \AA . 而 Cr, Mn, Fe 与 Au 构成的混合团簇的 Au—M 键相差都不大, 最大的仅为 0.011 \AA .

表 2 Au_2M_2 ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) 团簇基态及异构体的结合能、HOMO 和 LUMO 能量、HOMO-LUMO 能隙和频率. a 代表基态, b, c, d 分别与图 4 与图 5 中的标记相对应

		结合能/eV	HOMO/eV	LUMO/eV	能隙/eV	频率/ cm^{-1}
Au_2Sc_2	a	-10.341	0.119	0.982	0.863	80.0, 158.4, 160.5, 282.0, 305.5, 535.1
	b	-10.303	0.046	0.672	0.626	111.0, 129.4, 175.6, 234.7, 322.1, 395.4
	c	-9.299	-0.727	0.144	0.871	95.8, 151.5, 163.2, 252.2, 316.5, 435.0
	d	-8.064	-0.673	0.408	1.081	88.7, 108.3, 166.3, 232.9, 250.0, 538.1
Au_2Ti_2	a	-11.528	-1.108	-0.378	0.73	55.4, 57.9, 124.7, 232.2, 276.5, 737.3
	b	-10.927	-1.355	-0.639	0.716	58.0, 159.9, 217.4, 256.7, 283.2, 651.9
	c	-10.114	-2.716	-1.873	0.843	75.7, 107.8, 123.6, 207.5, 301.0, 673.0
	d	-9.599	-0.967	-0.581	0.386	38.4, 96.2, 169.2, 226.1, 266.4, 720.1
Au_2V_2	a	-11.935	-1.981	-1.086	0.895	88.0, 115.7, 130.8, 286.7, 290.7, 670.1
	b	-11.842	-1.412	-0.658	0.754	42.0, 176.2, 192.8, 286.9, 299.1, 613.3
	c	-10.991	-2.271	-1.561	0.71	80.5, 192.7, 258.4, 265.8, 345.7, 752.0
	d	-10.627	-3.704	-2.919	0.785	52.2, 85.8, 135.5, 310.7, 322.4, 866.3
Au_2Cr_2	a	-5.903	-2.347	-0.243	2.104	84.8, 114.5, 148.9, 259.7, 304.2, 376.3
	b	-5.410	-1.511	-0.685	0.826	88.3, 111.9, 180.3, 244.9, 287.3, 344.1
	c	-5.207	-2.637	-0.924	1.713	108.3, 124.2, 156.0, 264.8, 344.0, 773.3
	d	-4.597	-4.018	-1.373	2.645	88.8, 142.1, 221.3, 237.9, 322.7, 781.5
Au_2Mn_2	a	-6.107	-1.301	-0.757	0.544	83.9, 102.2, 104.3, 232.4, 278.7, 301.3
	b	-5.760	-2.079	-1.341	0.738	70.4, 128.7, 146.6, 226.0, 234.0, 373.9
	c	-5.694	-2.083	-1.296	0.787	40.5, 68.3, 123.8, 197.2, 228.3, 257.0
	d	-5.692	-2.400	-1.342	1.058	100.4, 111.7, 145.1, 184.5, 265.5, 374.6
Au_2Fe_2	a	-8.571	-1.618	-0.740	0.878	71.6, 120.4, 152.2, 205.3, 281.4, 305.7
	b	-7.708	-2.402	-1.563	0.839	87.6, 88.6, 114.0, 198.2, 263.4, 382.1
	c	-7.603	-2.129	-1.581	0.548	43.2, 110.8, 133.3, 215.0, 240.1, 296.2
	d	-7.297	-2.378	-2.000	0.378	100.3, 105.8, 161.3, 198.8, 292.8, 354.5
Au_2Co_2	a	-10.235	-1.998	-1.066	0.932	88.9, 98.2, 167.7, 239.3, 302.6, 309.0
	b	-9.278	-2.511	-1.774	0.737	75.6, 129.3, 136.7, 178.2, 269.0, 286.0
	c	-8.933	-2.610	-2.080	0.53	81.3, 91.8, 117.9, 167.9, 233.6, 308.4
	d	-8.856	-2.700	-1.519	1.181	52.2, 55.1, 147.1, 161.1, 222.9, 299.0
Au_2Ni_2	a	-9.452	-2.881	-2.124	0.757	69.6, 125.7, 159.1, 217.4, 300.6, 344.7
	b	-9.226	-3.117	-2.322	0.795	64.0, 70.4, 164.9, 191.2, 266.6, 357.8

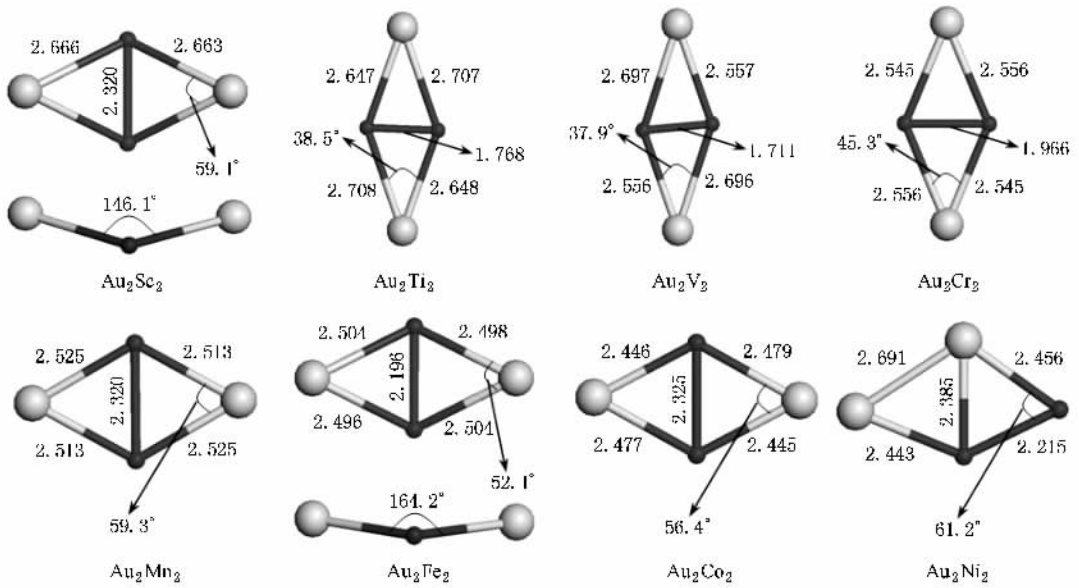


图3 Au_2M_2 ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) 团簇的基态结构(灰色大球代表 Au, 黑色小球代表 3d 过渡元素, 键长单位: Å)

图 4 和图 5 分别给出了 Au_2M_2 ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) 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中能量最低的 3 个异构体. 在计算中仅得到 Au_2Ni_2 团簇的一个异构体. 由图可以看出, Au_2Sc_2 和 Au_2Cr_2 团簇的能量最低的异构体可近似看做 Au 原子位于较长对角线两端、3d 原子位于较短对角线两端的菱形. $Au_2Ti_2, Au_2Mn_2, Au_2Fe_2$ 和 Au_2Ni_2 团簇的能量最低的异构体可近似看做铲形的, 并且除了 Au_2Ni_2 团簇中的“铲柄”是 Au—Au 键外, 其他的都是 Au—M 键. Au_2Co_2 团簇的能量最低的异构体是四边形, Au—Au 键和 Co—Co 键构成四边形的一组对边, 另一组对边是由 Au—Co 键构成的. Au_2V_2 团簇能量最低的异构体是向内对折的菱形, Au 原子位于较长对角线的两端, V 原子位于较短对角线的两端, 折起的二面角为 127.4° , 其能量比基态能量高 0.093 eV . 这是 3d 过渡元素与 Au 构成的混合团簇中唯一一个平面结构比立体结构更稳定的团簇, 这与其他几个元素与 Au 构成的混合团簇略有不同. 从基态和这些低能异构体的成键情况可总结出定性规律, 两个过渡元素成键对能量最有利, 然后是尽量保证 Au 和过渡元素成键. 对于 Au_2Sc_2 和 Au_2Ti_2 来说, 以 Au—Au 键为“铲柄”的铲形结构能量要高于以 Au—M 键为“铲柄”的, 因为两个 Au 成键不如 Au 和 M 成键对能量更有利. 对于 Au_2Mn_2, Au_2Fe_2 团簇标记为 (c) (d) 的异构体和 Au_2Co_2 团簇标记为 (b) (c) 的异构体, 不难看出两个

Au 原子离得越近能量越低, 尤其是两个 Au 原子成键的结构会是这类构型中能量最低的, 这时已保证 Au 和 M 成键, 两个 Au 进一步成键对能量会更有利.

3.2. 电子结构和磁性

3.2.1. AuM_2 ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) 团簇

前面讨论了 AuM_2 团簇的几何结构和稳定性. 为了分析 3d 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 给出了 AuM_2 团簇基态及异构体中各个原子的局域磁矩和局域电荷. 可以看到 Au 原子的磁矩比 3d 过渡元素的磁矩要小很多. Sc, Ti, V 三个元素的磁矩普遍不大, 数值一般在 $0.4\text{--}0.6\mu_B$ 之间. 但是 $AuSc_2$ 异构体中 Sc 原子的磁矩比较大, 分别为 $2.922\mu_B$ 和 $1.979\mu_B$, 这些磁矩主要由 3d 电子提供. Sc 原子 3d 电子的磁矩分别为 $2.194\mu_B$ 和 $1.675\mu_B$, 而 4s 电子的磁矩分别为 $0.710\mu_B$ 和 $0.259\mu_B$ (见表 4). 由于 Sc 原子的基态为 $3d^14s^2$, 且 Au 原子是得电子的, 所以我们认为在 $AuSc_2$ 异构体的 Sc 原子中有 4s 电子转移到的 3d 轨道上. Cr, Mn, Fe, Co 的磁矩都在 $2\mu_B$ 以上, 且除了 $AuCr_2$ 团簇中 Cr 原子的磁矩是反平行的以外, 其他元素的磁矩都是平行的. 除了 $AuV_2, AuNi_2$ 的基态, $AuV_2, AuTi_2$ 和

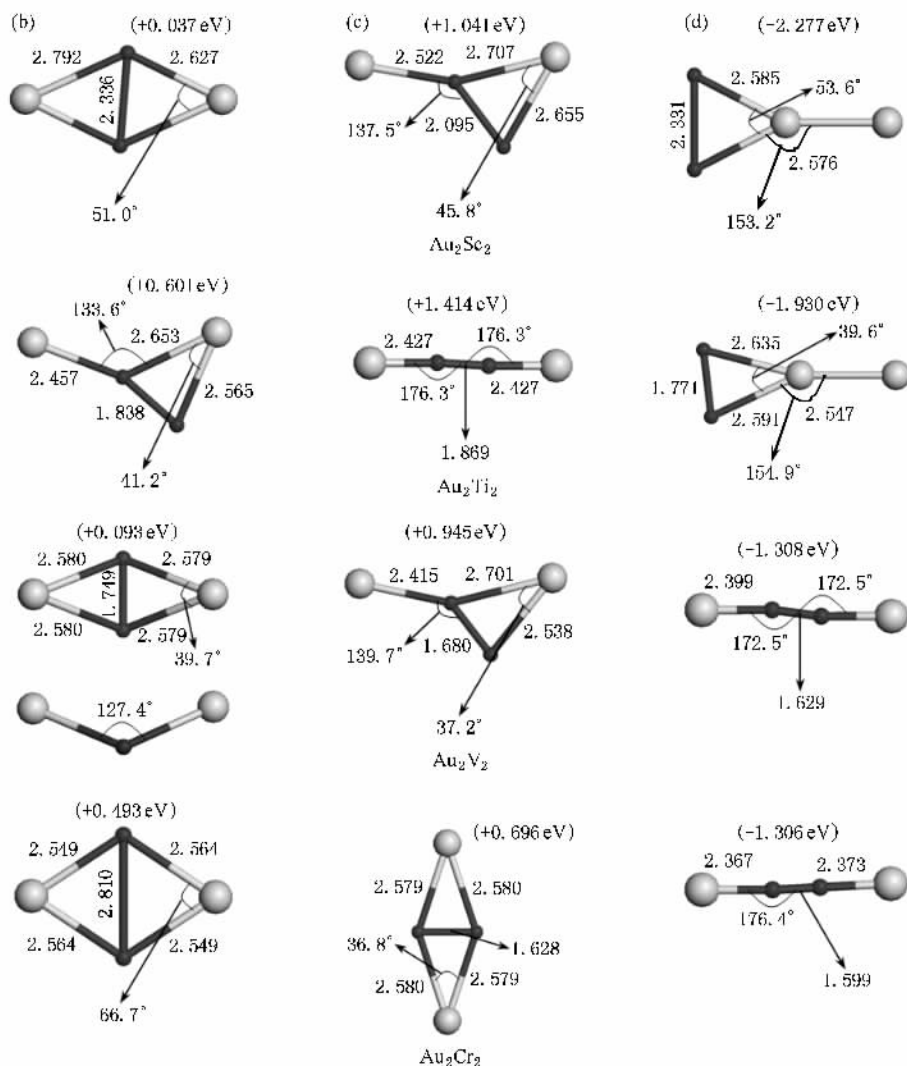


图4 AuM_2 ($M = Sc, Ti, V, Cr$) 团簇的低能异构体结构(灰色大球代表 Au, 黑色小球代表 3d 过渡元素, 键长单位: \AA , 括号内的数值是该异构相对于基态的能量, 图中的 (b)(c)(d) 仅作为排序的标记)

$AuMn_2$ 异构体中 Au 的磁矩和过渡元素的磁矩是反平行的以外, 其他构型中 Au 的磁矩和过渡元素的磁矩都是平行的. $AuNi_2$ 基态中的两个 Ni 原子的磁矩相差较大, 磁矩为 $0.998\mu_B$ 的 Ni 原子的 3d 和 4s, 4p 电子的磁矩是平行的, 而磁矩为 $0.031\mu_B$ 的 Ni 原子的 3d 和 4s 4p 电子的磁矩是反平行的(见表 4). 在我们给出的构型中, 所有的 Au 原子都是得电子的, 而 3d 过渡元素则是失电子的.

图 6 和图 7 给出了 $AuMn_2$, $AuFe_2$ 和 $AuCo_2$, $AuNi_2$ 团簇中 3d 过渡元素的总态密度和各分波态密度. 这里选取最高占据态的能量作为费米能, 并设定为零. 图中横轴上方的为自旋向上的态密度, 下方的为自旋向下的态密度. 图中态密度曲线和横轴所包围的面积(即态密度的积分)是相应的电荷, 相应磁

矩等于横轴上方和下方面积之差. 由图可以看出 3d 过渡元素的总磁矩主要来自于 3d 电子和 4s 电子的杂化 4p 电子基本上没有贡献.

3.2.2. Au_2M_2 ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) 团簇

表 5 给出了 Au_2M_2 团簇基态及异构体中的各个原子的局域磁矩和局域电荷. 在 3d 过渡元素和 Au 构成的混合团簇中除了 Au_2Ti_2 基态各个原子的磁矩都为零外, 其他元素构成的混合团簇基态各原子的磁矩均不为零. 与 AuM_2 基态结构中 3d 过渡元素的磁矩比较可看到, 对于 Sc, V, Cr, Mn, Ni 与 Au 混合的团簇来说, 增加一个 Au 原子能够使 3d 过渡元素的磁矩增加, 而对于 Ti, Fe, Co 与 Au 混合的团簇来说, 增加一个 Au 原子则使 3d 过渡元素的磁矩

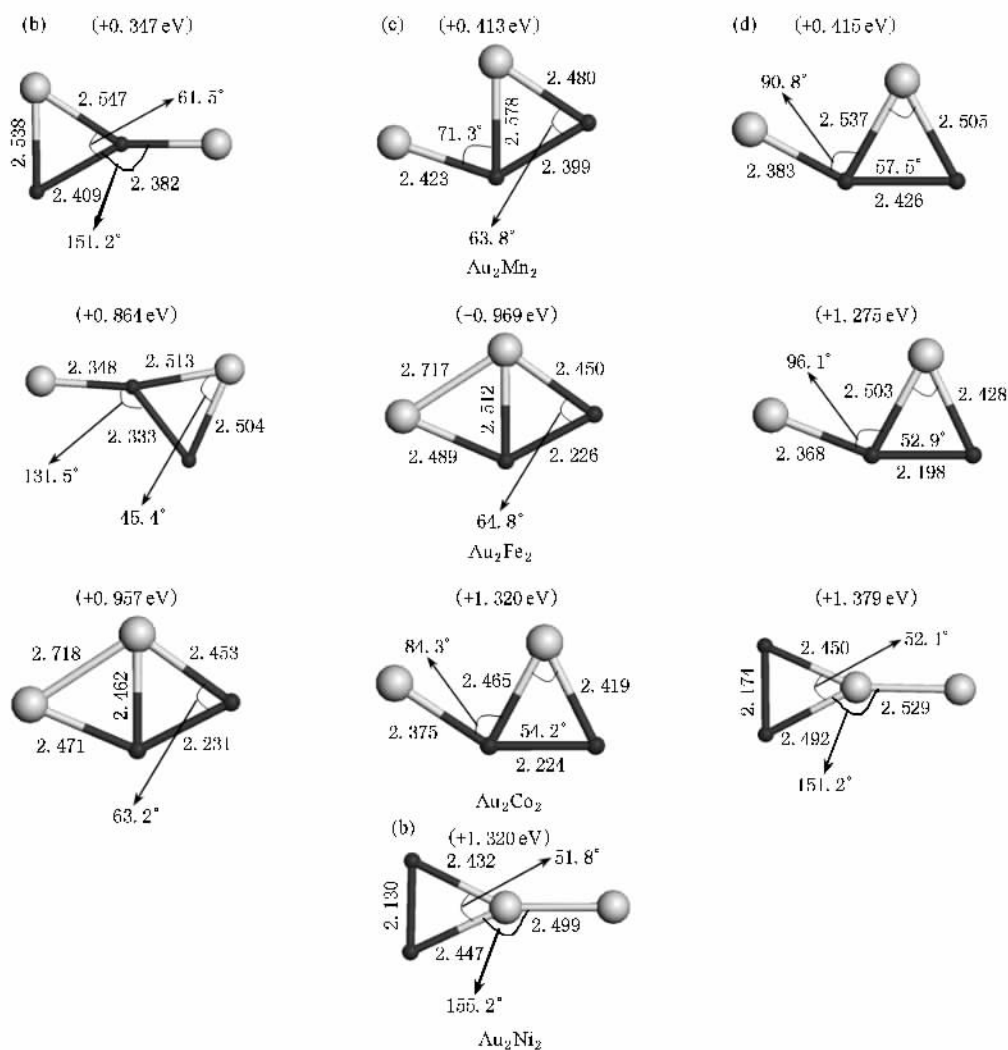


图5 Au_2M_2 ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) 团簇的低能异构体结构(灰色大球代表 Au, 黑色小球代表 3d 过渡元素, 键长单位: \AA , 括号内的数值是该异构相对于基态的能量, 图中的(b)(c)(d)仅作为排序的标记)

减弱. 表 5 中给出的这些团簇中的 Au 原子的磁矩都小于 $0.13\mu_B$. 在我们列出的构型中有些结构中各原子的磁矩全部为零, 例如 Au_2Sc_2 团簇的异构体中能量较高的两个构型, Au_2Ti_2 的菱形和折线形结构, Au_2V_2 的三个异构体, Au_2Cr_2 的菱形结构. 我们所给出的具有磁矩的 Au_2Sc_2 , Au_2Ti_2 和 Au_2V_2 团簇中 3d 过渡元素的磁矩是平行的, 且 Au 原子的磁矩与过渡元素是平行的. Au_2Cr_2 团簇的基态和能量最高的异构体中过渡元素的磁矩是反平行的, 而能量最低的异构体中 3d 过渡元素的磁矩是平行的. Au_2Mn_2 团簇的基态和异构体中 3d 过渡元素的磁矩都是反平行的. Au_2Fe_2 团簇除了能量最低的异构体中 3d 过渡元素的磁矩是反平行的以外, 其他都是平行的. Au_2Co_2 和 Au_2Ni_2 团簇的基态和异构体中 3d 过渡元

素的磁矩都是平行的. 一般来说在 Au_2M_2 团簇中, Au 原子基本上都是得电子的, 而 3d 过渡元素是失电子的. 但是在 Au_2Co_2 和 Au_2Ni_2 团簇中 Au 既有得电子的, 也有失电子的, 而且在 Au_2Ni_2 基态和 Au_2Co_2 能量最低的异构体中 3d 过渡元素也有得电子的. 这里 Au_2Sc_2 团簇基态和异构体中的 Sc 原子的磁矩也比较大, 都在 $1.9\mu_B$ 左右, 这个磁矩主要是由 3d 电子提供的, Sc 原子中 3d 电子的磁矩都超过 $1.6\mu_B$, 而 4s 电子的磁矩都在 $0.24\mu_B$ 以下. 由于 Sc 原子的基态为 $3d^14s^2$, 且 Au 原子是得电子的, 所以我们认为在 Au_2Sc_2 这些结构的 Sc 原子中有 4s 电子转移到了 3d 轨道上.

通常在固体和表面, 过渡元素的局域磁矩对周围原子配位情况、对称性有较直接的依赖关系, 低配

表 3 AuM₂ (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 团簇基态及异构体中的各个原子的局域磁矩和局域电荷(a, b 分别与图 2 中的标记相对应)

		磁矩/ μ_B			电荷/ e		
		M	M	Au	M	M	Au
AuSc ₂	基态	0.454	0.454	0.092	0.279	0.279	-0.558
	a	2.922	1.979	0.098	0.059	0.547	-0.607
AuTi ₂	基态	-0.470	-0.473	-0.058	0.235	0.235	-0.471
	a	0.595	0.419	-0.015	0.133	0.371	-0.504
	b	0.600	0.413	-0.013	0.137	0.366	-0.504
AuV ₂	基态	0.582	0.438	-0.020	0.151	0.320	-0.471
	a	-0.513	-0.513	0.026	0.195	0.195	-0.390
	b	0.587	0.434	-0.021	0.149	0.316	-0.465
AuCr ₂	基态	3.149	-2.331	0.182	0.086	0.325	-0.411
AuMn ₂	基态	4.327	4.327	0.346	0.188	0.188	-0.375
	a	4.528	4.528	-0.055	0.098	0.098	-0.196
AuFe ₂	基态	3.238	3.348	0.414	0.166	0.164	-0.330
	a	3.510	3.452	0.038	0.030	0.299	-0.329
AuCo ₂	基态	2.470	2.417	0.113	0.029	0.223	-0.252
	a	2.435	2.478	0.088	0.010	0.248	-0.257
AuNi ₂	基态	0.998	0.031	-0.029	0.091	0.070	-0.161
	a	1.475	1.337	0.188	0.034	0.178	-0.212

表 4 部分 AuM₂ 团簇中 3d 过渡元素的 3d, 4s, 3p, 4p 电子局域磁矩(单位: μ_B , a 与图 2 中的标记相对应)

		M ₁				M ₂			
		3d	4s	3p	总值	3d	4s	3p	总值
AuSc ₂	a	2.194	0.710	0.018	2.922	1.675	0.259	0.045	1.979
		3d	4s	4p	总值	3d	4s	4p	总值
AuCr ₂	基态	2.433	0.678	0.035	3.149	-2.289	-0.048	0.006	-2.331
AuNi ₂	基态	0.921	0.058	0.020	0.998	0.120	-0.072	-0.017	0.031

位数和低对称性往往可以增强其磁性.但在几个原子构成的小团簇中,磁矩相对增强或减弱的情况变得复杂,这时分析轨道的交换劈裂对局域磁矩变化有直观的理解.图 8 和图 9 给出了 Au₂Mn₂, Au₂Fe₂ 和 Au₂Co₂, Au₂Ni₂ 团簇中过渡元素的总态密度和各分波态密度.比较图 6 和图 8,图 7 和图 9 可以看到对 Mn, Ni 轨道交换劈裂增大,对 Fe, Co 轨道交换劈裂减小.所以对于 Sc, V, Cr, Mn, Ni, 增加一个 Au 原子能使它们磁矩增加的原因是这些元素的轨道交换劈裂增大,而对于 Ti, Fe, Co 轨道交换劈裂减小导致磁矩减弱.由图可以看出过渡元素总磁矩主要来自于 3d 和 4s 电子的杂化, 4p 电子基本上没有贡献.图 8 中两个 Mn 原子的自旋向上和自旋向

下态密度曲线正好互为反转,反映出 Au₂Mn₂ 团簇的 Mn 原子的磁矩是反平行的,而且大小相等.图 8 中两个 Fe 原子的态密度曲线非常相近,横轴上方的面积大于下方的,说明 Au₂Fe₂ 团簇中两个 Fe 原子的磁矩大小基本相等,而且是平行排列. Au₂Co₂ 团簇中两个 Co 原子 4s, 4p 电子的磁矩基本一样,但是 3d 电子的磁矩有所差别,所以两个 Co 原子的总磁矩不同.图 9 中两个 Co 原子的自旋向上态密度的积分大于自旋向下的,所以 Co 原子的磁矩是正的. Au₂Ni₂ 团簇基态中的两个 Ni 原子的磁矩相差不大,这反映在图 9 中相应的态密度曲线所包围的面积相差不大.但是两个 Ni 原子的 4s 电子在费米能级处的态密度相差较大.

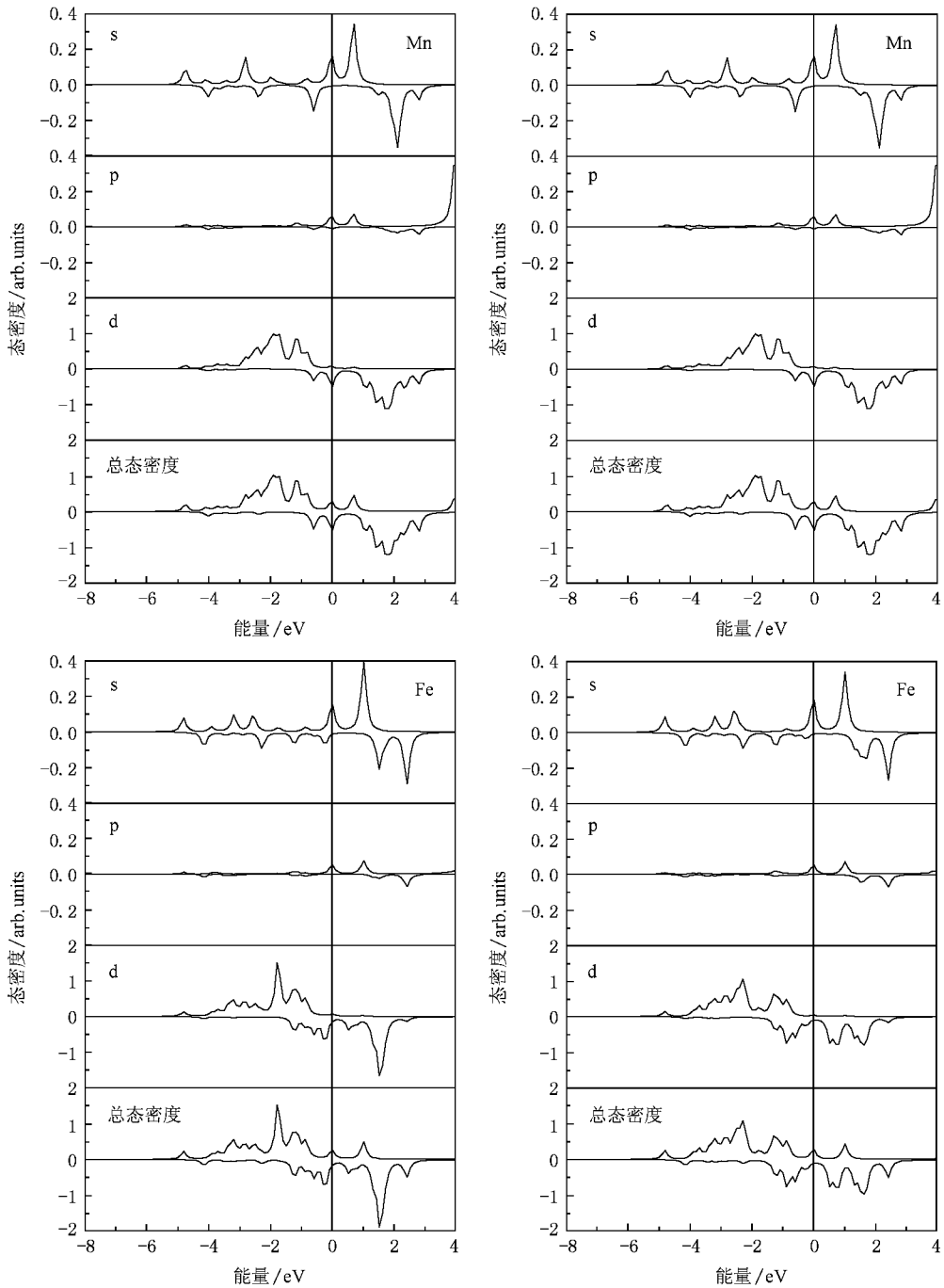


图6 AuMn_2 和 AuFe_2 团簇基态中 3d 过渡元素的总态密度和分波态密度(费米能级移到零点)

最后将我们的结果和以前的理论研究结果作些比较和总结. Frota-Pessôa^[21]的研究结果表明, V , Cr , Mn , Fe 作为杂质嵌入在 Au 块体内时, 磁矩分别为 2.40 , 3.60 , 4.00 和 $3.00\mu_{\text{B}}$; Cabria 等^[22]人得到当 Ti , V , Cr , Mn , Fe 吸附到 $\text{Au}(001)$ 表面时, 分别具有 1.80 , 3.10 , 4.20 , 4.50 , $3.20\mu_{\text{B}}$ 的磁矩. 相比体材料, 这些元素局域磁矩相应增强. Chen 等人^[12]研究的 AuTi^{2+} , Au_2Ti_2^+ 团簇中, Ti 的平均磁矩分别为 0.95

和 $0.51\mu_{\text{B}}$; 在 Torres 等人^[13]报道的 Au_5M^+ ($M = \text{Sc}$, Ti , V , Cr , Mn , Fe) 团簇中, 相应过渡元素磁矩分别为 0.40 , 1.87 , 3.10 , 4.25 , 4.95 和 $3.82\mu_{\text{B}}$. Yuan 等人^[14]研究的 Au_nNi ($n = 1-7$) 团簇出现了有趣的现象, 在含奇数个 Au 的团簇中, Ni 的磁矩为 $1.0\mu_{\text{B}}$, 而对 Au_2Ni , Au_4Ni 和 Au_6Ni , Ni 的磁矩分别为 1.45 , 1.35 和 $0\mu_{\text{B}}$. 对我们计算所得的 AuM_2 ($M = \text{Sc}$, Ti ,

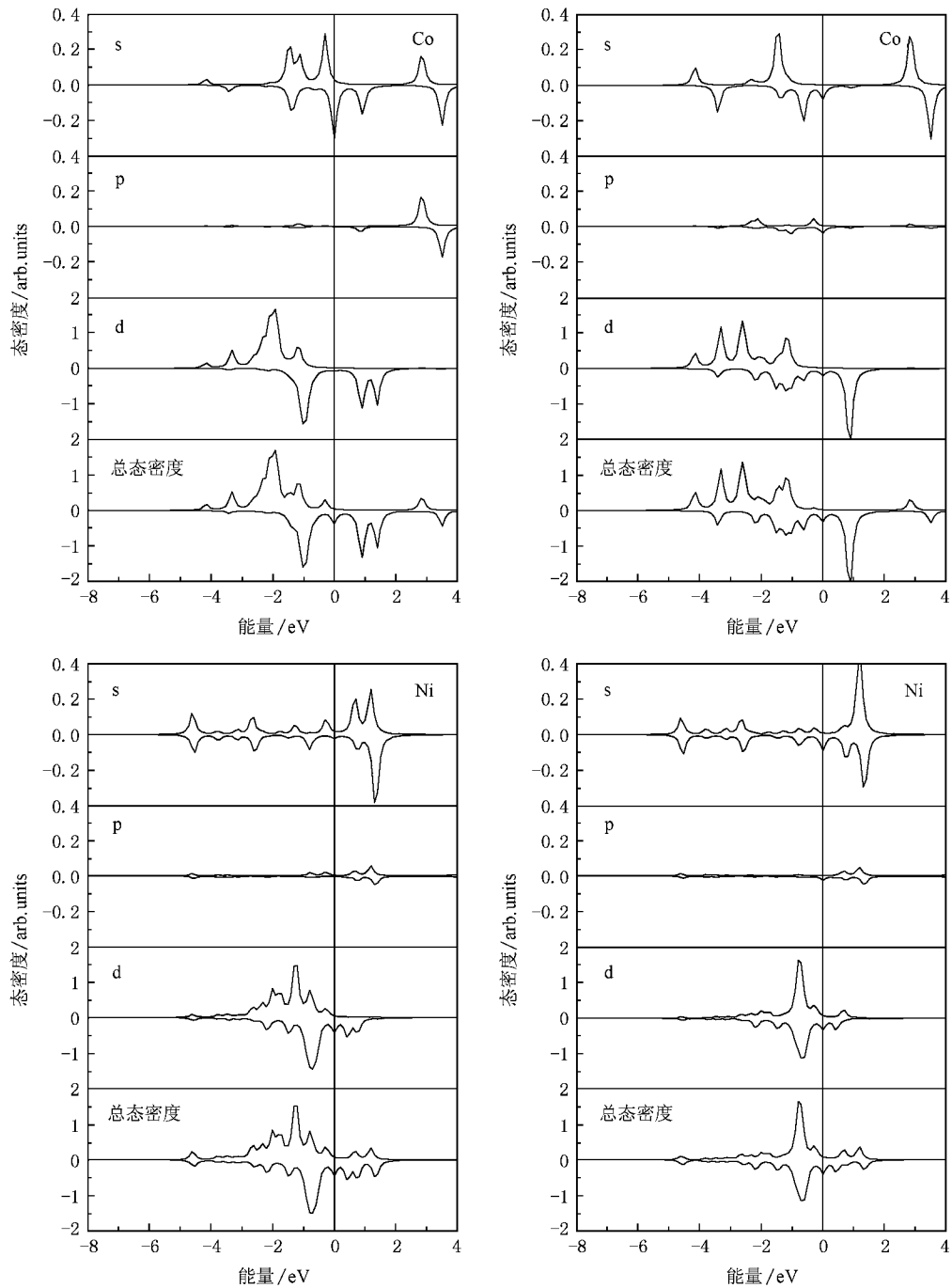


图7 AuCo₂ 和 AuNi₂ 团簇基态中 3d 过渡元素的总态密度和分波态密度(费米能级移到零点)

V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 团簇的基态结构, 过渡元素平均磁矩分别为 0.45, 0.47, 0.51, 2.74, 4.33, 3.29, 2.44 和 $0.51\mu_B$; 对 Au₂M₂, 过渡元素平均磁矩分别为 1.91, 0, 0.96, 3.78, 4.56, 2.96, 1.99 和 $1.03\mu_B$. 这些结果表明, 在几个原子构成的小的混合团簇中, 相比体材料, 过渡元素的磁矩仍有很大机会表现出增强的效应, 但比在表面吸附或作为杂质嵌入到 Au

块体中的情形复杂些. 受两个重要因素的影响, 一个是化学键方面的, 例如我们计算所得的 Au₂Ti₂ 团簇是闭壳层结构, 这直接导致 Ti 原子磁矩为 0. 对阳离子团簇, 离子电荷的多少也会对过渡元素的磁矩带来影响. 另一重要因素是过渡元素之间的相互作用, 一般不太利于磁矩增强. 将我们的结果和表面吸附、固体内嵌情况作比较可看出这一点.

表 5 $\text{Au}_2 M_2$ ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 团簇基态及异构体中各个原子的局域磁矩和局域电荷 (a 代表基态, b, c, d 分别与图 4 和图 5 中的标记相对应)

		磁矩/ μ_B				电荷/ e			
		M	M	Au	Au	M	M	Au	Au
$\text{Au}_2 \text{Sc}_2$	a	1.913	1.913	0.086	0.089	0.540	0.540	-0.539	-0.542
	b	1.896	1.896	0.104	0.104	0.564	0.564	-0.564	-0.564
	c	—	—	—	—	0.443	0.629	-0.579	-0.493
	d	—	—	—	—	0.384	0.384	-0.324	-0.444
$\text{Au}_2 \text{Ti}_2$	a	—	—	—	—	0.436	0.436	-0.436	-0.437
	b	1.104	0.833	0.087	-0.025	0.331	0.483	-0.346	-0.468
	c	—	—	—	—	0.427	0.427	-0.427	-0.427
	d	0.942	0.963	0.063	0.031	0.300	0.283	-0.194	-0.389
$\text{Au}_2 \text{V}_2$	a	0.962	0.962	0.038	0.038	0.382	0.382	-0.382	-0.382
	b	—	—	—	—	0.341	0.341	-0.340	-0.343
	c	—	—	—	—	0.353	0.396	-0.333	-0.415
	d	—	—	—	—	0.384	0.384	-0.384	-0.384
$\text{Au}_2 \text{Cr}_2$	a	-3.777	3.777	-0.001	0.001	0.321	0.321	-0.321	-0.321
	b	4.905	4.905	0.095	0.095	0.354	0.354	-0.354	-0.354
	c	—	—	—	—	0.327	0.327	-0.327	-0.327
	d	1.523	-1.524	0.030	-0.029	0.381	0.381	-0.381	-0.382
$\text{Au}_2 \text{Mn}_2$	a	-4.559	4.559	0.001	-0.001	0.328	0.329	-0.329	-0.329
	b	-4.680	4.678	-0.081	0.084	0.199	0.418	-0.286	-0.330
	c	4.812	-4.724	-0.002	-0.085	0.188	0.339	-0.224	-0.303
	d	-4.853	4.774	0.113	-0.034	0.195	0.386	-0.324	-0.258
$\text{Au}_2 \text{Fe}_2$	a	2.920	2.995	0.047	0.038	0.266	0.276	-0.269	-0.273
	b	-3.299	3.306	-0.079	0.072	0.205	0.309	-0.221	-0.293
	c	3.073	3.107	-0.121	-0.059	0.059	0.287	-0.063	-0.282
	d	-2.890	-3.175	0.058	0.006	0.125	0.311	-0.088	-0.348
$\text{Au}_2 \text{Co}_2$	a	1.965	2.013	0.002	0.020	0.213	0.224	-0.218	-0.218
	b	2.028	2.057	-0.008	-0.076	-0.009	0.233	-0.241	0.017
	c	1.940	2.106	-0.060	0.015	0.049	0.243	0.001	-0.293
	d	-2.022	-1.979	-0.046	0.047	0.119	0.121	0.006	-0.247
$\text{Au}_2 \text{Ni}_2$	a	1.073	0.996	-0.044	-0.025	-0.024	0.219	-0.240	0.046
	b	0.991	0.993	0.048	-0.032	0.110	0.115	0.013	-0.237

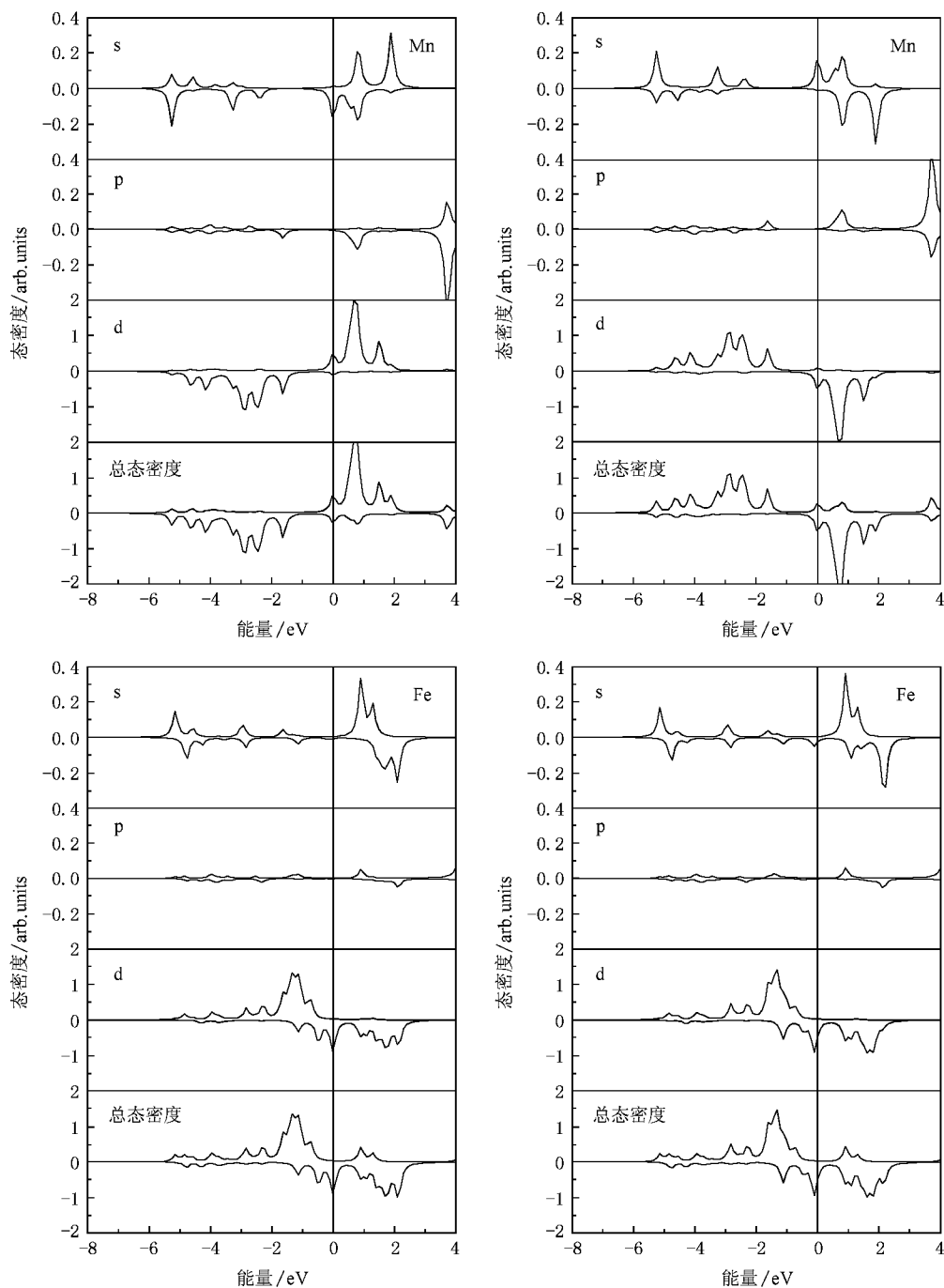


图 8 Au_2Mn_2 和 Au_2Fe_2 团簇基态中 3d 过渡元素的总态密度和各分波态密度(费米能级移到零点)

4. 结 论

我们对 Au 和 3d 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、稳定性和电子结构特性.一般来说,半导体材料团簇和半导体氧化物材料团簇的异构体数量不多,结构差异比较大,

各个构型之间的能量间隔也比较明显,HOMO-LUMO 能隙一般比较大.而对于所研究的 Au 和 3d 过渡元素混合团簇来说,异构体数量比较多,尤其是几何结构相似的构型非常多,而且这些构型的能量比较接近,有的已经达到近似简并的程度. Au 和 3d 过渡元素混合团簇具有明显的 HOMO-LUMO 能隙,但与半导体材料团簇和半导体氧化物材料团簇能隙相比要

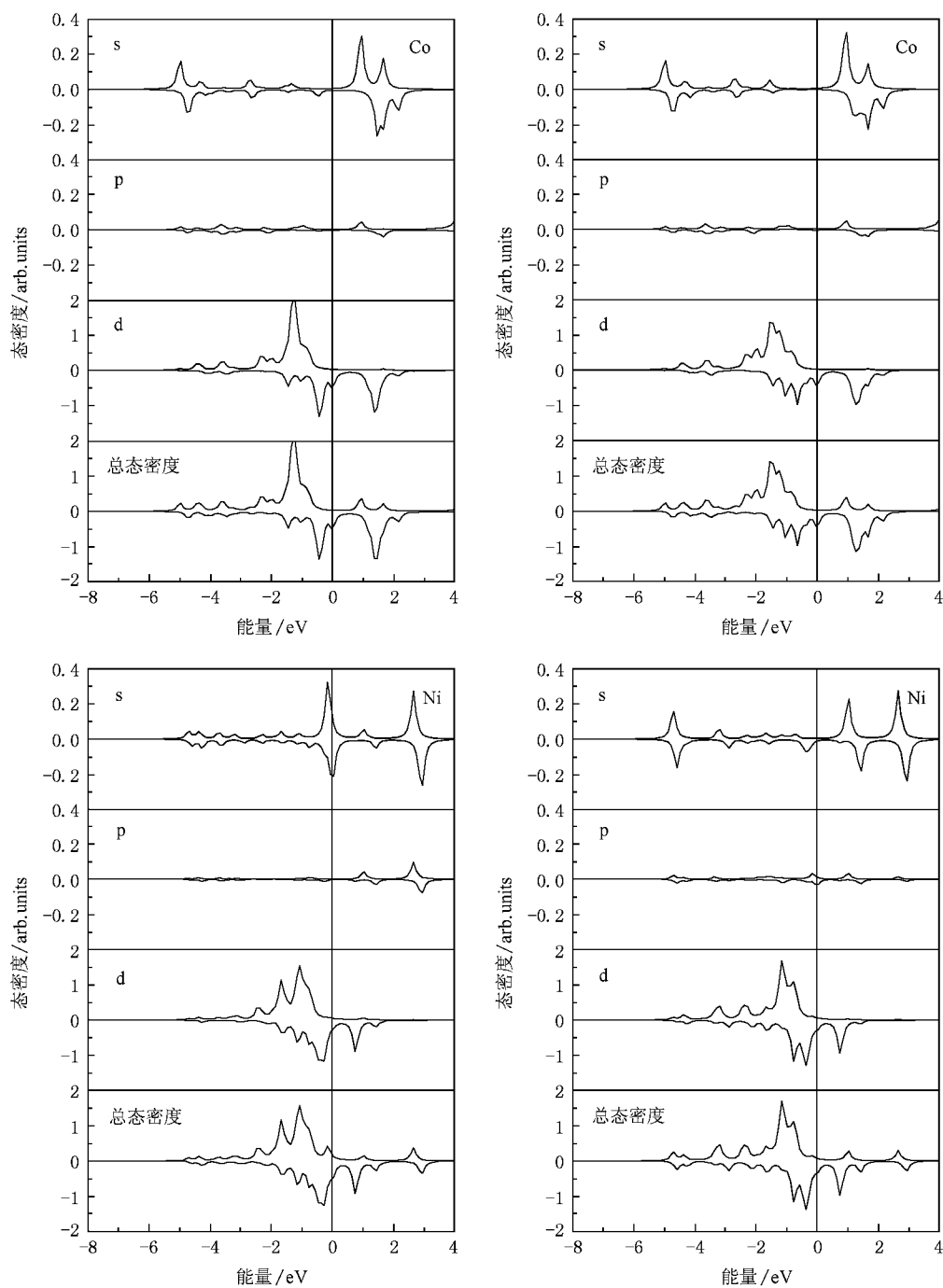


图9 Au_2Co_2 和 Au_2Ni_2 团簇基态中 3d 过渡元素的总态密度和各分波态密度(费米能级移到零点)

小一些. Au 和 3d 过渡元素小团簇的磁矩主要是由

3d 和 4s 轨道的交换劈裂产生的.

[1] Wang S Y, Yu J Z, Mizuseki H, Sun Q, Wang C Y, Kawazoe Y 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165413

[2] Beckmann H, Bergmann G 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2417

[3] Gambardella P, Dhessi S S, Gardonio S, Grazioli C, Ohresser P,

Carbone C 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 047202

[4] Bagayoko D, Brenner N, Kanhere D, Callaway J 1987 *Phys. Rev. B* **36** 9263

[5] Dunlap B I 1991 *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters* **19** 255

- [6] Gong X G , Kumar V 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17701
- [7] Sun Q , Gong X G , Zheng Q Q , Sun D Y , Wang G H 1996 *Phys. Rev. B* **54** 10896
- [8] Sun Q , Wang Q , Yu J Z , Li Z Q , Wang J T , Kawazoe Y 1997 *J. Phys. I* **7** 1233
- [9] Janssens E , Tanaka H , Neukermans S , Silverans R E , Lievens P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085402
- [10] Koyasu K , Naono Y , Akutsu M , Mitsui M , Nakajima A 2006 *Chem. Phys. Lett.* **422** 62
- [11] Neukermans S , Janssens E , Tanaka H , Silverans R E , Lievens P 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 033401
- [12] Chen M X , Yan X H , Wei S 2007 *Eur. Phys. J. D* **41** 513
- [13] Torres M B , Fernández E M , Balbás L C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 155412
- [14] Yuan D W , Wang Y , Zeng Z 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 114310
- [15] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [16] Delley B 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 7245
- [17] Hohenberg P , Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [18] Kohn W , Sham L J 1964 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [19] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [20] Delley B 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155125
- [21] Frota-Pessôa S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 104401
- [22] Cabria I , Nonas B , Zeller R , Dederich P H 2002 *Phys. Rev. B* **65** 054414

The geometrical structure , electronic structure and magnetism of bimetallic Au_nM_2 ($n = 1, 2$; $M = Sc , Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni$) clusters *

Gu Juan^{1,2)} Wang Shan-Ying²⁾ Gou Bing-Cong¹⁾

¹⁾ Department of Physics , Beijing Institute of Technology , Beijing 100081 , China)

²⁾ Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 5 August 2008 ; revised manuscript received 17 November 2008)

Abstract

The geometrical structure , stability , electronic structure and magnetism of bimetallic clusters AuM_2 and Au_2M_2 , where M is 3d transition metal element , are investigated systematically by using the first-principles method based on density functional theory. In contrast to semiconductor clusters , the bimetallic clusters consisting of Au and transition metal elements usually form a large number of low-energy isomers , some of which are very similar in structure. Similar to the pure transition metal cluster , AuM_2 and Au_2M_2 clusters also display dramatic magnetism. The magnetic moment of transition metal element in AuM_2 and Au_2M_2 clusters is either enhanced or weakened with respect to the bulk value , which is closely dependent on the orbital splitting. For the ground state , the magnetic moments of two transition metal elements in $AuCr_2$, Au_2Cr_2 and Au_2Mn_2 clusters are anti-parallel , and those in other clusters are parallel.

Keywords : density functional theory , first-principles method , cluster , electronic structure

PACC : 7115M , 3640B , 3640C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10674015 , 10604035).

† E-mail : sywang@mail.tsinghua.edu.cn