

华东理工大学研究生学位论文提交要求

根据校学位评定委员会要求，研究生学位论文全文（含纸质版和电子版）必须提交档案馆保存。

研究生学位论文全文电子版由档案馆按_____（选择以下一项）方式，转交或不转交图书馆，并提供公开阅览服务。

- ① ☒ 可以公开
- ② ☐ 3年后公开
- ③ ☐ 10年后公开
- ④ ☐ 不公开

注：选择②、③或④的需经学校国家技术转移中心备案，以为学校技术转移提供服务。

学位论文作者签名：

年 月 日

指导教师签名：

年 月 日

国家技术转移中心负责人签名：

（公章）

年 月 日

分类号: O56 密级: 公开

UDC: 539.2

华 东 理 工 大 学

学 位 论 文

小尺寸二元和三元合金团簇

的第一性原理研究

张健飞

指导教师姓名: 张孟 副教授 华东理工大学

申请学位级别: (硕士) 专 业 名 称: 物理学

论文定稿日期: 2016 年 5 月 18 日 论文答辩日期: 2016 年 5 月 18 日

学位授予单位: 华东理工大学

学位授予日期: 2016 年 6 月

答辩委员会主席: 贺黎明

评 阅 人: 罗有华 孙得彦

作 者 声 明

我郑重声明：本人恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的结果。除文中明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何他人已经发表或撰写过的内容。论文为本人亲自撰写，并对所写内容负责。

论文作者签名：

年 月 日

小尺寸二元和三元合金团簇的第一性原理研究

摘要

寻找结构稳定,并且具有独特的电、光、声、磁、化学等性质的新型团簇一直是团簇科学领域的研究重点。本文主要从两个方面对寻找新团簇做了探索。一方面为了寻找新型的具有某个元素原子性质的超原子团簇,我们利用密度泛函理论,对过渡金属 V 掺杂的碱金属 Li 团簇做了系统地计算和研究,得到了一系列稳定的超原子团簇。研究发现通过掺杂 V 原子可以明显提高 Li 团簇的结构稳定性。当尺寸 $n=8-13$ 时, VLi_n 团簇结构演变为具有高对称性的笼状结构,杂质 V 原子位于笼状结构的中心。同时 VLi_n 团簇呈现出丰富的磁性质,随着 Li 原子数目的变化, VLi_n 团簇的磁性质从 0 变化到 6 个波尔磁矩,具有可调控性。通过分子轨道分析,发现笼状 VLi_n 团簇具有超级原子性质,例如, VLi_8 具有 5 个波尔磁矩,它的分子轨道和单个 Mn^{2+} 的轨道几乎是一致的,可以用电子壳层模型 $1S^2 1P^6 1D^5$ 来表示,说明 VLi_8 团簇可以模仿单个 Mn 原子,洪特定则也适用于超原子团簇的电子结构。此外,我们还发现 VLi_9 , VLi_{10} , VLi_{11} , VLi_{12} 和 VLi_{13} 均具有超级原子性质。利用电子壳层模型和凝胶模型 (jellium model) 可以成功解释这些超级原子团簇的稳定性和电子性质。为寻找和构造具有特殊磁性质的高稳定性二元合金超级原子团簇,探索合金团簇超级原子奇异的物理化学性质的微观机制,提供了理论基础。另一方面,我们利用密度泛函理论系统地研究了三种过渡金属掺杂的三元合金团簇,通过计算,我们得到了许多手性团簇以及磁性团簇,并研究了这些团簇的结构稳定性、电学性质以及磁学性质。 $FeAlAu_n (n=1-6)$ 在不大于 6 的尺寸下,基态趋向于平面结构。 $FeAlAu_n$ 团簇的生长模式为在 $FeAlAu_{n-1}$ 团簇的边缘戴帽一个 Au 原子。Fe 原子与 Al 原子的掺杂在很大程度上提高了金团簇的结构稳定性,同时也提高了团簇的化学活性。随着团簇尺寸的增加, $FeAlAu_n$ 团簇的总磁矩呈现出了 $3\mu_B$ 与 $4\mu_B$ 的奇偶震荡现象。 $MnAlAu_n (n=1-7)$ 团簇趋向于形成较为扁平的三维结构,结构稳定性高于纯金团簇和其相应的二元团簇。Mn 原子的掺杂也为团簇带来了较高的磁矩,特别是在尺寸 5 到 7 的 $MnAlAu_n$ 团簇中出现了手性结构。我们发现掺杂两种不同元素原子的方式很容易诱导出金属团簇的手性特性。通过对这些手性团簇的光谱性质,包括红外、拉曼、旋光性 (ROA)、和圆二色谱 (VCD) 的研究,验证了这些手性团簇对映体的存。 $GaMnLi_n (n=1-12)$ 团簇基态结构趋向于形成三维笼状结构,生长模式是在 $GaMnLi_{n-1}$ 团簇的基态构型上戴帽一个 Li 原子, Mn 原子处于笼状结构的中心位置, Ga 原子则多在笼状结构的边上。掺杂也提高了团簇的结构稳定性,但是对于化学性质的改变并不明显。Mn 原子的掺杂也使得团簇具有了较高的磁矩, $GaMnLi_n$ 团簇的磁矩在不同尺寸下变化很大,从 0 到 $5\mu_B$ 不等,具有可调控性。手性现象和磁性超原子团簇,都是团簇研究中非常有趣的发现,多种特性同时出现在同一种团簇结构中会对团簇的性质产生非常深刻的影响,这些奇特性

质的团簇可以作为构造纳米材料的基元，为研制奇异的纳米材料开拓新的途径。

关键词：团簇、超原子、手性、磁性

Small Size Bimetallic and Trimetallic Alloy Clusters: A First-Principles Investigations

Abstract

One of the major goals of cluster science has been dedicated to find out the stable clusters with unique electronic, optical, acoustical, magnetic, and chemical properties in the field of cluster research. In this work, we extend our investigations on clusters from the following two aspects. Firstly, we performed a density function theory calculation on the vanadium-doped lithium clusters VLi_n ($n=1-13$) to search for the superatoms cluster. It is found that the doping with V atom can significantly enhances the structure stability of the clusters. A single Li-atom-capped structure of the VLi_{n-1} cluster is a dominant growth pattern, while a high symmetry cage-like structure occurs when n is larger than 8 with the impurity V atom locates in the center of the cage. As the number of Li atoms increasing, the magnetic moment of VLi_n clusters varies from 0 to $6\mu_B$, which shows potential applications in spin-controllable energy storage electronics. Molecular orbitals analysis shows the VLi_n clusters with cage-like structures are identified as superatoms. For an example, VLi_8 has an electronic configuration of $1S^21P^61D^5$ with the magnetic moment of $5\mu_B$, exhibiting Hund's filling rule of maximizing the spin like atoms. Thus VLi_8 can analogue a single Mn^{2+} ion. Moreover, we found that magnetic superatoms exist in VLi_n clusters with an endohedral V atom from the size of $n = 8$ to 13. Electronic shell model and jellium sphere model can successfully explain the stability and electronic properties of these superatoms clusters. This work provides a theoretical basis for searching and constructing a bimetallic alloy superatoms clusters with special magnetic properties and high stability, exploring the microscopic mechanism of the novel physical and chemical properties of alloy superatoms clusters. Secondly, we systematically studied three types of transition-metal atoms doped trimetallic clusters and got considerable amounts of magnetic clusters. For the case of FeAlAu_{n-1} , a single Au atom edge-capped structure of the FeAlAu_{n-1} cluster is a dominant growth pattern. The doping with Fe and Al atom can stabilize the gold clusters and enhance the chemical activity. The FeAlAu_n clusters show a pronounced odd-even oscillation with the increasing of Au atoms. For the case of AlMnAu_n ($n = 1-7$), these clusters tend to form 3D isomers with flat structures. The doping not only enhances the stabilities of the lowest-energy structures, but also introduces the high magnetic moment. Interestingly, chiral structures have been found in size 5, 6 and 7 of AlMnAu_n clusters. In the case of GaMnLi_n ($n=1-12$) clusters, the lowest-energy structures of these clusters prefer to forming 3D cage structures, where the Mn atom likes to sit in the center and the Ga atom favors the edge position. It is found that doping

of Mn and Ga atoms can enhance the stabilities of Li_n clusters. These trimetallic clusters also possess the magnetic moment varying from 0 to $5\mu_{\text{B}}$. The results show that these stable clusters with tailored magnetic properties, electronic configurations, and chiral structures can be used as building blocks with potential applications in new nanomaterials.

Keywords: Cluster, Superatoms, Chirality, Magnetic

目录

第 1 章 绪论	1
1.1 团簇简介	1
1.2 超原子团簇	2
1.3 过渡金属团簇	2
1.4 本文的研究内容	3
第 2 章 理论研究方法	4
2.1 第一性原理	4
2.2 密度泛函理论	5
2.3 计算流程及所用软件	6
第 3 章 $VLi_n(n=1-13)$ 二元合金超原子团簇	7
3.1 引言	7
3.2 计算方法	7
3.3 VLi_n 团簇的几何结构	8
3.4 VLi_n 团簇的电子性质与磁性质	13
3.5 VLi_n 团簇的超原子性质	17
3.6 小结	20
第 4 章 过渡金属掺杂的三元合金团簇	20
4.1 引言	20
4.2 $FeAlAu_n (n = 1-6)_n$ 三元合金团簇	20
4.2.1 计算方法	21
4.2.2 几何结构	21
4.2.3 电子性质	23
4.2.4 磁性质	25
4.2.5 小结	27
4.3 $AlMnAu_n (n=1-7)$ 三元合金团簇	27
4.3.1 计算方法	28
4.3.2 几何结构	29
4.3.3 电子性质与磁性质	32
4.3.4 手性 $AlMnAu_n$ 团簇的光学性质	34

4.3.5 小结	35
4.4 GaMnLi _n ($n=1-12$)三元合金团簇	36
4.4.1 计算方法	36
4.4.2 几何结构	37
4.4.3 电子性质	42
4.4.4 磁性质	44
4.4.5 小结	45
第 5 章 总结	46
参考文献	48
附录 I	54
附录 II	61
附录 III	63
致谢	65
作者攻读硕士学位期间发表的论文	66
作者攻读硕士学位期间参与的项目	66
作者攻读硕士学位期间获奖情况	66

第 1 章 绪论

自从著名的 C_{60} 团簇被发现以来, 团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质引起了全世界科学家的关注。寻找其他类似 C_{60} 高稳定性的奇异团簇成为国内外实验和理论科学家研究的目标。团簇研究处于多学科交叉领域, 是物理学和化学两大学科的交汇点, 又是材料科学新的生长点。对团簇的微观几何结构和电子特性研究是进一步认识大尺度团簇分子以及固体材料自身变化规律的基础。随着纳米科技的日新月异, 功能性纳米团簇为制造和发展特殊性能的新材料开辟了广阔的空间, 因而成为国际上研究的热点, 并已得到很多国家的高度重视。以高稳定性团簇为基元 (building block) 按照人们意愿设计和制备从零维到三维的纳米材料和超微器件在基础研究、应用研究乃至工业过程中具有重要科学意义。

团簇科学是如今物理学和材料学的重要研究领域。本章主要对团簇的一些基本概念和研究历史做一些简单的概述, 同时也简单介绍了本文所研究的超原子团簇以及三元合金团簇。

1.1 团簇简介

团簇是一种微观聚集体, 由几个到几千个原子、分子或者离子构成, 尺寸多在 $1-10^3 \text{ \AA}$ 埃的范围。团簇的结构性质与单个的原子、分子以及宏观的固体、液体等凝聚态均有区别, 而且团簇的性质也会受到随着团簇中原子数目的影响, 团簇的粒度和尺度都与原子分子和宏观的凝聚态物质有所不同, 因此团簇具有一些原子、分子材料无法具有的性质^[1-4], 吸引着人们的研究兴趣。人们希望通过对团簇的研究, 找到新的物质结构层次, 对不同尺度下的物质结构及性质有一个更深的认识。团簇作为一种新的物质结构层次, 其研究横跨合成化学、结构化学、分子动力学、原子分子物理等不同的学科领域, 与计算物理、凝聚态物理等学科有着相互促进的作用。另一方面, 团簇的几何结构与性质非常独特, 应用前景非常广泛。例如某些合金团簇具有较高的可变的磁矩^[5; 6], 这些团簇可以作为磁存储材料或者可变磁矩材料在工业上应用。有些团簇具有较强的催化作用, 同时由于团簇比块状体更高的比表面积^[7; 8], 可以作为更加优良的催化剂在工业上应用。作为典型的纳米材料, 由团簇构成的半导体材料可以作为晶体管、传感器以及光电器件等电子产品原材料在工业上进行应用。

团簇的结构性质、电磁性质等性质与其原子数目有很大的关系。在一些团簇体系中, 这些性质会随尺寸增加而呈现出周期震荡的特性。在一些团簇体系中, 某些特定尺寸的团簇结构的丰度显著地高出其他尺寸的团簇结构^[9; 10]。

目前团簇科学研究领域正处在飞速发展的时期, 不计其数的团簇已经被理论计算甚至实际合成出来了。但是, 由于团簇的种类数目巨大、结构复杂多样, 仍有非常多的团簇有待于人们的进一步研究。团簇的生长模式、电子构型规律、几何结构与稳定性、幻

数以及团簇的电、光、声、磁、化学等性质都需要人们更加深入的研究。团簇体系的计算与优化、团簇的制备与合成、团簇性质的探究以及团簇向实际应用的转化等研究课题,都将对团簇科学乃至其交叉领域的发展起到重要的作用。

1.2 超原子团簇

金属团簇通常在物理和化学性质上都与传统的块状纳米材料有所不同,金属团簇独特的电、光、声、磁、化学等性质使得人们对金属团簇的研究有着浓厚的兴趣。近些年来研究发现的超原子团簇是一种原子共享电子,性质与某些元素原子相似的特殊团簇。这种特殊的团簇最外电子层能分为 1S, 1P, 1D, 2S, 2P 等类似于单个原子的电子层结构。这种超原子团簇可以作为基本的结构单元进一步结合得到一系列具有奇异结构和特殊性质的新物质。同时,超原子团簇也为我们提供了一种研究元素周期表的新视角,可以利用元素周期表和超原子团簇设计并制作出新型材料。

2005 年, Bergeron 等人研究发现, Al_{13} 和 Al_{14} 分别是以卤素类及碱土类的超原子形态在 $\text{Al}_{13}\text{L}_n^-$ ($n = 1-12$) 和 $\text{Al}_{14}\text{L}_n^-$ ($n = 1-11$) 配合物中存在^[11]。Walter 与同事发现,超原子的概念可以推广到硫醇基的金团簇中,例如 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ 与 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ ^[12]。原子轨道的填充遵循 Hund 规则,然而超原子团簇却由于 Jahn-Teller 效应,轨道会发生变形并消除简并。早期的超原子团簇研究集中在凝胶球的框架(jellium sphere framework)内^[13]。原子紧密地排列在由填满的电子壳层组成的球内,例如有 40 个价电子的 Al_{13} -团簇,其电子全部为配对电子,使得此团簇表现为无磁性的超原子团簇^[14]。在 2009 年, Khanna 与同事发现将 1 个 V 原子嵌入一个由 8 个 Cs 原子组成的笼状结构中,可以得到磁性超原子团簇^[15]。这种团簇有一个稳定的电子超壳层,嵌入笼中的 V 原子将不会与其他原子反应,因而保持磁性。 VCs_8 团簇的磁矩为 $5\mu_B$,与锰原子相同。Khanna 等人给出了一个引入过渡金属元素原子来设计得到稳定磁性超原子团簇的方法。利用这种方法,他们研究了多种掺杂 3d 过渡金属原子的碱金属团簇和碱土金属团簇,并发现了 VNa_8 、 FeCa_8 、 CrSr_9 、 MnCa_9 、 ScNa_{12} 、 ScK_{12} 和 ScCs_{12} 等磁性超原子团簇^[16-20]。

1.3 过渡金属团簇

团簇科学领域一个重要的研究目标就是寻找具有新奇特性的结构稳定的纳米团簇。一些独特的性质产生于不同金属元素的组合,并受到尺寸效应和团簇结构的影响。过渡金属原子有着独特的 d 轨道价电子结构,其团簇会表现出非常新奇的特性,一直是团簇研究的热门领域。2002 年, Häkkinen 等人研究 Cu、Ag 以及 Au 团簇的结构与相对论效应,发现了阴离子金团簇的 5d 与 6s 轨道的杂化^[21]。2004 年, Xiao 等人研究了小金团簇的结构和自旋轨道耦合效应,发现在小尺寸的范围内,金团簇更趋向于平面结构^[22]。2004 年, Knickelbein 等人发现 Mn_n ($n=5-22$) 团簇具有净余磁矩,与其块体结构的反磁性截然不同^[23]。2005 年, Knickelbein 等人研究发现 Sc_n 、 Y_n 和 La_n ($n = 4-20$) 团簇的单原子磁矩会随团簇尺寸的变化而显著改变,并且远高于相应的块体结构的值^[24]。

除了由同种金属原子构成的单金属团簇外,还有由两种或两种以上金属原子构成的合金团簇。与单金属团簇相比,合金团簇的能级结构、团簇稳定性、团簇电子分布、电离能力、电子亲和力、团簇磁性等性质都有着很大的不同。例如 Zhang 等人在 2007 年研究发现,如果以 AuAg 合金团簇为催化剂,CO 可以在室温下发生氧化反应^[25]。AuPt 合金团簇,可以取得比单金属团簇更好的催化效果^[26; 27]。2010 年 Ghanty 及其同事研究了 Au_{19}X 团簇($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}$)的几何结构和电学性质,发现掺杂团簇比纯金团簇有着更高的结构稳定性和更优良的催化能力。

与二元合金团簇相比,三元合金团簇结构更加复杂多样。有些三维结构的三元合金团簇具有手性的结构特点,这些三维结构团簇无论经过任何旋转与平移变化,都无法与其镜面对称结构重合^[28]。手性结构的团簇或者分子具有旋光性等非手性结构所不具有的性质,典型的手性结构例如液晶显示设备中的液晶分子^[29],生物细胞中的 DNA^[30]。手性结构也存在于例如纯金团簇等单金属团簇中,但纯金团簇中的手性结构只在 32、34、55 和 72 等较大尺寸中出现^[31-38]。之后发现了被硫醇保护的金团簇也具有手性的结构^[39-45]。2012 年,Elgavi 等人在铜团簇中发现了手性结构^[46]。2009 年 Pachón 等人深入研究了掺杂对团簇对称性的影响^[47]。2013 年,Zhang 等人结合光电子谱与密度泛函理论深入研究了四原子团簇体系中的手性结构^[48]。2012 年,Kitagawa 等人与 Bordács 等人研究发现,同时具有手性和磁性金属团簇会产生磁手性二向色性(magnetic-chiral dichroism, MChD),这种二阶效应可以选择性地提高或者筛选材料的集光效率^[49; 50]。

1.4 本文的研究内容

寻找结构稳定,并且具有独特的电、光、声、磁、化学等性质的新型团簇一直是团簇科学领域的研究重点。本文主要从两个方向对发现新的团簇进行了探索。一方面为了寻找新的超原子团簇,我们利用密度泛函理论系统地研究了过渡金属 V 掺杂的碱金属 Li 团簇,通过计算,我们得到了一系列的超原子团簇,并研究了其结构稳定性和电学性质。另一方面,我们利用密度泛函理论系统地研究了三种过渡金属掺杂的三元合金团簇,通过计算,我们得到了许多手性团簇以及磁性团簇,并研究了这些团簇的结构稳定性、电学性质以及磁学性质。为了更好的阐述我们所做的工作,本文将从以下几部分进行介绍。

论文的第一章,对团簇、超原子团簇以及过渡金属团簇的概念、研究意义、研究进展以及应用价值做了简单的概述。

论文的第二章主要介绍了我们研究团簇所使用的基于第一性原理的密度泛函理论,进行计算所使用的 Materials Studio 软件及其 Dmol³ 计算模块。

论文的第三章研究了 V 原子掺杂的 Li 团簇的几何结构、生长模式、相对稳定性、电子性质和磁性值。尺寸在 8-13 的 VLi_n 团簇的最低能量结构都具有磁性超原子团簇的性质,特别是 VLi_8 团簇的磁矩高达 $5\mu_B$ 。考虑到同时具有结构稳定、磁矩可变以及团簇的富锂环境, VLi_n 团簇在自旋可控的储能电子设备中有着巨大的应用潜力。

论文的第四章系统地研究了 $\text{FeAlAu}_n(n=1-6)$ 、 $\text{AlMnAu}_n(n=1-7)$ 和 $\text{GaMnLi}_n(n=1-12)$ 三种三元合金磁性过渡金属团簇。利用密度泛函理论，我们在这三种合金团簇的稳定构型中均发现了手性结构，同时，磁性过渡金属原子的掺杂，也使得这三种团簇成为了磁性团簇。

最后总结了整篇文章，手性现象和磁性超原子团簇，都是团簇研究中非常有趣的发现，多种特性同时出现在同一种团簇结构中会对团簇的性质产生非常深刻的影响，很大程度上提高了团簇的应用价值。我们希望这些研究能为团簇科学、材料科学的发展做出应有的贡献。

第 2 章 理论研究方法

计算模拟是物理学研究的一个重要手段，在团簇科学研究中，利用计算机对团簇体系进行设计和模拟是一个必不可少的环节。相比于实验方法，通过计算机对团簇体系进行模拟计算能够节省大量的科研精力和经费，并且能够更加精确的控制团簇的结构与组分，模拟一些实验无法达到或很难达到的条件。本文的研究采用了基于第一性原理的密度泛函理论进行计算，这种理论方法的优势在于可以不需要任何经验参数，就能够得到精度非常高的结果。本章将对第一性原理和密度泛函理论以及计算流程、所用软件做详细的介绍。

2.1 第一性原理

第一性原理计算 (the first-Principles calculation) 以量子力学等理论为基础，利用自洽场 (self-consistent field, SFC) 迭代的方法，从几个基本物理量出发，进行严格的计算。在第一性原理中，除普朗克常数、电子电荷数等几个基本物理量外，其他经验或实验参数不是必须的，就能得到体系的能量、几何构型、电磁、化学等性质等^[51]。另一方面，如果利用实验工作对前面的计算进行验证后，可以利用实验结果对计算体系进行适当的修正，使得计算结果更加精确，也可以在保证精确度的基础上采用更合适的算法，加快计算的速度，节省研究时间。

对于一个多粒子体系，其薛定谔方程形式如下：

$$H\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2-1)$$

其中， \mathbf{r} 是所有的电子坐标， \mathbf{R} 是所有的原子核的坐标， $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 是体系的波函数， H 为体系的哈密顿量，其形式为：

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j|}, \quad (2-$$

2)

等式右边依次为电子动能项，电子与原子核相互作用能项，电子间相互作用能项，原子核动能项以及原子核间相互作用能项。我们知道，多粒子体系的薛定谔方程是无法直接

求解的，因此，我们有必要对此方程进行合理的近似与简化。

最常采用的近似方法是 Born-Oppenheimer 近似，这种方法又被称为绝热近似。考虑到与原子核的质量相比，电子质量太小，对原子核位置的影响不大，原子核近似不动，可以忽略电子与原子核的耦合项，将哈密顿量近似为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i v(\mathbf{r}_i), \quad (2-3)$$

最后一项中是所有原子核对每个电子产生的平均势能之和。然而此时电子之间的相互作用仍然存在，体系仍然属于多粒子体系，无法直接求解，需要进一步近似。此处可以采用 Hartree-Fock 近似，忽略电子之间的相互作用，得到 Hartree 方程

$$\left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2-4)$$

由于电子是费米子，具有交换反对称性，因此需要在方程(2-4)的基础上添加交换相互作用项，得到新的 Hartree-Fock 方程

$$\begin{aligned} & \left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) \\ & - \sum_{j \neq i, \text{paral}} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \varphi_j(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2-5)$$

5)

使用自洽场迭代的方法可以求解 Hartree-Fock 方程。然而，自旋反平行的电子之间的排斥作用，即电子关联相互作用，并没有体现在 Hartree-Fock 方程中，使用 Hartree-Fock 方程得到的计算结果与实验结果会有较大的偏差，这是 Hartree-Fock 方程的一个缺陷。另一方面，Hartree-Fock 方程的计算量与体系电子数目成二次相关，随着电子数目的增加，计算量会以平方的速度增长。因此，对于原子数目较大的体系而言，Hartree-Fock 方法无法在较短的时间内得到足够精确的结果，这时候就需要采用密度泛函理论方法进行计算了。

2.2 密度泛函理论

1964 年，Hohenberg 与 Kohn 给出了基于电子密度的多电子体系的基态能量的表达式：

$$E[\rho] = T[\rho] + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (2-6)$$

这一理论就是密度泛函理论 (Density Function Theory, DFT) 的基础。要用这种方法得到体系的基态能量，就需要先给出式中的粒子数密度、动能泛函以及交换关联泛函。1965 年，Kohn 与 Sham 提出了 Kohn-Sham 方程，给出了确定式(2-6)中粒子数密度 ρ 和动能泛函 $T[\rho]$ 的方法^[52]。此时，只要找到了交换关联泛函 $E_{\text{xc}}[\rho]$ ，就能解决式(2-6)的问题了。常见的交换关联泛函有局域密度近似 LDA 和广义梯度近似 GGA 等。局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA) 理论不考虑电子密度的变化，将非均匀电子气的交换关联泛函近似为均匀电子气函数，有如下关系式：

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2-7)$$

7)

考虑自旋，则有：

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2-8)$$

局域密度近似对于密度均匀或变化缓慢的体系较为实用，能很好地符合实验结果，但对于电子密度分布不均匀的材料则有些力不从心，例如计算半导体材料的能隙宽度，计算金属材料的带宽，得到的结果与实验值会有较大的差距。因此，在计算电子密度分布不均匀的团簇体系时，给定的交换关联泛函既要考虑电子密度，也要考虑密度梯度变化，这就需要用到广义梯度近似（Generalized gradient approximation, GGA）：

$$E_{xc}^{GGA} = \int f_{xc}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla \rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2-9)$$

9)

比较常见的广义梯度近似泛函有 1988 年 Becke 提出的 B88 泛函^[53]，1991 年 Perdew 和 Wang 提出的 PW91 泛函^[54]，1996 年 Perdew、Burke 和 Ernzerhof 提出的 PBE 泛函^[55]等。总体而言，广义梯度近似的精度相较于局域密度近似有了很大的提高，特别是在计算体系能量、键长键角等方面。但广义梯度近似也并不是适合所有的材料，在有些情况下，例如计算贵金属的晶格常数等方面，广义梯度近似并不比局域密度近似更有优势。除了局域密度近似与广义梯度近似外，常见给定交换关联泛函的方法还有杂化密度泛函等。在对团簇体系进行系统性地研究前，选取合适的计算方法，特别是合适的密度泛函，对于提高计算结果的精确度是非常有必要的。

2.3 计算流程及所用软件

本文中对团簇体系的计算工作主要流程可以参考图 2.1。本文中对团簇体系的计算工作主要由 Materials Studio 软件下的 DMol³ 软件包完成。Materials Studio 软件是最常用的材料模拟计算软件之一，DMol³ 是 Materials Studio 软件中的一个基于 DFT 的计算模块，比 Gaussian 等软件计算速度更快，可以计算团簇体系的单点能，对团簇构型进行几何优化，计算团簇的振动频率、分子轨道、态密度以及 Mulliken 布局分析等等^[56]。

使用 DMol³ 进行团簇研究时，需要给定初始构型，设置自洽迭代运算的收敛参数，选取合适的泛函与数值基组等。为了更快地得到更精确的计算结果，本文在研究不同的团簇体系时，选取了不同的泛函，同时为了便于同一体系的不同尺寸的团簇进行比较，同一体系的团簇使用相同的泛函。具体每一个团簇体系计算时使用的泛函与基组，在第三章与第四章会给出详细的说明。

获取初始构型的方法有很多种，好的方法可以更加快速准确地找到体系的全局最小值。常见的获取初始构型的方法有 basin-hopping 全局优化算法，CALYPSO 方法^[57]，添加、戴帽或替换原子等多种方法。本工作中主要使用 CALYPSO 方法，并在其基础上添

加或替换原子来得到初始构型。CALYPSO 方法只需要给定体系的化学组成与一些其他条件,如压强、温度等,即能预测出体系的稳态、亚稳态结构,本工作使用了 CALYPSO 软件用于获取初始构型。

基于 DFT 方法对初始构型进行几何优化后可以得到大量的优化后的构型,为了更快地找到体系最低能量结构,本工作使用了脚本程序对优化后的输出文件进行了提取,具体的代码详见附录 I。

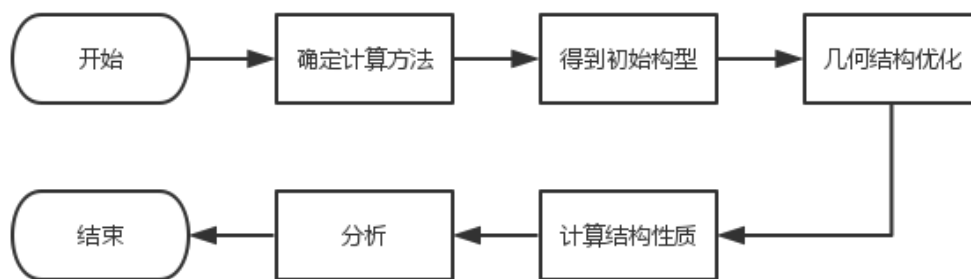


图 2.1 计算流程

Fig. 2.1. Calculation Process

第 3 章 $\text{VLi}_n(n=1-13)$ 二元合金超原子团簇

3.1 引言

很早以来科学家就企图寻找由多个单个原子组成的“超级原子”(superatoms),所谓超级原子是一簇带有元素原子某些特征的原子组成的团簇。人们希望这种超级原子具有现有单个原子不具有的化学性质。自从发现第一个超原子团簇以后,人们研究了越来越多的具有新奇特性的超原子团簇,以期用超原子团簇组成一张新的元素周期表。如果可以用超原子团簇填充出一张新的元素周期表,就可以在新周期表上选取满足特定性质和需求的超原子团簇,作为材料应用在各个领域。我们研究并探索了 $\text{VLi}_n(n=1-13)$ 团簇,并在其中发现了一系列稳定的超原子团簇。

3.2 计算方法

本体系的计算采用了基于 DFT 的 DMol³ 软件包,对给定的初始构型进行了几何优化(Geometry Optimization),得到最低能量结构后对其电子性质等进行了计算。为了选取适合的密度泛函,我们用多种常用泛函计算了 Li_2 、 Li_2^- 以及 Li_3 团簇的键长、振动频率、平均结合能和电离势,并与实验值进行了对比,结果可见表 3.1。可以看出,当前

体系使用 PW91 泛函进行计算的结果与实验符合的最好。因此，本计算选取了 PW91 泛函以及双数值极化基组（DNP+）。针对内核电子，选用全电子相对论（All Electron Relativistic），所有内核电子引入相对论效应。所有的几何优化都采用了自旋非限制（spin unrestricted），计算的收敛标准设置为 fine，即总能量收敛阈值为 1×10^{-5} Hartree，能量梯度阈值为 0.002 Hartree/ Å，最大位移为 0.005 Å。几何优化后得到的构型进行了振动频率分析，排除了具有虚频的构型，以确保所有优化后的构型能量均为局部最小值。

表 3.1 利用不同密度泛函方法和实验得到的 Li_2 、 Li_2^- 与 Li_3 团簇的键长 d (Å)、振动频率 ω_e (cm^{-1})、平均原子结合能 E_b (eV)以及电离势 IP (eV)。

Table. 3.1 Calculated Bond Distance d (Å), Vibrational Frequency ω_e (cm^{-1}), Average Binding Energies per Atom E_b (eV), and Ionization Potential IP (eV) of the Li_2 , Li_2^- , and Li_3 Clusters Optimized Using Different Density Functional Methods.

methods	Li ₂				Li ₂ ⁻		Li ₃
	<i>d</i>	ω_e	<i>E_b</i>	IP	<i>d</i>	ω_e	IP
BP	2.74	432	0.4	4.93	3.12	276.9	4.05
BLYP	2.7	333.6	0.47	4.99	3.14	244.7	3.88
PBE	2.7	306.2	0.46	5.03	3.1	282.8	4.06
PW91	2.7	332	0.48	5.12	3.09	275.9	4.09
expt.	2.67	351.4	0.52	5.14	3.09±0.015	232±35	4.08

3.3 VLi_n 团簇的几何结构

图 3.1 给出了使用上一节所述方法进行几何优化后得到的 VLi_n($n=1-13$)团簇的最低能量构型，并给出了相应的纯锂团簇的最低能量构型以方便比较。同时，团簇构型的对称性、相对能量（能量高出最低能量的部分）以及自旋多重态也在标示在了相应团簇的下方。

VLi_n 团簇在 $n=1-2$ 是，基态构型皆为平面结构，形态与纯锂团簇的最低能量结构类似。VLi 团簇的最低能量结构是典型的线性双原子结构，自旋多重态为 5。VLi₁ 团簇的最低能量结构是平面三角形。自旋多重态为 6，对称性为 C_{2v} ，能量比 V 原子在中间的直线型异构体高 0.26eV。

VLi₃ 团簇的最低能量结构与纯锂团簇的最低能量结构差别较大。纯锂团簇的最低能量结构是一个平面菱形，而 VLi₃ 团簇的最低能量结构则是对称性为 C_{3v} 的三棱锥结构，V 原子处于三棱锥的顶点位置。VLi₃ 团簇的平面四边形异构体的能量则比其高了 0.19eV，对称性为 C_{2v} 。另两个平面异构体的对称性分别为 C_s 和 D_{3h} ，能量则分别搞 0.49eV 和

0.95eV。

VLi_4 团簇的最低能量结构可以在 VLi_3 团簇的最低能量结构上戴帽一个 Li 原子得到, 是对称性为 C_{2v} 的扭曲四棱锥结构, V 原子位于扭曲的四棱锥的顶点位置。另一个能量与其接近的异构体, 可以说是一个双三棱锥的构型, V 原子位于一个顶点上, 对称性为 C_s , 能量只比最低能量结构高 0.06eV, 在实验中很可能这种异构体与计算得到的最低能量结构都会存在。第三个异构体则是在 VLi_3 团簇的最低能量结构的顶点 V 原子上戴帽了一个 Li 原子得到, 能量比最低能量结构高了 0.42eV。对称性为 C_{2v} 的平面异构体的能量则比最低能量结构高了 0.45eV。

VLi_5 团簇的最低能量结构依然可以通过在前一个尺寸最低能量结构上戴帽一个 Li 原子得到, 对称性为 C_s 。另一个双四棱锥的异构体的能量只比其了 0.07eV。对称性为 C_1 的异构体能量比最低能量结构高 0.19eV, 这个对称性的结构具有手性对映体 (由于本节重点不在手性结构, 故未在图 3.1 中给出)。第四个异构体则为平面结构, 对称性为 C_{2v} , 能量比最低能量结构高了 0.59eV。

对称性为 C_{3v} 的双五棱锥结构为 VLi_6 团簇的最低能量结构, 杂质原子 V 原子位于一个顶点位置, 这个团簇既可以通过在 VLi_5 团簇的最低能量结构上戴帽一个 Li 原子得到, 也可以通过替换 Li_6 团簇的最低能量结构的一个 Li 原子得到。对称性为 C_{3v} 的异构体则必最低能量结构高了 0.24eV。第三个异构体对称性为 C_s , 能量比最低高了 0.33eV。另一个异构体对称性为 C_2 , 相对能量为 0.36eV。

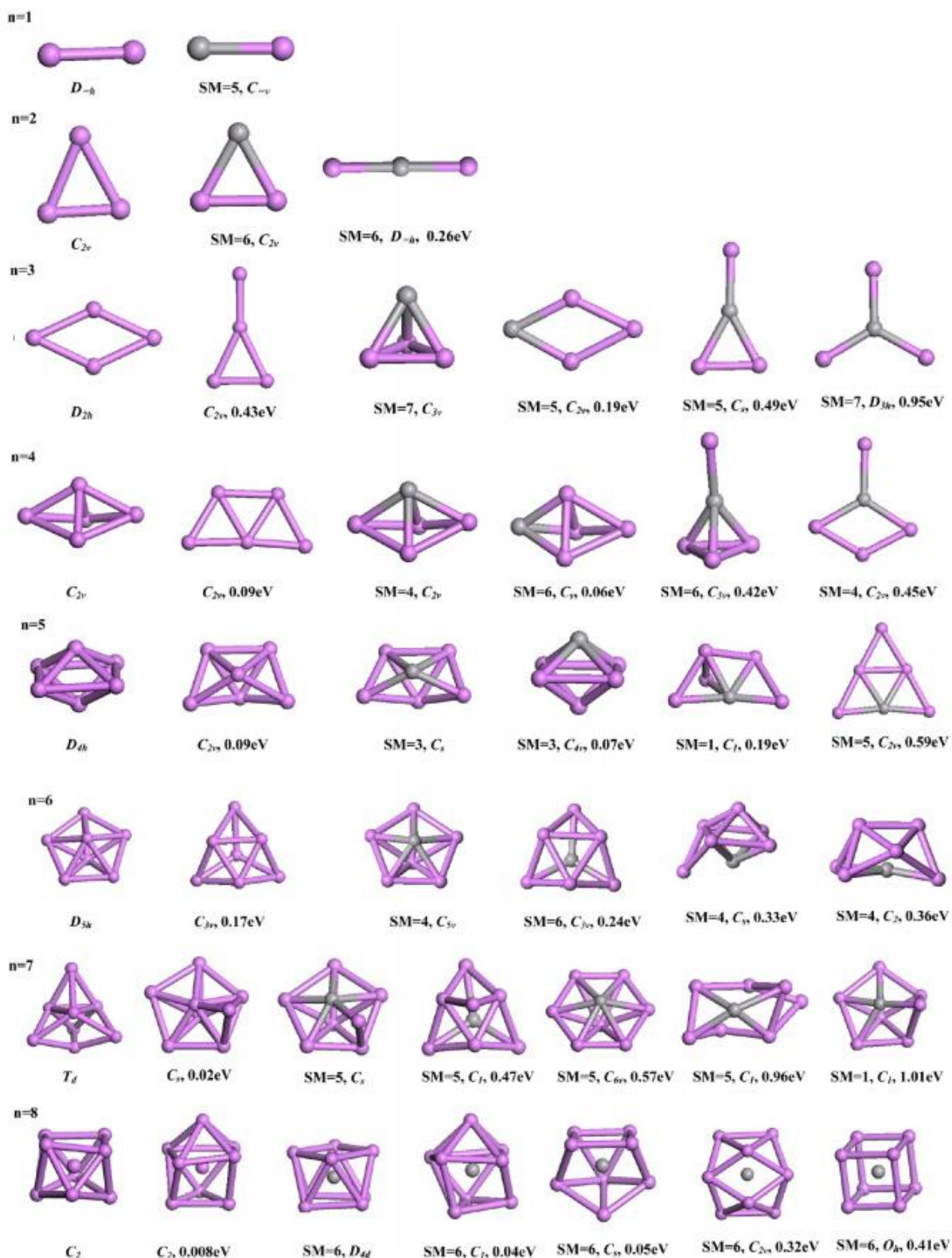
在 VLi_6 团簇的最低能量结构上戴帽一个 Li 原子则可以得到 VLi_7 团簇的最低能量结构, 对称性为 C_s 。对称性为 C_1 的异构体可以在 VLi_6 团簇的一个异构体上戴帽一个 Li 原子得到, 能量比最低能量结构高了 0.47eV。对称性为 C_{6v} 的双六棱锥结构则比最低能量结构高了 0.57eV。一个对称性为 C_1 的异构体, 相对能量为 0.96eV。另一个则为 1.01eV。

VLi_8 及更高尺寸的团簇形成了笼状结构, 掺杂的 V 原子被 Li 原子笼包围在团簇中心位置。 VLi_8 团簇的最低能量结构是一个对称性为 D_{4d} 的三维笼状结构, 掺杂的 V 原子被 Li 原子包围在中心。这个结构既可以通过戴帽一个锂原子到前一个尺寸的最低能量结构得到, 也可以通过替换 Li_9 团簇最低能量结构的中心 Li 原子为 V 原子得到。 VLi_9 团簇的最低能量结构则又可以在 VLi_8 团簇的最低能量结构上戴帽 Li 原子得到, 对称性为 C_2 。这个结构与对应的 Li_{10} 的基态结构差别较大, 并不能直接通过替换原子得到。而 VLi_{10} 团簇的最低能量结构则与 Li_{11} 团簇的最低能量结构相差不大, 可以通过替换中心的 Li 原子为杂质 V 原子得到, 也可以在 VLi_9 团簇的最低能量结构基础上戴帽 Li 原子的到, 其对称性为 D_2 。 VLi_{11} 团簇的最低能量结构同样是笼状结构, 对称性为 C_{5v} , 与 Li_{12} 的基态结构相差较大。 VLi_{12} 团簇的最低能量结构则是对称性为 I_h 的二十面体笼状结构, 笼状结构的中心则是掺杂的 V 原子, 结构与 Li_{13} 接近。 VLi_{13} 团簇的最低能量结构也是笼状结构, 对称性为 C_{2v} 。

整体来看, VLi_n 团簇的最低能量结构一般可以通过在 VLi_{n-1} 团簇的最低能量结构上戴帽一个 Li 原子得到, 这是 VLi_n 团簇的生长模式。 VLi_n 团簇尺寸增大后趋向于形成一

个笼状结构，掺杂的 V 原子多处于笼状结构的中心位置，这样的结构往往更加稳定。

为了研究 VLi_n 团簇的结构稳定性，我们计算了团簇最低能量结构的平均原子结合能（the binding energy per atom, E_b ）、解离能（the fragmentation energy, E_f ）这些数据以及相应的纯锂团簇的数据均在表 3.2 中给出。



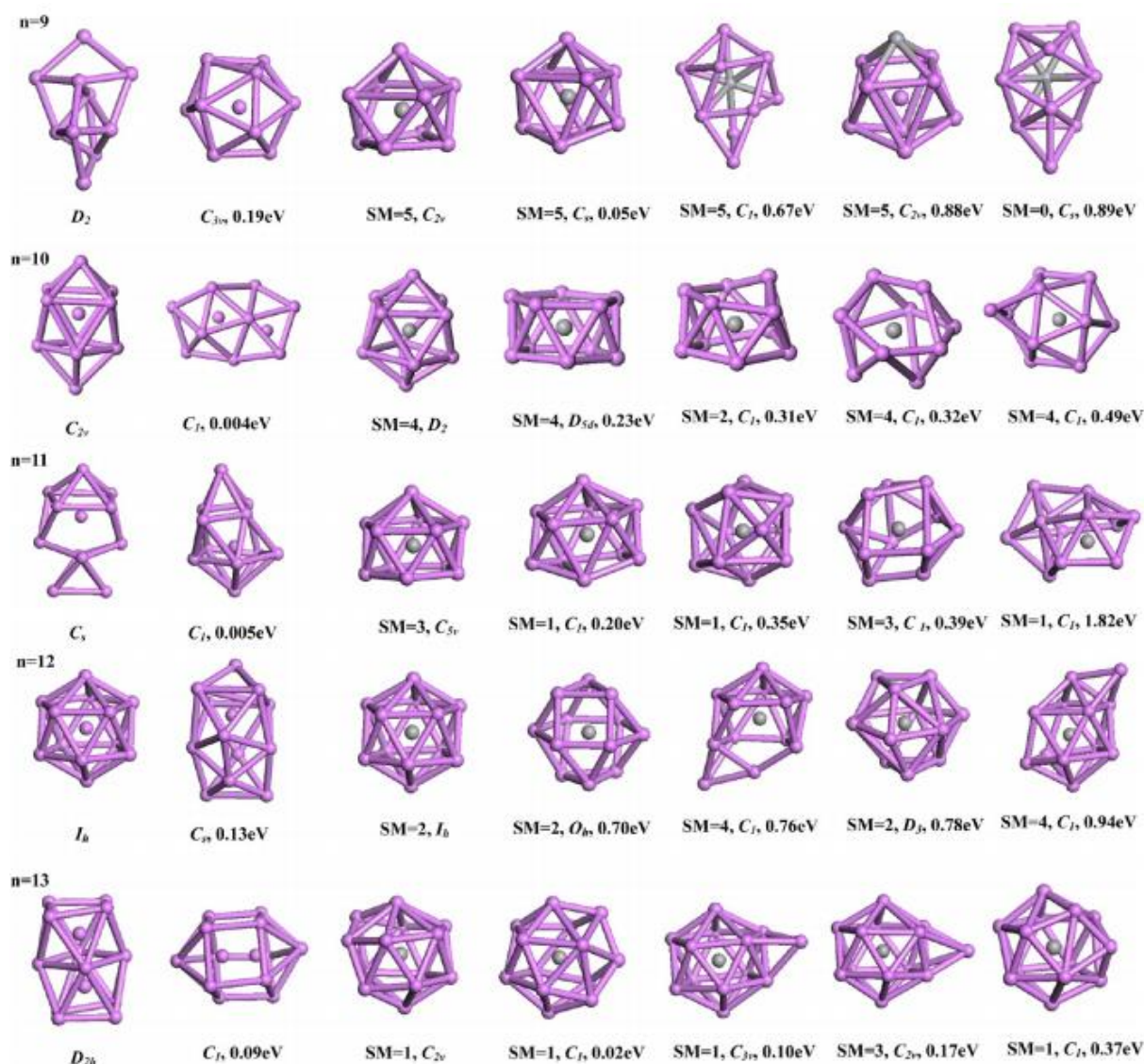


图 3.1 VLi_n ($n=1-13$) 团簇最低能量构型及其异构体, 以及对应的 Li_{n+1} 团簇的最低能量构型, 以及 (图中红色原子为 Li 原子, 灰色原子为 V 原子)

Fig. 3.1 VLi_n ($n=1-13$) Clusters for the Lowest-Energy Structures and Low-lying isomers and Corresponding Bare Li_{n+1} Clusters. The V Atom is represented by the Grey Sphere.

平均原子结合能 E_b 是组成团簇的所有元素的自由原子能量之和与团簇总能量之差, 公式如下

$$E_b(VLi_n) = \frac{nE(Li) + E(V) - E(VLi_n)}{n+1} \quad (3-1)$$

其中 $E(Li)$ 、 $E(V)$ 以及 $E(VLi_n)$ 分别是单个自由 Li 原子、自由 V 原子以及单个 VLi_n 团簇的总能量。原子平均结合能反映了团簇解离为自由原子所需要的能量, 一般情况下数值越大, 团簇结构越稳定。图 3.2 给出了 VLi_n 团簇与对应纯锂团簇的平均原子结合能比较, 由图中可以看出, 掺杂团簇的平均原子结合能在 1-13 的尺寸上均高于相应的纯锂团簇。并且掺杂团簇的稳定性随着尺寸的增加而趋于提高。

表 3.2 VLi_n (n=1–13)团簇以及对应的 Li_{n+1} 团簇最低能量结构的平均原子结合能和解离能

Table 3.2. Geometrical Structures with the Symmetry Type, the Spin Multiplicity (SM), the Binding Energy (E_b) Per Atom, the Fragmentation Energy (E_f), HOMO–LUMO Energy Gap E_{gap} of VLi_n Clusters and the Corresponding Bare Li_{n+1} Clusters (n=1-13) for the Lowest-Energy Structures

Pure Li _n						VLi _n					
Cluster	Symmetry	E _b (eV)	E _b (expt.)	E _f (eV)	E _{gap} (eV)	Cluster	Symmetry	SM	E _b (eV)	E _f (eV)	E _{gap} (eV)
Li ₂	D _{∞h}	0.48	0.53	0.95	1.491	VLi	C _{∞v}	5	0.70	1.41	0.468
Li ₃	C _{2v}	0.54	0.50	0.67	0.494	VLi ₂	D _{∞h}	6	0.81	1.02	0.308
Li ₄	D _{2h}	0.72	0.63	1.26	0.976	VLi ₃	C _{3v}	7	0.95	1.36	0.756
Li ₅	C _{2v}	0.79	0.78	1.07	0.338	VLi ₄	C _{2v}	4	1.02	1.31	0.510
Li ₆	D _{4h}	0.89	0.88	1.42	0.738	VLi ₅	C _s	3	1.08	1.39	0.604
Li ₇	D _{5h}	0.98	0.91	1.51	0.562	VLi ₆	C _{5v}	4	1.18	1.76	0.374
Li ₈	T _d	1.01	0.95	1.22	0.976	VLi ₇	C _s	5	1.21	1.40	0.514
Li ₉	C ₂	1.01		1.02	0.390	VLi ₈	D _{4d}	6	1.28	1.80	0.779
Li ₁₀	D ₂	1.05		1.42	0.875	VLi ₉	C _{2v}	5	1.30	1.51	0.328
Li ₁₁	C _{2v}	1.06		1.16	0.416	VLi ₁₀	D ₂	4	1.32	1.55	0.309
Li ₁₂	C _s	1.09		1.42	0.660	VLi ₁₁	C _{5v}	3	1.34	1.53	0.196
Li ₁₃	I _h	1.12		1.42	0.524	VLi ₁₂	I _h	2	1.38	1.86	0.196
Li ₁₄	D _{2h}	1.13		1.32	0.842	VLi ₁₃	C _{2v}	1	1.36	1.16	0.519

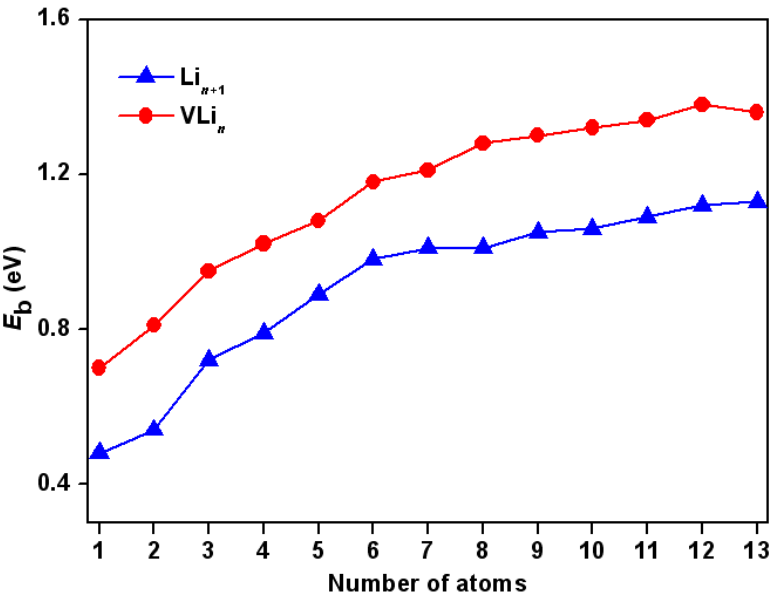


图 3.2 基态 VLi_n (n=1–13)团簇以及对应的 Li_{n+1} 团簇的平均原子结合能

Table 3.2. The Binding Energy (E_b) of VLi_n (n=1–20) and Corresponding Bare Li_{n+1} Clusters for the Lowest-Energy Structures

团簇的解离能 E_f 也是反应团簇相对稳定性的一个重要指标, 团簇的解离能指团簇能量与解离为一个自由原子和一个低阶团簇的能量之和的差, 公式如下:

$$E_f(VLi_n) = E(Li) + E(VLi_{n-1}) - E(VLi_n).$$

(3–2)

式(3-2)反映的是 VLi_n 团簇解离一个 Li 原子所需要的能量，解离能越大，对应的团簇相对稳定性越高。图 3.3 给出了 VLi_n 团簇与对应纯锂团簇的解离能比较，由图中可以看到，掺杂团簇解离能在大多数尺寸下都高于相应的纯锂团簇的解离能。同时，在 $n=6、8、12$ 时，团簇的解离能最高，这些尺寸的 VLi_n 团簇最低能量结构的稳定性相比其他尺寸更高。

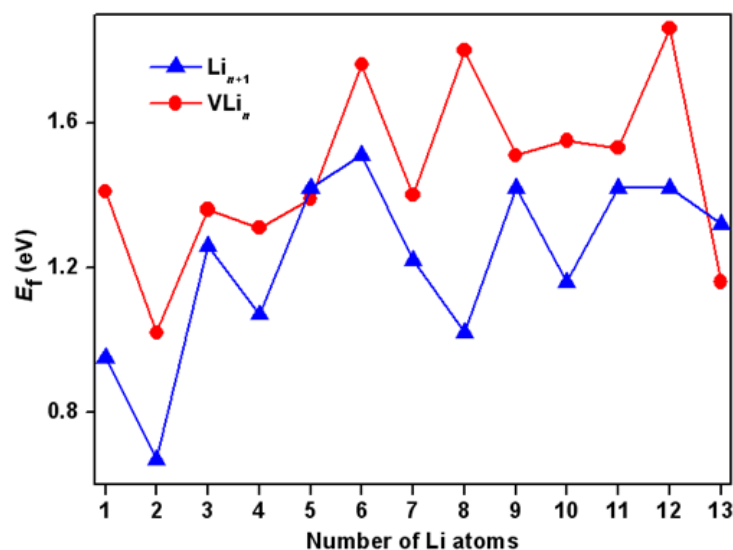


图 3.3 VLi_n ($n=1-13$)团簇以及对应的 VLi_{n+1} 团簇最低能量结构的解离能

Table 3.3. The Fragmentation Energy (E_f) of VLi_n ($n=1-13$) and Corresponding Bare Li_{n+1} Clusters for the Lowest-Energy Structures

3.4 VLi_n 团簇的电子性质与磁性质

最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)之间的能隙(the energy gap, E_{gap})通常可以用来检测小尺寸团簇的动态稳定性。能隙越大，电子激发所需要的能量也就越多。图 3.4 给出了 VLi_n 团簇和对应的 Li_{n+1} 团簇的能隙图。在图中可以看到，纯锂团簇的能隙谱中存在明显的奇偶震荡。 VLi_n 团簇的能隙则与尺寸有很大的关系，其中最大的是 VLi_8 团簇，其能隙为 0.779eV，相对来讲， VLi_8 团簇在 VLi_n 团簇中电子稳定性最高。

Mulliken 布局分析可以研究团簇最低能量结构的电子转移和净自旋情况，对 VLi_n 团簇的 Mulliken 布局分析的结果在表 3.3 中给出了，同时也绘制在图 3.5 中。可以看到，杂质原子 V 原子上电荷数从 -0.167 到 0.217 a.u.不等，V 原子与 Li 原子之间有着明显的电荷转移。在 VLi_5 及更小尺寸的团簇中，电子从 Li 原子转移到 V 原子。随着 Li 原子数目的增加，杂质 V 原子更容易失去价电子，电子转移的方向发生了反转。在 VLi_8 团簇中杂质 V 原子被四方反棱柱的八个 Li 原子包裹，因此获得了最多的电荷转移，其电子稳定性相较相邻尺寸更高。

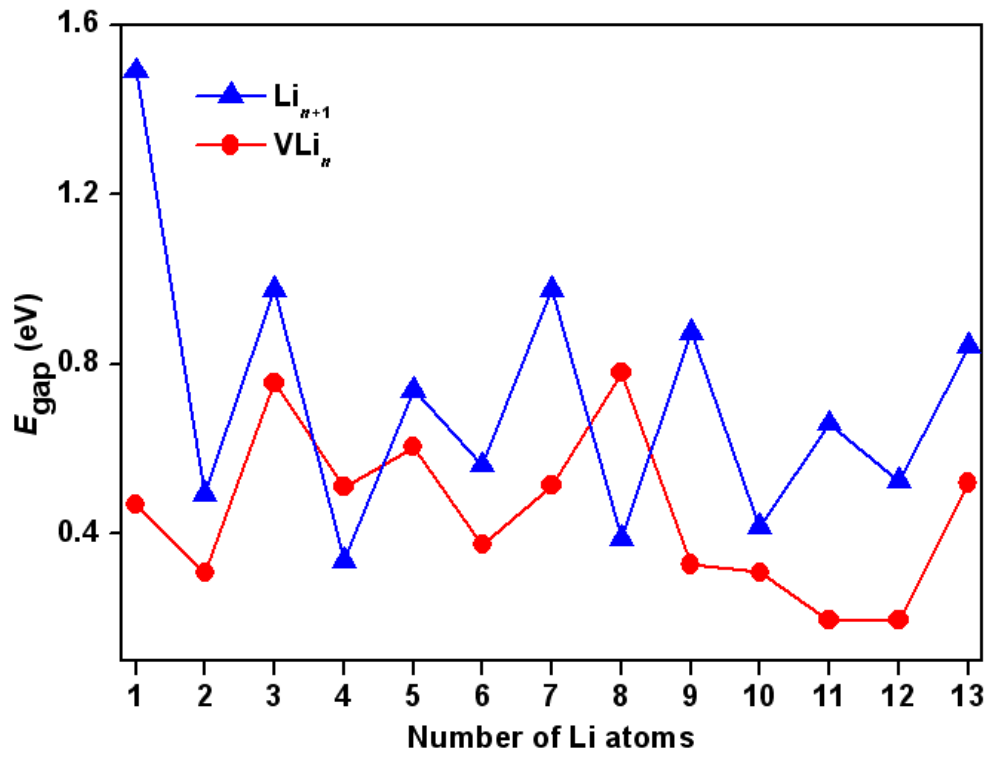


图 3.4 基态 VLi_n ($n = 1\text{--}13$)与纯 Li 团簇的能隙 E_{gap} (eV)

Fig. 3.4. Variations of HOMO–LUMO Energy Gap E_{gap} (eV) of the VLi_n ($n = 1\text{--}13$) and Bare Li_{n+1} Clusters for the Lowest-Energy Structures.

表 3.3 基态 VLi_n ($n = 1\text{--}13$)的中 V 原子电荷数，团簇局域磁矩和总磁矩

Table 3.3 Mulliken Charge (a.u.) on V Atom, Local Magnetic Moment (μ_{B}) of the Guest V and Host Li Atoms, and Total Magnetic Moment of VLi_n ($n=1\text{--}13$) Clusters for the Lowest-Energy Structures.

System	Charge (a.u.)	Moment (μ_{B})					
		Li_n	V				total
			3d	4s	4p	local	
VLi	-0.106	-0.205	3.809	0.391	0.005	4.205	4
VLi ₂	-0.089	0.709	3.746	0.489	0.056	4.291	5
VLi ₃	-0.122	1.429	3.932	0.524	0.115	4.571	6
VLi ₄	-0.167	-0.662	3.759	-0.157	0.058	3.662	3
VLi ₅	-0.112	-1.636	3.728	-0.120	0.028	3.636	2
VLi ₆	0.027	0.607	3.534	-0.055	0.129	3.607	3
VLi ₇	0.101	-0.023	3.673	0.140	0.209	4.023	4
VLi ₈	0.217	0.568	3.965	0.218	0.250	4.432	5
VLi ₉	0.180	-0.091	3.622	0.227	0.242	4.091	4
VLi ₁₀	0.155	-0.876	3.469	0.173	0.233	3.876	3
VLi ₁₁	0.195	-1.646	3.187	0.226	0.233	3.646	2
VLi ₁₂	0.188	-2.302	2.887	0.199	0.217	3.302	1
VLi ₁₃	0.174	0	0	0	0	0	0

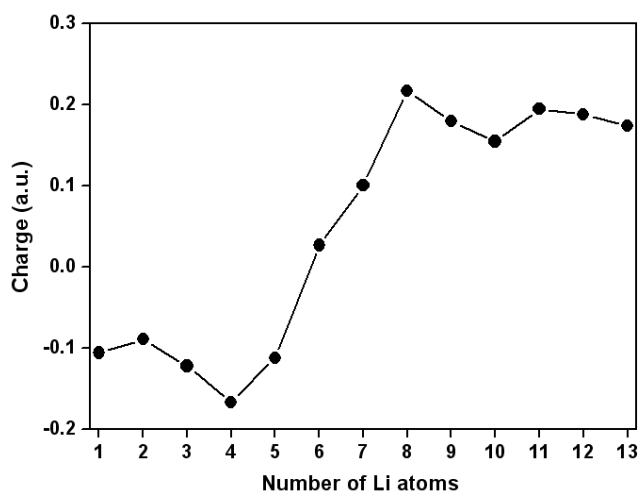


图 3.5 VLi_n 团簇最低能量结构中 V 原子所带电荷数

Fig. 3.5. The Atomic Charge (a.u.) on V Atom of the VLi_n Clusters ($n=1-13$) for the Lowest-Energy Structures.

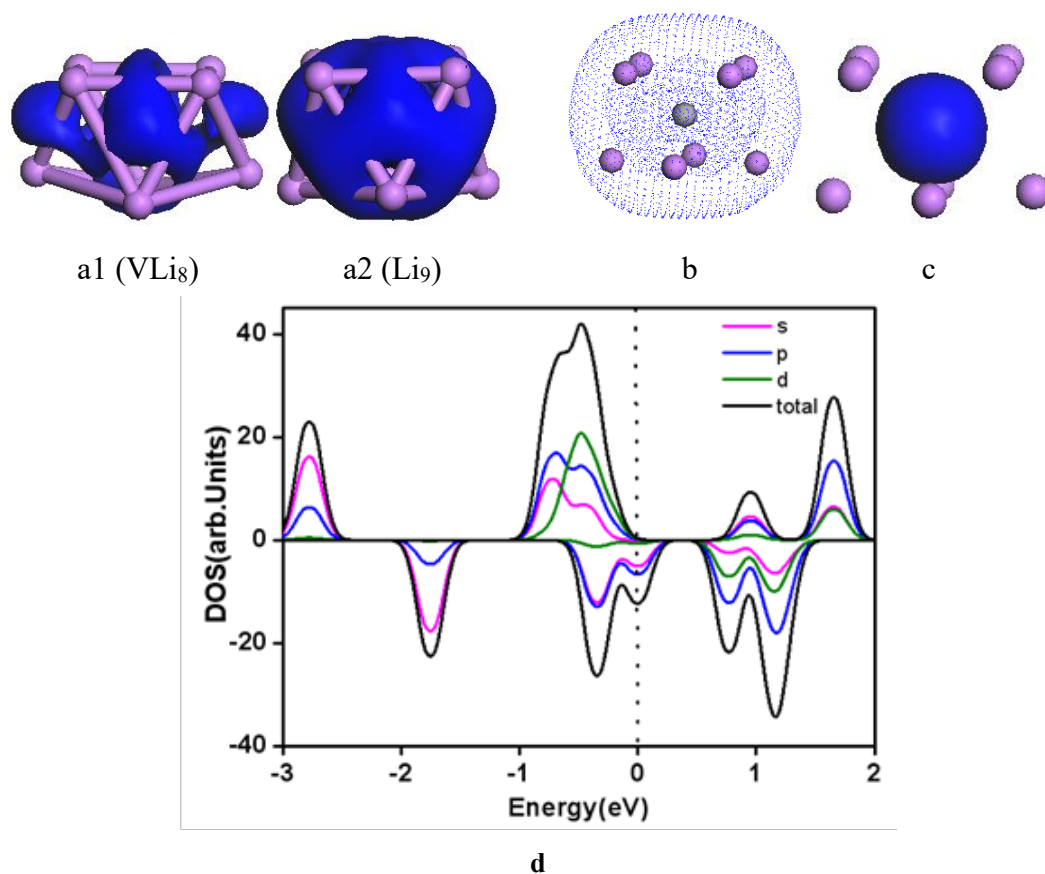


图 3.6 VLi_8 团簇最低能量结构的(a)差分电荷密度, (b)总电荷密度, (c)净自旋电子密度, (d)电子态密度

Fig. 3.6. The Deformation Electron Density (a), Total Electron Density (b), Net Spin Electron Density (c), and Electronic Density of States (DOS) (d) of the VLi_8 Cluster for the Lowest-Energy Structure

为了进一步地研究 V 原子与 Li 原子之间的相互作用，我们在图 3.6a 中给出了 Li_9 团簇和 VLi_8 团簇的差分电荷密度图（表面等高值为 $0.3\text{e}/\text{\AA}^3$ ）。差分电荷密度（the deformation electron density, DED）是团簇总电荷密度与各独立原子的电荷密度之差。图中蓝色区域为团簇原子的电子聚集。从图 3.6a 中可以看出， VLi_8 团簇中差分电荷密度不止分布在 V 原子和 Li 原子周围，也在两种原子间隔处有所分布。与纯锂团簇 Li_9 相比， VLi_8 团簇的电子聚集显著增加了，这也说明了 V 原子与 Li 原子之间强烈地相互作用导致了团簇稳定性的提升。

与单一原子不同，团簇中电子轨道的填充不遵循 Hund 规则，这主要是由于团簇的 Jahn-Teller 效应，结构扭曲，对称性降低，电子壳层简并消除。这使得超原子团簇在非磁性团簇中更加常见。在表 3.3 中还给出了 VLi_n 团簇最低能量结构中 V 原子和 Li 原子的局域磁矩以及团簇总磁矩，同时绘制在图 3.7 中。可以看到，纯锂团簇的总磁矩有着明显的奇偶震荡特性，而在基态 VLi_n 团簇中却没有奇偶震荡。自由 V 原子的原子构型为 $3\text{d}^34\text{s}^2$ ，每个原子有三个未配对的电子。在纯锂团簇中掺杂 V 原子后，不同尺寸的 VLi_n 团簇呈现出了多变的磁矩，磁矩最小的有 $0\mu_{\text{B}}$ ，最大的则有 $6\mu_{\text{B}}$ 。可以看到，基态 VLi_8 团簇有着 $5\mu_{\text{B}}$ 的稳定磁矩。在尺寸 5–8 时，总磁矩随尺寸呈上升趋势，超过 8 的尺寸则转为下降趋势，在 $n=13$ 时降为了 0。不同尺寸的团簇有不同的磁矩，说明非磁性的 Li 团簇可以作为灵活的主体元素来增加或者减少掺杂原子所引入的磁矩。 VLi_n 团簇可以作为可变磁矩材料在新型纳米材料中应用。

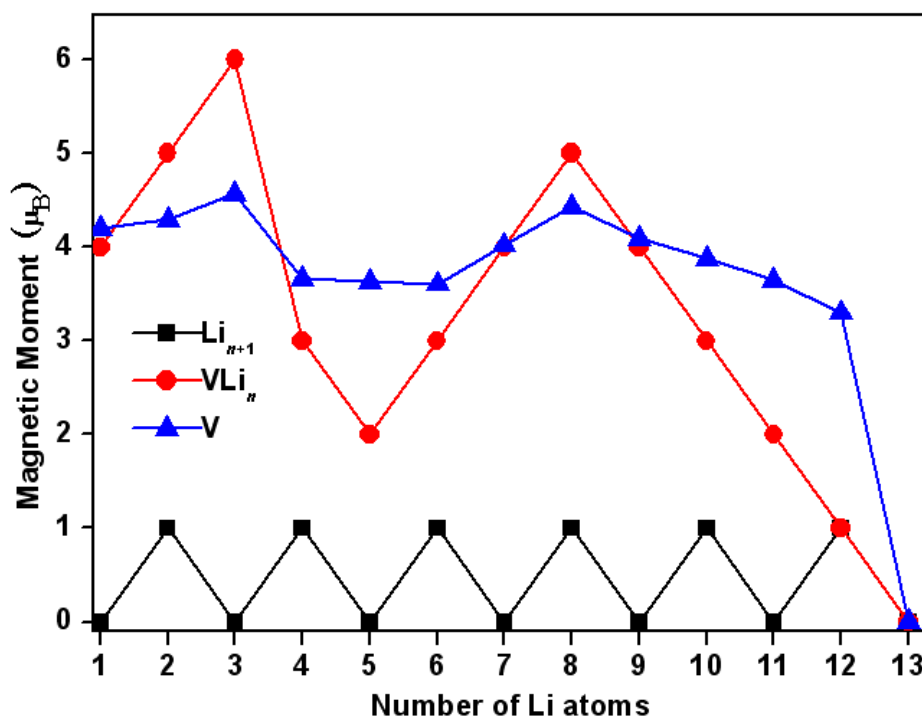


图 3.7 基态 VLi_n ($n = 1-13$) 团簇的局域磁矩和总磁矩

Fig. 3.7. The local magnetic moment on V and Li atoms and total magnetic moment of the VLi_n clusters ($n=1-13$) for the lowest-energy structures

Mulliken 布局分析表明团簇的总磁矩主要有 V 原子提供, Li 原子上只有少量的磁矩。在图 3.6b 和 3.6c 种可以看到, VLi_n 团簇总电荷密度分布在团簇上, 而净自旋电子密度几乎全部分布在 V 原子的位置。 VLi_{13} 团簇的磁矩为 0 是因为团簇满足 18 电子壳层闭合。其他尺寸的团簇中, V 原子的局域磁矩在 $2.887\text{--}3.965\mu_B$ 范围内。从表 3.3 种可以看到, 在自由 V 原子中没有磁性的 4s 和 4p 子壳层, 在团簇中提供的磁矩很少, 这很可能是由于内部发生了从 4s 和 4p 到 3d 轨道的电子转移, 在 d 态与 s、p 态之间发生了杂化。图 3.6d 给出了 VLi_8 团簇的分波投影态密度图 (the partial density of states, PDOS), 可以看到, V 原子的 d 轨道与 Li 原子的 s 轨道之间有着明显的杂化。同时, PDOS 上也能看到 α 电子与 β 电子的态密度不能完全重合, 这也解释了团簇具有净余磁矩。

3.5 VLi_n 团簇的超原子性质

基于上面的讨论, 我们注意到 VLi_8 团簇解离能高达 1.80eV , 能隙 0.78eV , 内部电子转移 0.217 a.u. , 具有 $5\mu_B$ 的磁矩。V 原子的掺杂极大地提高了团簇的结构稳定性、化学稳定性, 并且引入了高磁矩。由于 VLi_8 团簇可能出现超原子特性, 我们研究了 VLi_8 团簇最低能量结构的分子轨道, 将其与 Li_9 团簇的分子轨道和 Mn^{2+} 的原子轨道一并绘制成能级图的形式展示在图 3.8 中。 VLi_8 团簇有 13 个价电子, 并非 18 电子构型, 但是 VLi_8 团簇电子构型可以用凝胶球模型来解释。Li 原子提供的 8 个电子组成了 1S 和 1P 壳层的 4 个轨道, 每个轨道上填充了一对电子。V 原子的 5 个电子则分别处在 5 个 1D 壳层上, 并且全都没有配对。半填充的 D 壳层使得 VLi_8 团簇有 $5\mu_B$ 的磁矩, 其余电子形成了全部填充的 $1\text{S}^21\text{P}^6$ 构型。 VLi_8 团簇在这里满足 Hund 规则中的最大自旋规则。在图 3.8 中可以看到前两个电子占据了最低态, 这两个态分布在团簇空间中, 具有 1S 超原子轨道特性。接下来是两个简并的 1P 态, 分别是 1P_x 和 1P_y , 而 1P_z 则被提高了 0.43eV 。再向上是 1D 轨道, 由于简并被破坏, 1D 轨道被分为三组, D_{xy} 与 $\text{D}_{x^2-y^2}$, D_{xz} 与 D_{yz} 以及 D_{z^2} , 剩下的 5 个未占据的 D 轨道在 P_z 之上, 简并情况与之相近。这些轨道构成了 $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}_5$ 的构型并产生了 $5\mu_B$ 的磁矩, 这与 Mn^{2+} 离子的情况接近, 应该具有单个 Mn^{2+} 的物理和化学属性。 VLi_8 团簇是磁性超原子团簇的发现也可以归入了 Khanna 等人提出的碱金属超原子团簇中^[15]。

我们也详细比较了基态 VLi_8 团簇与 Li_9 团簇。 Li_9 团簇的最低能量构型是一个与 VLi_8 团簇相似的扭曲的正方棱锥结构。图 3.8 中可以看到, V 原子掺入后, 1S^2 与 1P^6 壳层并没有实际上的变化, 只是由于 Li_9 团簇对称性较低, 其 1P 态的简并度略有减少。来自 Li 原子 s 态的非局域电子占据了 Li_9 超原子团簇的 S 态和 P 态。另一方面, VLi_8 团簇中 V 原子提供了稳定的磁矩。这些工作验证了磁性超原子团簇可以通过局域性电子和非局域性电子的组合来进行设计, 同时也表明电子壳层闭合模型可以作为解释金属团簇结构和稳定性的简明有效的工具。

从 3.3 节可以看到, VLi_n 团簇在 8 以后的尺寸的最稳定结构非常接近, 都是一个 V 原子被包围在 Li 原子笼中。附录 II 中给出了 VLi_n 团簇在 $n=9\text{--}13$ 时的最低能量结构的

轨道能级图，从中可以看到，这些团簇都有着明显的超原子轨道。例如， VLi_{12} 团簇就有着 $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}_{\alpha}^51\text{D}_{\beta}^4$ 的超原子构型。最近 Cheng 等人的研究称，纯锂团簇的电子壳层可以模拟一些简单的分子，例如非球型的 Li_8 、 Li_{10} 、 Li_{14} 团簇的最低能量结构等，分别可以模拟 CH_4 、 N_2 以及 F_2 的轨道结构^[58]。这同时也表明纯锂团簇和 3d 过渡金属掺杂的锂团簇都很有可能形成超原子。基于此，我们研究了其他一些 3d 过渡金属（Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 以及 Zn）封入 Li_8 笼中所得团簇稳定性与磁性质的普遍规律。优化结果显示，除 ScLi_8 团簇（一个对称性为 C_{2v} 的扭曲的正方棱锥结构，Sc 原子位于一个正方形的底部）外，其他团簇的最低能量结构都是 Li 原子构成的正方棱锥包裹着过渡金属原子。图 3.7 给出了这些团簇的总磁矩，可以看到，磁矩最大的为 VLi_8 团簇，其两侧的团簇总磁矩成连续减小的趋势。

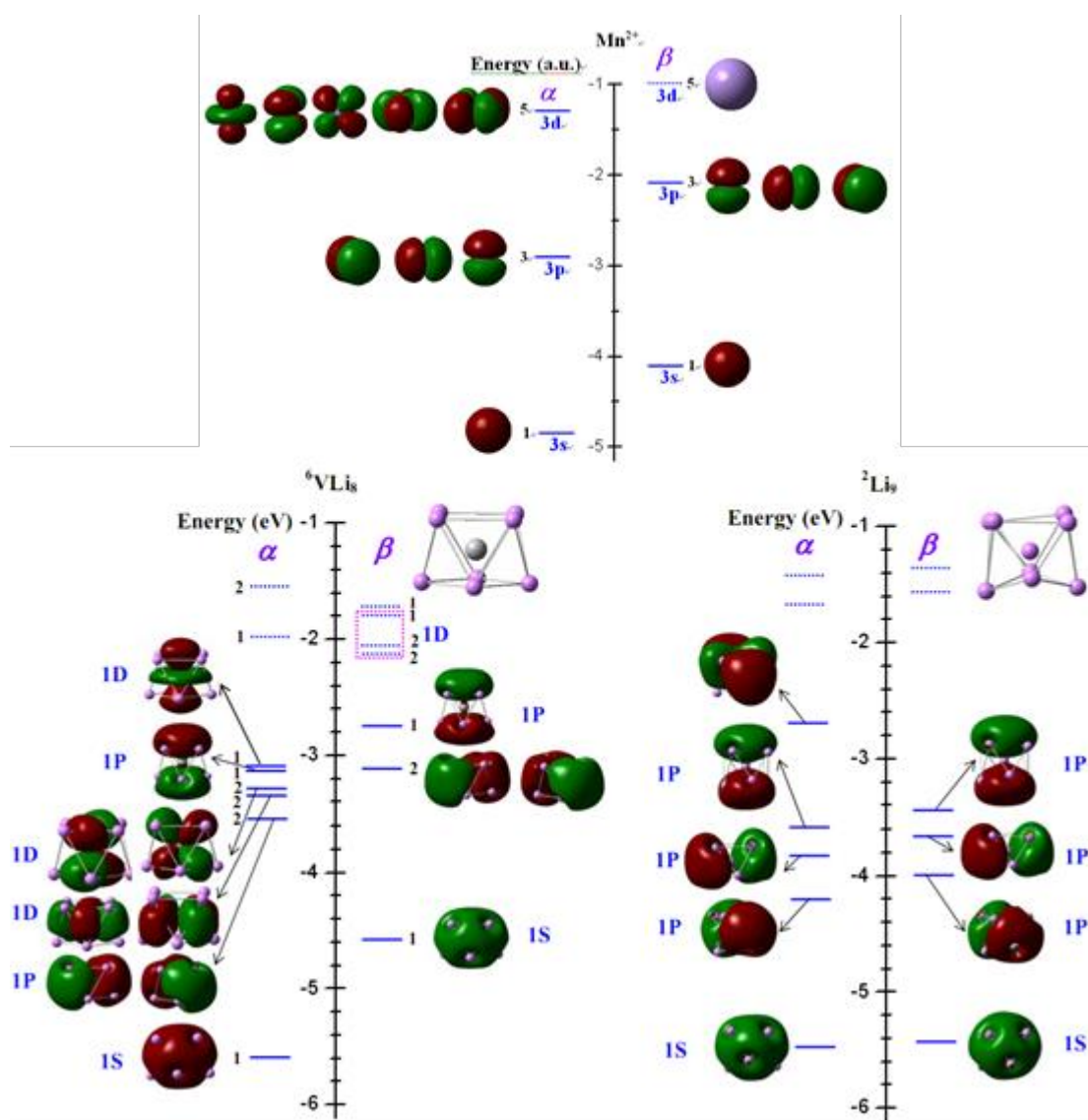


图 3.6 VLi_8 团簇、 Li_9 团簇以及 Mn^{2+} 的轨道能级图

Fig. 3.6. The Molecular Orbitals (MO) and MO Energy Level Correlation Diagram of the VLi_8 , Li_9 , and Single Mn^{2+} Cationic for the Lowest-Energy Structures

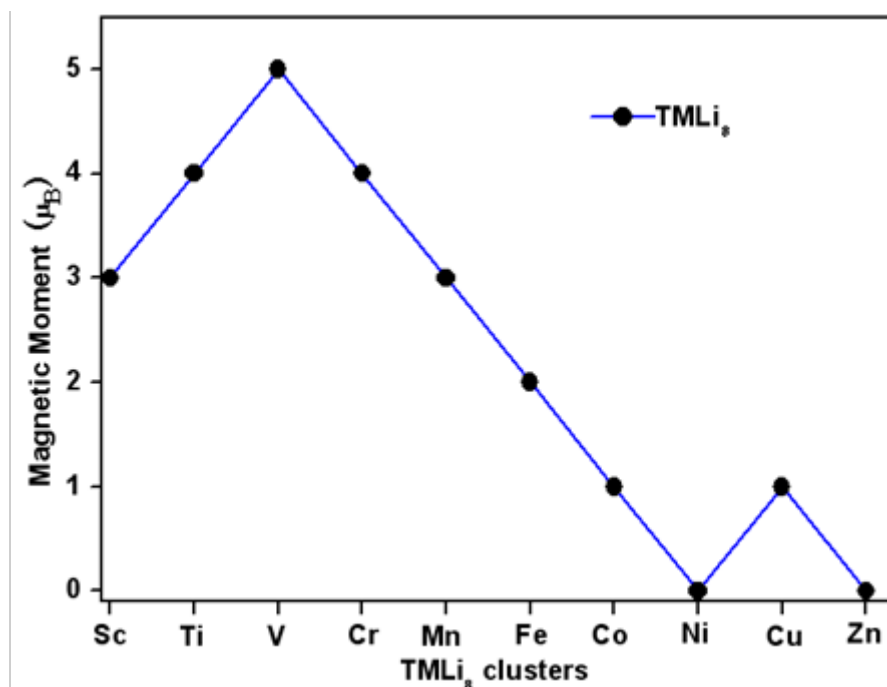


图 3.7 3d 过渡金属掺杂的锂团簇最低能量结构的磁矩趋势

Fig. 3.7. Magnetic Trends of TMLi₈ (TM=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn)
Clusters for the Lowest-Energy Structures

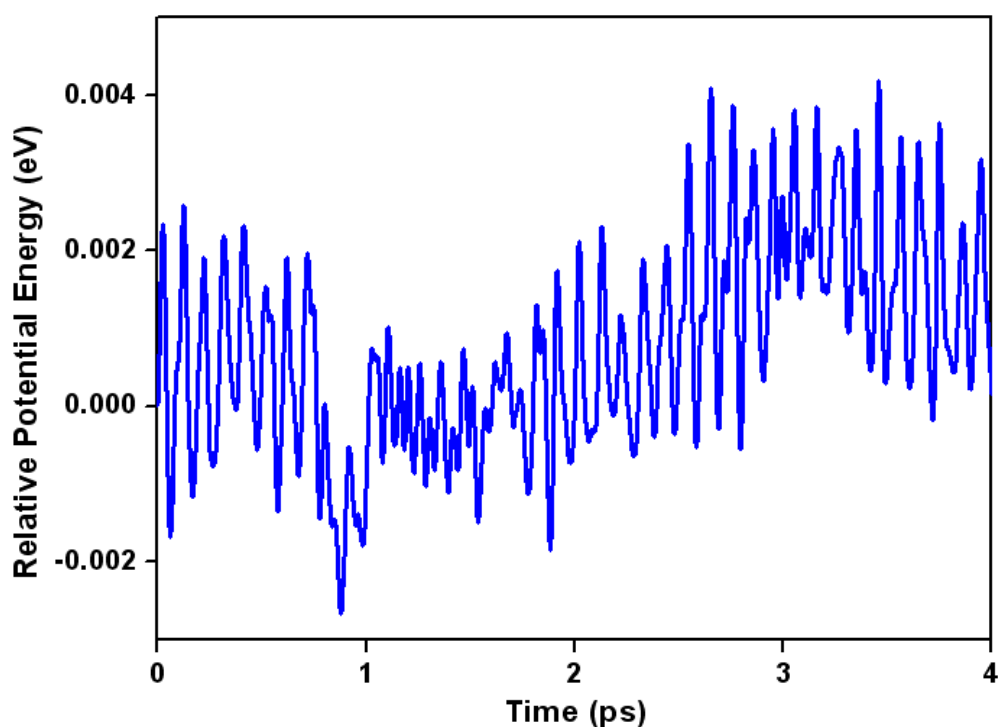
图 3.8 基态 VLi₈ 结构在 4ps 内分子动力学模拟的相对势能

Fig. 3.8. Relative Potential Energy (eV) of the VLi₈ Structure during 4 ps of Molecular Dynamics Simulation.

图 3.8 中给出了利用 Born–Oppenheimer 分子动力学模拟在 300K 下对基态 VLi₈ 团簇的热力学稳定性的研究。该分子动力学模拟持续 4ps，团簇的结构在整个模拟过程

中都有记录。模拟的每一步 0.4fs。从图中可以看到, VLi_8 团簇的相对势能在模拟的时间内保持不变, 表明其最低能量结构是稳定的。

3.6 小结

本章研究了 V 原子掺杂的 Li 团簇的几何结构、生长模式、相对稳定性、电子性质和磁性质。 $\text{VLi}_n(n=1-13)$ 团簇的基态构型受尺寸的影响很大, 生长模式则是在前一个尺寸的基态构型上戴帽一个 Li 原子。对于 $n \geq 8$ 的尺寸, 团簇形成了笼状结构, 杂质 V 原子位于笼的中心位置。通过对团簇平均原子结合能、解离能的研究发现, V 原子的掺杂可以很大程度上提高 Li 团簇的结构稳定性。对团簇能隙研究发现, 掺杂团簇的电子稳定性也有所提升。尺寸在 8-13 的 VLi_n 团簇的最低能量结构都具有磁性超原子团簇的性质, 特别是 VLi_8 团簇的磁矩高达 $5\mu_B$ 。考虑到同时具有结构稳定、磁矩可变以及团簇的富锂环境, VLi_n 团簇在自旋可控的储能电子设备中有着巨大的应用潜力。找到可以模仿元素周期表中元素原子的超级原子团簇可以打破传统元素周期表概念, 使之扩展为更加丰富多彩的三维立体元素周期表。以上工作的研究结果将丰富团簇物理的理论研究, 为原子分子物理、物理化学和材料科学增添新的内容, 并为以特殊磁性质超级原子金基团簇作为基元构造特殊性能的新材料提供科学的理论依据。

第 4 章 过渡金属掺杂的三元合金团簇

4.1 引言

随着团簇研究的不断深入, 人们发现很多单一金属团簇并不能满足需求, 有些单一金属团簇结构不稳定, 有些单一金属团簇物理性质与化学性质不能够达到要求。为了获取更符合需求的新型团簇材料, 人们将团簇研究的重点转向了掺杂团簇等多元合金团簇。在合金团簇中, 过渡金属掺杂的合金团簇, 由于具有独特的 d 轨道价电子, 表现出了磁性、表面吸附、化学催化等特性, 成为了研究的热点之一。此章研究了三种过渡金属掺杂的三元合金团簇, 这些团簇在稳定性、化学活性以及磁性方面都非常令人欣喜。

4.2 $\text{FeAlAu}_n (n = 1-6)$ 三元合金团簇

金元素的原子序数高达 79, 价电子构型为 $5d^{10}6s^1$, 宏观尺度下的金单质化学惰性较强, 不易发生化学反应。而介观尺度下的金纳米粒子由于比表面积大, 化学活性非常独特, 其聚合物往往被用作催化剂或者吸附材料。在金团簇中掺杂其他原子, 特别是过渡金属原子, 往往可以获得意想不到的结果。例如 AuAg 合金团簇可以作为 CO 在室温下进行氧化反应的催化剂^[25], AuPt 团簇作为电极, 性能比纯金团簇更优异^[26]。相比于二元合金团簇, 由于第三种原子的出现, 三元合金团簇的计算复杂度急剧增加, 但是性能也有可能提升很多。本节研究了 Fe 与 Al 掺杂的小金团簇, Fe 原子可以为团簇提供磁矩, Al 原子可以增加团簇的稳定性。

4.2.1 计算方法

本体系的计算同样采用了 DMol³ 软件包，对给定的初始构型进行了几何优化 (Geometry Optimization)，得到最低能量结构后对其电子性质、磁性等进行了计算。为了选取适合的密度泛函，我们使用 PBE/DND/VPSR 方法计算了 Au₂、Au₂⁻、AlAu、Au₇ 以及 Au₇⁻团簇的键长、振动频率、平均结合能和电离势，并与实验结果进行了对比，结果可见表 4.1。从表中可以看出，计算的结果在误差允许的范围内与实验值相符。针对内核电子，考虑到体系包含原子序数较大的 Au 原子，选用了全电子相对论 (All Electron Relativistic)，所有内核电子引入相对论效应。所有的几何优化都采用了自旋非限制 (spin unrestricted)，总能量收敛阈值为 2×10^{-5} Hartree，能量梯度阈值为 0.004 Hartree/Å，最大位移为 0.005 Å。几何优化后得到的构型进行了振动频率分析，排除了具有虚频的构型，以确保所有优化后的构型能量均为局部最小值。

表 4.1 基态 Au₂、Au₂⁻、AlAu、Au₇ 以及 Au₇⁻团簇的计算值与实验值

Table 4.1. Calculated ground-state parameters and properties of Au₂, Au₂⁻, AlAu, Au₇, and Au₇⁻ clusters.

System	Property	This work	Experimental
Au ₂	d	2.51	2.47
	ω_e	173	191
	E_b	1.15	1.15, 1.18
	IP	9.44	9.50, 9.22
Au ₂ ⁻	d	2.63	2.58
	VDE	1.98	2.01
AlAu	ω_e	313	333
	E_b	1.66	1.67
Au ₇	ω_{e1}	153	165
	ω_{e2}	172	185
	ω_{e3}	185	203
Au ₇ ⁻	VDE	3.39	3.46
	ADE	3.35	3.40

4.2.2 几何结构

为了研究 FeAlAu_n ($n = 1-6$)团簇的结构及稳定性，我们采用了上一小节中介绍的方法对 FeAlAu_n 团簇的初始构型进行了优化。Fe 原子和 Al 原子的掺杂使得金团簇的结构更加复杂，初始构型需要考虑到更多的二维三维结构。图 4.1 中给出了计算得到的最低能量结构及能量较低的一些异构体，同时也给出了对应的纯金团簇的结构。团簇的对称性以及相对能量 (团簇能量与基态能量之差) 也在各团簇结构的下方给出了。在图 4.1

中可以看出, 由在 1-6 的尺寸下, FeAlAu_n 团簇倾向于形成平面的结构, 在 FeAlAu_{n-1} 团簇上戴帽一个 Au 原子得到 FeAlAu_n 团簇是其主要的生长模式。

FeAlAu_1 团簇的最低能量结构是一个对称性为 C_s 的平面三角结构, 与 Au_3 团簇的结构相差较大。 FeAlAu_2 团簇的最低能量结构与纯金团簇的基态结构相差不但, 都是平面四边形。但是由于 Fe 与 Al 原子的掺杂, 团簇的对称性从 D_{2h} 降到了 C_{2v} 。 FeAlAu_3 最低能量结构与纯金团簇的相近, 都可以由前一个尺寸的团簇上增加一个 Au 原子获得。 FeAlAu_4 团簇的最稳定结构是一个三维的双四棱锥构型, 具有 C_{4v} 的高对称性, 而纯金团簇在这个尺寸下, 基态构型是一个平面的三角结构, 对称性为 C_{3v} 。 FeAlAu_5 的最低能量构型是对称性为 C_{2v} 的平面环状结构, 5 个金原子和 Al 原子围绕中心的 Fe 原子形成了一个环状结构, 与 C_s 对称性的基态纯金团簇不相同。 FeAlAu_6 团簇的最低能量结构是在 FeAlAu_5 的外侧戴帽了一个 Au 原子得到, 对称性为 C_s , 与纯金团簇的最低能量构型也不相同。

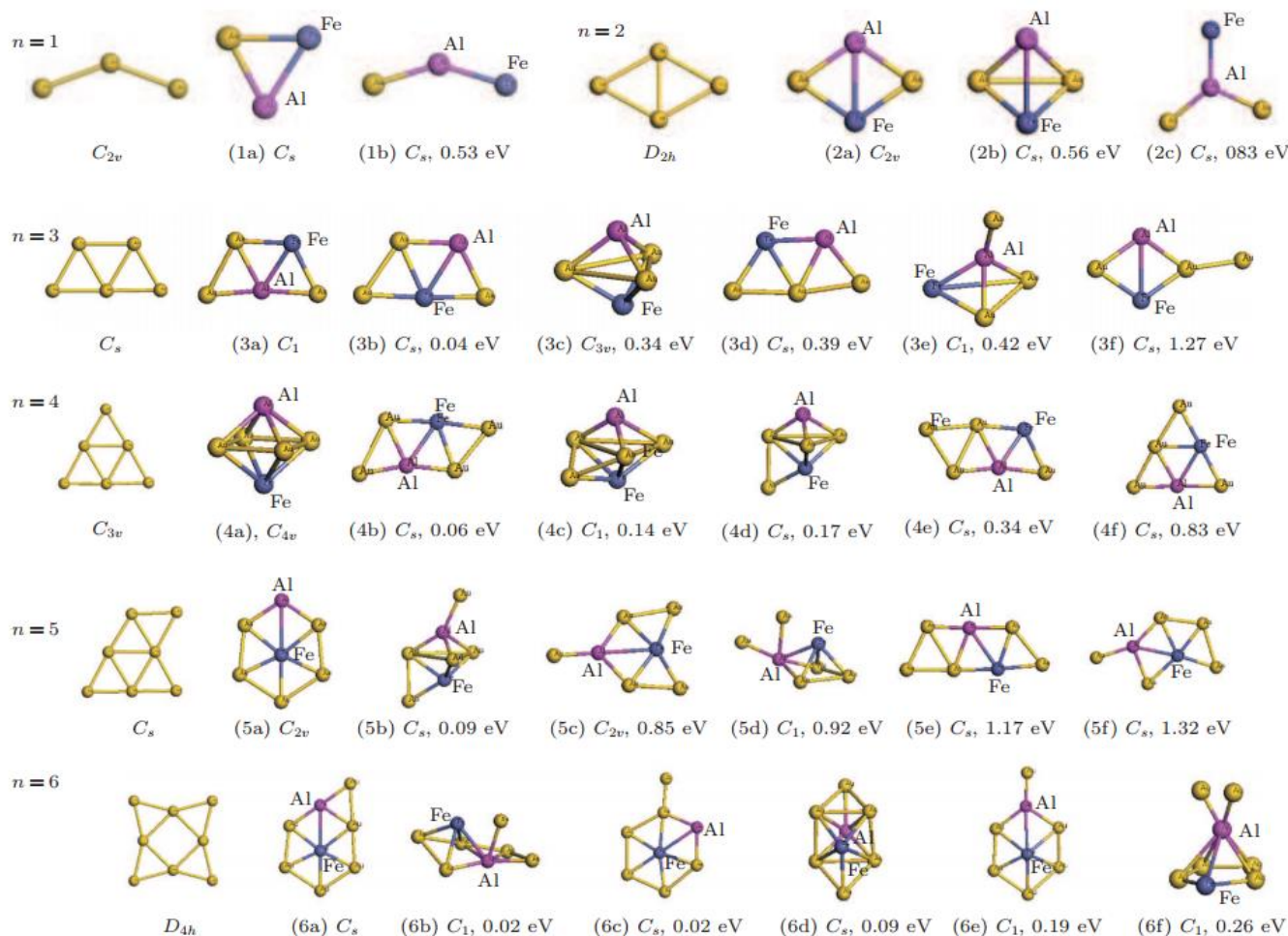


图 4.1 FeAlAu_n ($n = 1-6$) 团簇及纯金团簇的最低能量构型及其部分异构体

Fig. 4.1. FeAlAu_n ($n = 1-6$) Clusters and Low-Lying Isomers for the Lowest-Energy Structures

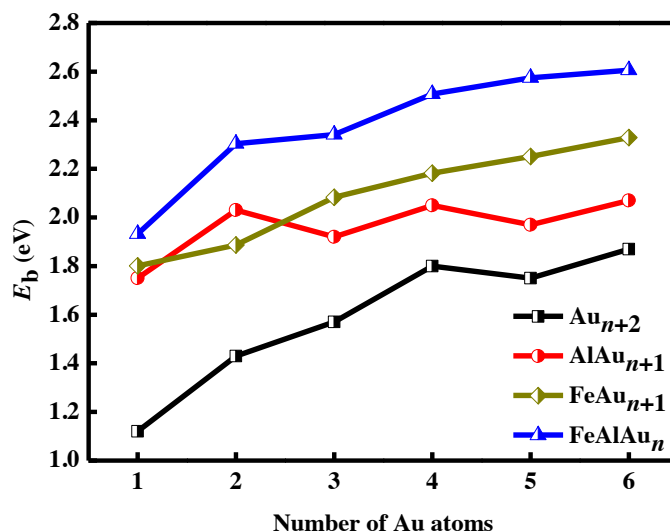


图 4.2 FeAlAu_n、AlAu_{n+1}、FeAu_{n+1} 以及 Au_{n+2} ($n = 1-6$) 团簇的平均原子结合能(E_b)

Fig. 4.2. Average Binding Energies per Atom (E_b) of the FeAlAu_n, AlAu_{n+1}, FeAu_{n+1}, and Bare Au_{n+2} Clusters ($n = 1-6$) for the Ground State Structures.

为了研究 FeAlAu_n 团簇的结构稳定性, 我们计算了团簇的平均原子结合能(E_b), 并与 AlAu_{n+1}、FeAu_{n+1} 以及 Au_{n+2} 团簇一并绘制在图 4.2 中。FeAlAu_n 团簇的平均原子结合能由下式计算得到:

$$E_b(\text{FeAlAu}_n) = \frac{nE(\text{Au}) + E(\text{Al}) + E(\text{Fe}) - E(\text{FeAlAu}_n)}{n+2}. \quad (4-1)$$

从图中我们可以看到, 掺杂团簇的结合能要高于纯金团簇, 三元团簇的结合能要高于二元团簇。也就是说, Fe 与 Al 原子的掺杂提高了金团簇的结构稳定性。

4.2.3 电子性质

团簇的能隙 E_{gap} 可以反映团簇的化学活性, 团簇的垂直电子亲和势 VEA 与垂直电离势 VIP 可以反映团簇得失电子的能力。FeAlAu_n 团簇的能隙、VIP 以及 VEA 都在表 4.2 中给出了, 同时, 为了便于比较, 图 4.3 中也绘制了 FeAlAu_n、AlAu_{n+1}、FeAu_{n+1} 以及 Au_{n+2} 团簇的能隙、VIP 以及 VEA。从图中可以看出, 纯金团簇与二元团簇中都有很明显的奇偶震荡的现象, 但是在 FeAlAu_n 团簇中没有出现。FeAlAu_n 团簇的 VIP 与 VEA 在不同尺寸上均小于二元团簇与纯金团簇。这些现象表明, 三元团簇的化学稳定性没有二元团簇与纯金团簇高, 同时掺杂 Fe 原子与 Al 原子提高了团簇的反应活性。

表 4.2 FeAlAu_n 团簇的能隙、垂直电离势、垂直电子亲和势以及 Fe、Al 原子所带电荷数
Table 4.2. HOMO–LUMO Energy Gap E_{gap} (eV), Vertical Ionization Potential VIP (eV), Vertical Electron Affinity VEA (eV) and Atomic Charges (a.u.) on Fe and Al Atoms of FeAlAu_n ($n=1-6$)
Clusters for the Most Stable Structures.

Cluster	E_{gap}	VIPs	VEAs	Charge (Fe)	Charge (Al)
FeAlAu ₁	0.91	7.83	0.80	0.12	0.20
FeAlAu ₂	0.76	6.63	0.18	0.24	0.34
FeAlAu ₃	0.72	6.56	1.48	0.25	0.54
FeAlAu ₄	0.59	6.65	1.46	0.36	0.42
FeAlAu ₅	0.75	7.07	2.00	0.38	0.56
FeAlAu ₆	0.64	7.49	1.53	0.52	0.59

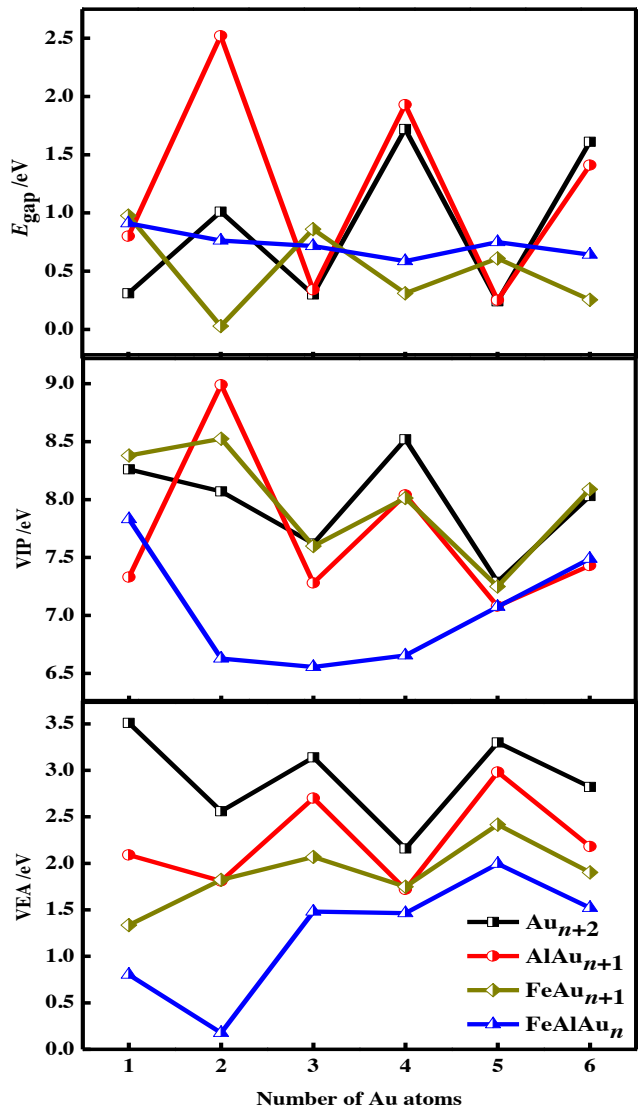


图 4.3 FeAlAu_n、AlAu_{n+1}、FeAu_{n+1} 以及 Au_{n+2} 团簇($n=1-6$)最低能量结构的能隙 E_{gap} 、垂直电离势 VIP 和垂直电子亲和势 VEA
Fig. 4.3. HOMO-LUMO Energy Gap E_{gap} (eV), Vertical Ionization Potential VIPs (eV), and Vertical Electron Affinity VEAs (eV) of the FeAlAu_n, AlAu_{n+1}, FeAu_{n+1} and Pure Au_{n+2} Clusters ($n=1-6$) for the Most Stable Structures

表 4.3 FeAlAu_n (n=1-6)团簇 Fe、Al、Au 原子的局域磁矩以及团簇总磁矩Table 4.3. Local Magnetic Moment of Fe, Al and Au Atoms, and Total Magnetic Moment of FeAlAu_n (n=1-6) Clusters for the Most Stable Structures.

Cluster	Moment (μ_B)			
	Fe	Al	Au	total
FeAlAu ₁	3.756	0.046	0.29	4
FeAlAu ₂	3.162	0.153	0.01	3
FeAlAu ₃	3.312	0.312	0.377	4
FeAlAu ₄	3.272	0.081	0.191	3
FeAlAu ₅	3.37	0.204	0.426	4
FeAlAu ₆	3.223	0.003	0.225	3

4.2.4 磁性质

杂质原子 Fe 原子是带有高磁矩的原子，为了研究掺杂团簇的磁性质，我们计算了团簇的 Mulliken 布局分析。Mulliken 布局分析可以得到团簇不同原子上所带电荷以及局域磁矩，团簇中 Fe 原子与 Al 原子的电荷量在表 4.2 中给出了。从表中可以看到，在当前 1-6 尺寸下，FeAlAu_n 团簇内部的电荷转移主要从掺杂原子 Fe 原子与 Al 原子转移到受主原子 Au 原子上。团簇中原子的局域磁矩与总磁矩则在表 4.3 中给出，并绘制在图 4.4 中。同时，图 4.4 种也绘制了二元团簇与纯金团簇的总磁矩以作比较。从图表中可以看出，带有 3d 电子的 Fe 原子在团簇的磁矩中起到决定性的作用。与纯金团簇类似，Fe、Al 原子掺杂的三元团簇有 $3\mu_B$ 与 $4\mu_B$ 的奇偶震荡现象。Fe 原子的价电子构型为 $3d^64s^2$ ，单个 Fe 原子有 4 个未配对的带有局域性的 d 电子。Au 原子的构型为 $5d^{10}6s^1$ ，带有 1 个未配对的 s 电子。在尺寸 1-6 下，n 为奇数时 Au 原子会有 1 个未配对的 s 电子使团簇的总磁矩降低为 $3\mu_B$ 。N 为偶数时，Au 原子没有未配对的 s 电子，总磁矩为 $4\mu_B$ 。这种总磁矩随团簇尺寸变化而呈现奇偶震荡的现象，使得 FeAlAu_n 可以应用在可调磁矩的材料中。

为了进一步解释 FeAlAu_n 团簇磁矩奇偶震荡的现象，图 4.5 中给出了 FeAlAu₄ 团簇的分子轨道能级图。图中实线为占据分子轨道，虚线未占据分子轨道， α 表示自旋向上， β 表示自旋向下。Fe 原子的 d_{xz} 与 d_{yz} 轨道发生了简并，并且分别被一对自旋方向相反的电子占据。其余的三个 d 轨道 (d_{z^2} , d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) 则各自被一个 α 电子占据，这使得 FeAlAu₄ 团簇获得了 $3\mu_B$ 的总磁矩。此外，我们也在图 4.6 种给出了团簇的分波投影态密度(the partial densities of states, PDOS)示意图。横坐标上 0 处的虚线表示 Feimi 能级，纵坐标 0 上下分别表示 α 电子与 β 电子的态密度。从图中可以看出，全部 6 个尺寸的团簇，其 α 与 β 的态密度并不能相互抵消，这说明团簇具有较大的磁矩。同时也可以看出，Fermi 能级以下的电子态主要来自 d 轨道的贡献。

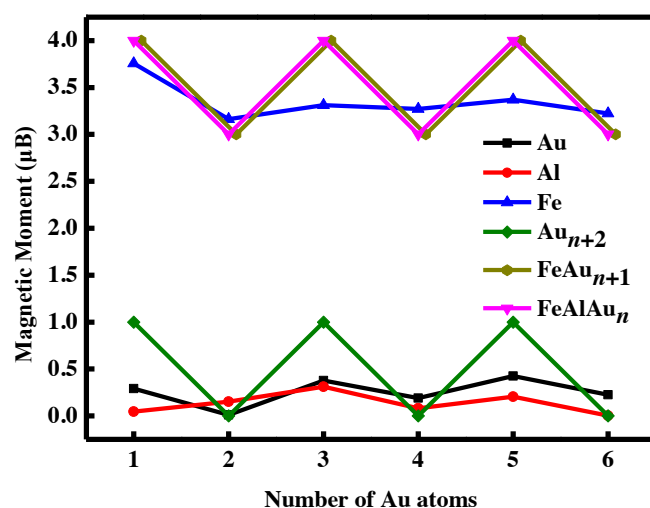


图 4.4 Fe、Al、Au 原子的局域磁矩，以及 FeAlAu_n、FeAl_{n+1}、Au_{n+2} 团簇(n=1–6)总磁矩
 Fig. 4.4. Local Magnetic Moment of Fe, Al, Au Atoms, and Total Magnetic Moment of FeAlAu_n, Total Magnetic Moment of FeAl_{n+1} Clusters and Pure Au_{n+2} (n=1–6) Clusters for the Most Stable Structures

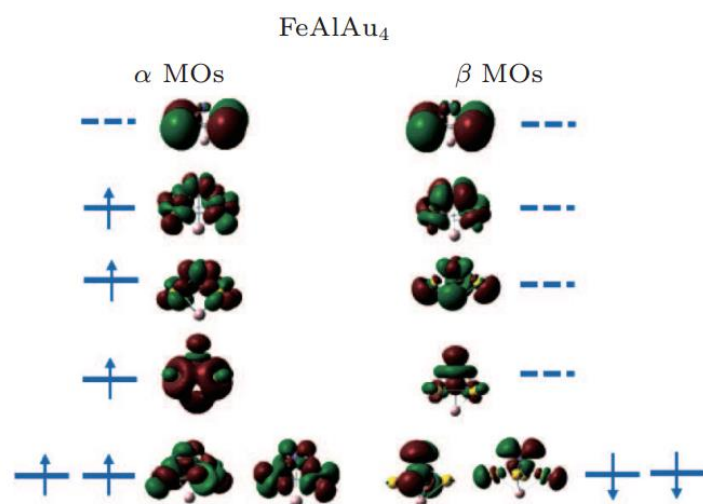


图 4.5 FeAlAu₄ 团簇最低能量结构的分子轨道能级图。

Fig. 4.5. Molecular Orbitals and Their Energy Level Correlation Diagram of the FeAlAu₄ for the Lowest-Energy Structures

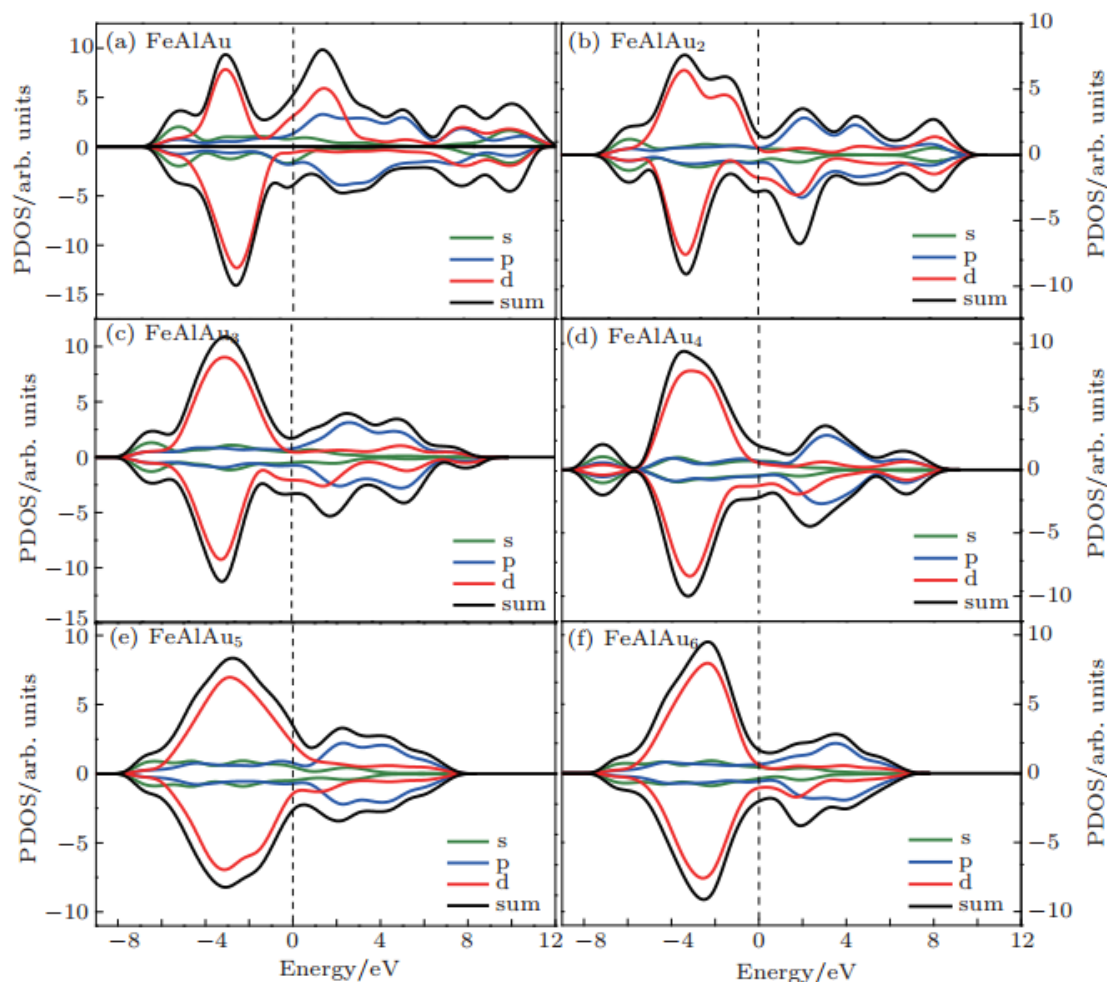


图 4.6 FeAlAu_n ($n = 1-6$) 团簇的 s、p、d 轨道态密度(PDOS)

Fig. 4.6. PDOSs of s, p, and d Orbitals for FeAlAu_n ($n = 1-6$) Clusters

4.2.5 小结

本节通过密度泛函的方法,对 Fe 原子与 Al 原子掺杂的三元金团簇 FeAlAu_n ($n = 1-6$)进行了系统性的研究。FeAlAu_n 在不大于 6 的尺寸下,基态趋向于平面结构,但是 FeAlAu₄ 团簇的最低能量结构为三维的双四棱锥型。FeAlAu_n 团簇的生长模式为在 FeAlAu_{n-1} 团簇的边缘戴帽一个 Au 原子。Fe 原子与 Al 原子的掺杂在很大程度上提高了金团簇的结构稳定性,但同时也提高了团簇的化学活性。FeAlAu_n 团簇随着团簇尺寸的增加,总磁矩呈现出了 $3\mu_B$ 与 $4\mu_B$ 的奇偶震荡现象。这些特征使得 FeAlAu_n 团簇可以作为可变磁矩材料应用在纳米材料中。

4.3 AlMnAu_n ($n=1-7$)三元合金团簇

当一个团簇经过任意旋转和平移操作,都无法与其自身镜像重合,这样的团簇被称为手性团簇^[28]。手性结构在物理、化学以及生物上都有非常重要的意义,例如显示器中的液晶分子,生物遗传物质 DNA 等,都是手性的分子结构。手性团簇的研究也非常丰

富,例如金团簇在 32、34、55 和 72 尺寸下的最稳定结构就是手性结构。本节将要介绍的 Al 原子、Mn 原子掺杂的金团簇的最稳定结构中,就发现了很多手性结构,而且由于磁性原子 Mn 原子的掺杂,团簇具有了较高的磁矩。选用金团簇作为基底是考虑到金团簇具有独特的电、光、催化特性,作为纳米材料被广泛应用。掺杂 Mn 原子是为了引入磁性,此外 Mn 掺杂的 Au 团簇的研究也非常丰富^[59-61],我们就曾在 2009 年研究了一系列可变磁矩的 3d 过渡金属团簇^[62],在 2012 年重点研究了 Mn 掺杂的金团簇^[61]。Pal 等人在 2009 年在实验和理论上对一系列 IV 主族原子掺杂的小金团簇^[63],我们在之前的工作中也研究过与之相近的带有 3p 电子 Al 原子掺杂的金团簇^[64-66],这种掺杂可以破坏金团簇的对称性^[67-70],对称性的降低有可能会使得团簇出现手性结构。本节首先研究了 AlMnAu_n 三元合金团簇的结构,找到并发现了一些列手性的结构。随后研究了团簇的电子性质和磁性质。

4.3.1 计算方法

本体系的计算同样采用了 DMol³ 软件包,对给定的初始构型进行了几何优化 (Geometry Optimization),得到最低能量结构后对其电子性质、磁性质等进行了计算。为了选取适合的密度泛函,我们使用 PBE/DND/VPSR 方法计算了 Au₂、Au₂⁻、AlAu、Au₇ 以及 Au₇⁻团簇的键长、振动频率、平均结合能和电离势,并与实验结果进行了对比,结果可见表 4.4。从表中可以看出,计算的结果在误差允许的范围内与实验值相符。针对内核电子,考虑到体系包含原子序数较大的 Au 原子,选用了全电子相对论 (All Electron Relativistic),所有内核电子引入相对论效应。所有的几何优化都采用了自旋非限制 (spin unrestricted),总能量收敛阈值为 1×10^{-5} Hartree,能量梯度阈值为 0.002 Hartree/Å,最大位移为 0.005 Å。几何优化后得到的构型进行了振动频率分析,排除了具有虚频的构型,以确保所有优化后的构型能量均为局部最小值。

表 4.4 基态 Au_2 、 Au_2^- 、 AlAu 、 Au_7 以及 Au_7^- 团簇的计算值与实验值Table 4.4. Calculated and Experimental Parameters and Properties of Au_2 , Au_2^- , AlAu , Au_7 , and Au_7^-

Clusters for the Most Stable Structures			
System	Property	This work	Experimental
Au_2	d	2.51	2.47
	ω_e	173	191
	E_b	1.15	1.15, 1.18
	IP	9.44	9.50, 9.22
Au_2^-	d	2.63	2.58
	VDE	1.98	2.01
AlAu	d	2.63	2.58
	ω_e	313	333
	E_b	1.66	1.67
Au_7	ω_{e1}	153	165
	ω_{e2}	172	185
	ω_{e3}	185	203
Au_7^-	VDE	3.39	3.46
	ADE	3.35	3.40

4.3.2 几何结构

掺杂了 Al 原子与 Mn 原子的金团簇结构种类非常多, 获取初始构型的难度要比纯金团簇高很多。本节使用了 basin-hopping 全局优化算法、CALYPSO 方法、添加、戴帽或替换原子等多种方法来得到初始构型。得到的初始构型通过上小节所述的 DFT 方法进行结构优化, 得到的大量的构型。图 4.7 给出了 AlMnAu_n 团簇在 1–7 尺寸下的最稳定构型, 其他稳定的低能量结构在附录 III 中给出。为了便于比较, 图中也给出了 Au_{n+2} 、 MnAu_{n+1} 以及 AlAu_{n+1} 团簇最稳定构型。从图中可以看到, AlMnAu_n 团簇的最低能量结构与纯金团簇的最低能量结构相差较大。小尺寸纯金团簇的最低能量结构都是二维的平面结构, 而 AlMnAu_n 团簇的最低能量结构则趋向于形成三维结构。除了只有三个原子的 AlMnAu_3 团簇, 在 $n=2-7$ 尺寸下的 AlMnAu_n 团簇最低能量结构全部是三维结构。

AlMnAu_n 团簇中的 Fe 原子与 Al 原子趋向于处在团簇的中心位置, 在尺寸大的情况下更加明显, 在表 4.5 中给出了两种原子的配位数。图 4.7 种也可以看出, Mn 掺杂的金团簇趋向于平面结构, Al 掺杂的金团簇趋向于三维结构。而当两种原子同时掺杂在金团簇中后, 团簇多是较为扁平的三维结构, 这说明在三元团簇中, Mn 原子与 Al 原子在团簇构型方面的贡献同等重要。表 4.5 中两种原子相近的配位数也印证了这一点。

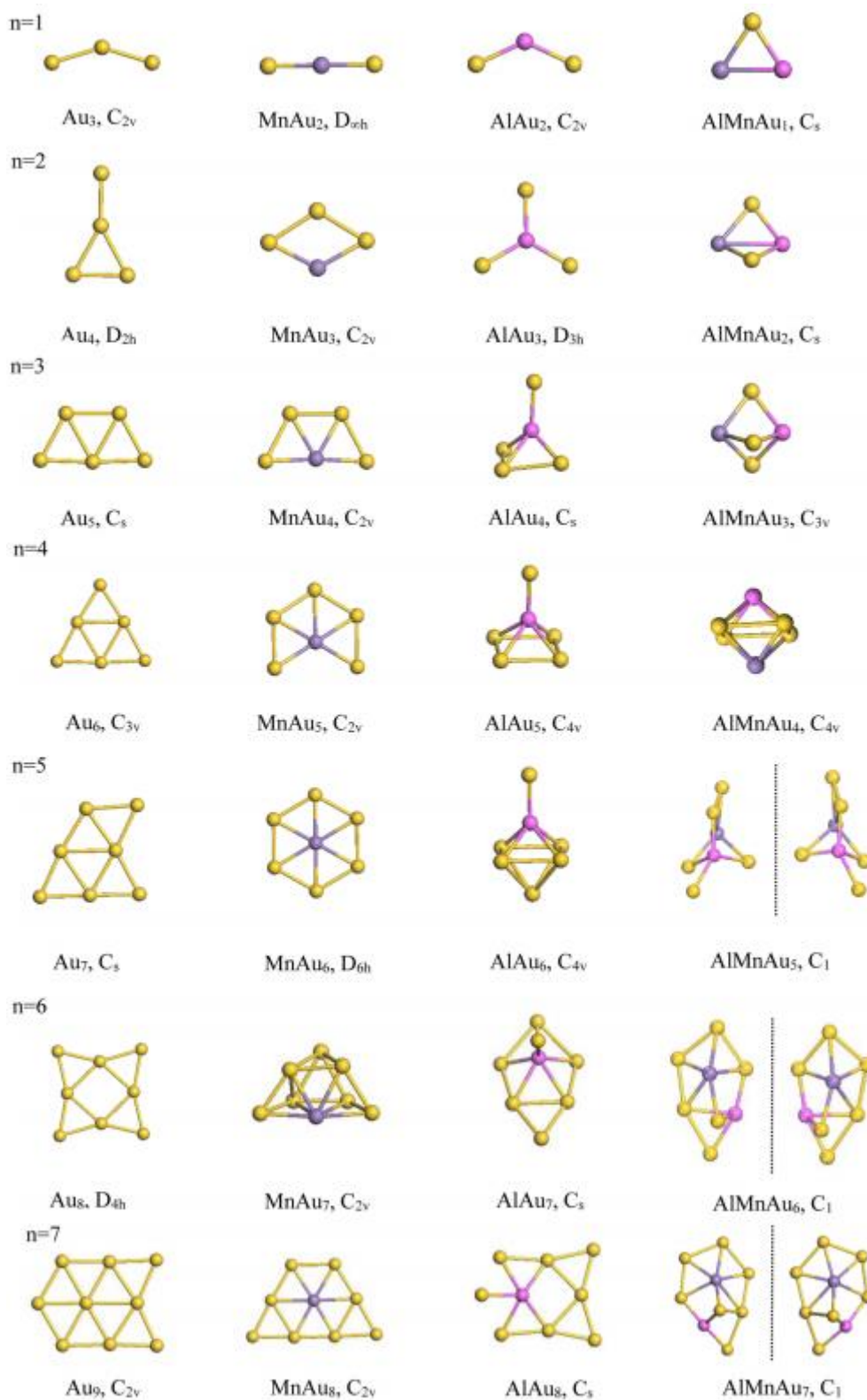


图 4.7 Au_{n+2} 、 MnAu_{n+1} 、 AlAu_{n+1} 以及 AlMnAu_n ($n=1-7$) 团簇的最低能量结构。

品红色、紫色和金色分别代表 Al、Mn 以及 Au。

Fig. 4.7. Lowest-Energy Geometries of Au_{n+2} , MnAu_{n+1} , AlAu_{n+1} , and AlMnAu_n ($n=1-7$) Clusters.

Red, Purple, and Yellow Circles Represent Aluminum, Manganese, and Gold Atoms, Respectively

AlMnAu 团簇的最低能量结构是一个对称性为 C_s 的平面三角结构,其能量要比其线性的异构体低很多。在基态 AlMnAu 团簇上戴帽一个 Au 原子可以得到 AlMnAu₂ 团簇的最低能量结构,其结构是一个对称性为 C_s 的三维结构。AlMnAu₃ 团簇的最稳定构型是一个三角双锥结构,其对称性为 C_{3v} , 能量较其异构体低很多。AlMnAu₄ 团簇的最稳定构型是一个对称性为 C_{4v} 的双四棱锥结构, 不过其能量比另一个异构体只高了 0.01eV。由于 DFT 计算方法不能非常准确地确定体系的基态, 在室温下的实验中很可能同时出现这两种结构。AlMnAu₅ 团簇的最低能量构型是一对手性的结构, 手性结构同样也出现在尺寸为 6 和 7 的最低能量结构中。特别是 AlMnAu₇ 团簇, 最低能量结构与一些其他能量较低的异构体都是手性结构。而在纯金团簇中, 在 32、34、55 和 72 等高尺寸下, 最低能量结构才出现了手性团簇。Al 原子与 Mn 原子的掺杂降低了团簇的对称性, 这使得三元团簇在小尺寸下就出现了手性结构。

表 4.5 AlMnAu_n ($n=1-7$)团簇最低能量结构的对称性、平均原子结合能 E_b (eV)、元素原子之间的最短键长 $R(\text{\AA})$ 以及 Mn 原子与 Al 原子的配位数 CN

Table 4.5. Symmetry Type, Shortest Bond Lengths $R(\text{\AA})$, Average Binding Energy per Atom E_b (eV), Coordination Number (CN) of the Mn and Al Atoms of AlMnAu_n ($n=1-7$) Clusters for the Lowest-Energy Structures.

System	Symmetry	E_b	$R_{\text{Au-Al}}$	$R_{\text{Au-Mn}}$	$R_{\text{Al-Mn}}$	CN _{Mn}	CN _{Al}
AlMnAu ₁	C_s	1.89	2.435	2.534	2.737	1	1
AlMnAu ₂	C_s	2.22	2.454	2.524	3.05	2	2
AlMnAu ₃	C_{3v}	2.44	2.46	2.53	2.932	3	3
AlMnAu ₄	C_{4v}	2.49	2.508	2.573	3.064	4	4
AlMnAu ₅ (I)	C_1	2.54	2.354	2.531	2.918	4	4
AlMnAu ₅ (II)	C_1	2.54	2.357	2.531	2.912	4	4
AlMnAu ₆ (I)	C_1	2.56	2.388	2.544	2.998	5	4
AlMnAu ₆ (II)	C_1	2.56	2.383	2.54	2.985	5	4
AlMnAu ₇ (I)	C_1	2.71	2.353	2.524	3.07	6	4
AlMnAu ₇ (II)	C_1	2.71	2.359	2.53	3.068	6	4

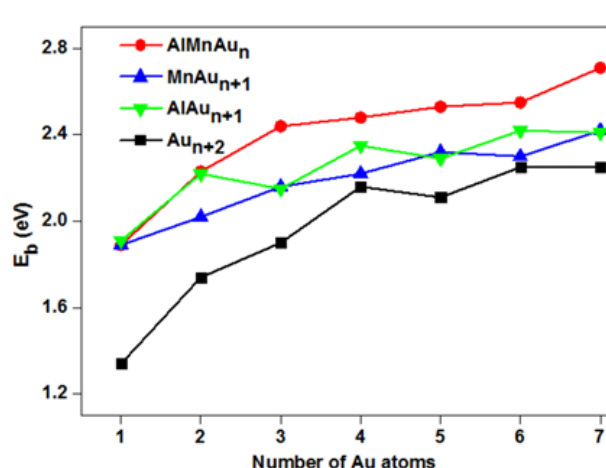


图 4.8 AlMnAu_n、MnAu_{n+1}、AlAu_{n+1} 和 Au_{n+2} ($n=1-7$)团簇最稳定结构的平均原子结合能
Fig. 4.8. Average Binding Energies per Atom (E_b) of the AlMnAu_n, MnAu_{n+1}, AlAu_{n+1}, and Pure Au_{n+2} Clusters ($n=1-7$) for the Most Stable Structures

为了研究 AlMnAu_n ($n = 1-7$) 团簇的稳定性, 我们计算了团簇的平均原子结合能(E_b)并绘制在图 4.8 中, 详细的数据也可以在表 4.5 中得到。 AlMnAu_n 团簇的平均原子结合能计算公式如下

$$E_b(\text{AlMnAu}_n) = \frac{nE(\text{Au}) + E(\text{Al}) + E(\text{Mn}) - E(\text{AlMnAu}_n)}{n+2}, \quad (4-2)$$

为了便于比较, 图 4.8 也绘制了 MnAu_{n+1} 、 AlAu_{n+1} 以及纯金团簇的结合能。从图中可以看出, 三元合金团簇的结合能要显著高于其他团簇, 纯金团簇的结合能最低, 二元团簇中 AlAu_{n+1} 团簇的结合能要高于 MnAu_{n+1} 团簇。一般来讲, 平均原子结合能越高, 团簇的结构稳定性越强, 也就是说, Mn 原子与 Al 原子的掺杂提高了团簇的结构稳定性。

为了检验团簇的热力学稳定性, 我们在 DMol³ 中对 AlMnAu_n ($n=5-7$) 团簇的最稳定结构做了 Born-Oppenheimer 分子动力学模拟 ($T = 300 \text{ K}$)。每个模拟的时间为 4ps, 时间间隔为 0.4fs, 期间团簇的结构会被记录, 整个过程得到的团簇相对势能曲线绘制在图 4.9 中。从图中可以看到, 团簇的相对势能近似保持不变, 因此可以认为这些手性的团簇在室温下稳定的。

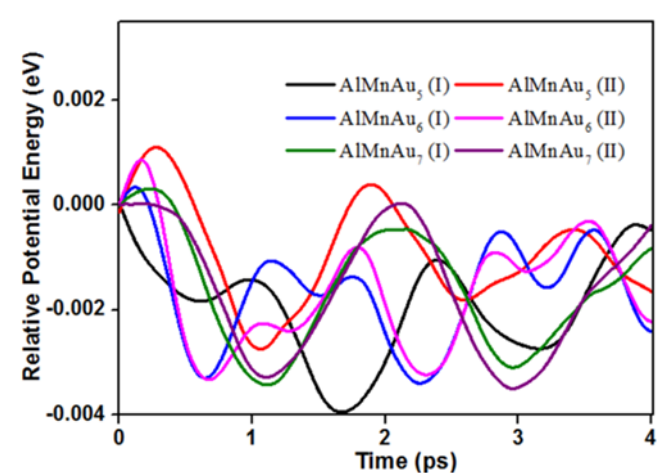


图 4.9 手性 AlMnAu_n ($n=5-7$) 团簇最低能量结构 4ps 分子动力学模拟

Fig. 4.9. Relative Potential Energy (eV) of the Chiral Clusters AlMnAu_n ($n=5-7$) for the Most Stable Structures during 4 ps of Molecular Dynamics Simulation.

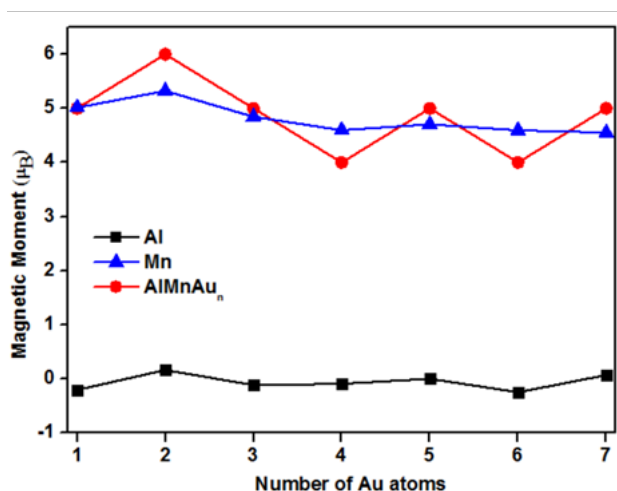
4.3.3 电子性质与磁性质

表 4.6 AlMnAu_n ($n=1-7$)团簇最低能量结构的能隙 E_{gap} (eV)Table 4.6. The HOMO-LUMO Energy Gap of AlMnAu_n ($n=1-7$) Clusters for the Most Stable Structures

Structures	
cluster	E_{gap} (eV)
AlMnAu ₁	0.82
AlMnAu ₂	0.51
AlMnAu ₃	1.64
AlMnAu ₄	0.60
AlMnAu ₅	1.37
AlMnAu ₆	0.45
AlMnAu ₇	0.86

表 4.6 给出了 AlMnAu_n ($n=1-7$)团簇最低能量结构的能隙 E_{gap} (eV)，附录 III 中也给出了其他低能量结构的能隙。可以看出，AlMnAu_n 团簇的能隙不仅与团簇的尺寸有关，相同尺寸下，也受到团簇构型的影响。同时，最低能量结构的能隙也存在奇偶震荡的现象，相邻两个尺寸的团簇中奇数尺寸的能隙要高。

图 4.10 给出了 AlMnAu_n 团簇的总磁矩与 Mn 原子和 Al 原子上的局域磁矩。AlMnAu_n 团簇的磁矩在 $4\mu_B$ 与 $6\mu_B$ 之间，远大于纯金团簇和 AlAu_{n+1} 团簇的总磁矩（在 $0\mu_B$ 与 $1\mu_B$ 之间奇偶震荡）。可以看出，Mn 原子是团簇总磁矩的主要贡献者，而 Al 原子对团簇的磁矩几乎没有贡献。这一点也可以在图 4.11b 中看出。图 4.11 给出了 AlMnAu₆ 团簇最低能量结构的总电子密度、净自旋电子密度以及分波投影态密度。从 b 中可以看到，净自旋电子密度集中在 Mn 原子附近。

图 4.10 AlMnAu_n ($n=1-7$)团簇最低能量结构的磁矩以及 Mn、Al 原子上的局域磁矩Fig. 4.10. The Local Magnetic Moment on Mn and Al Atoms and Total Magnetic Moment of the AlMnAu_n Clusters ($n=1-7$) for the Most Stable Structures

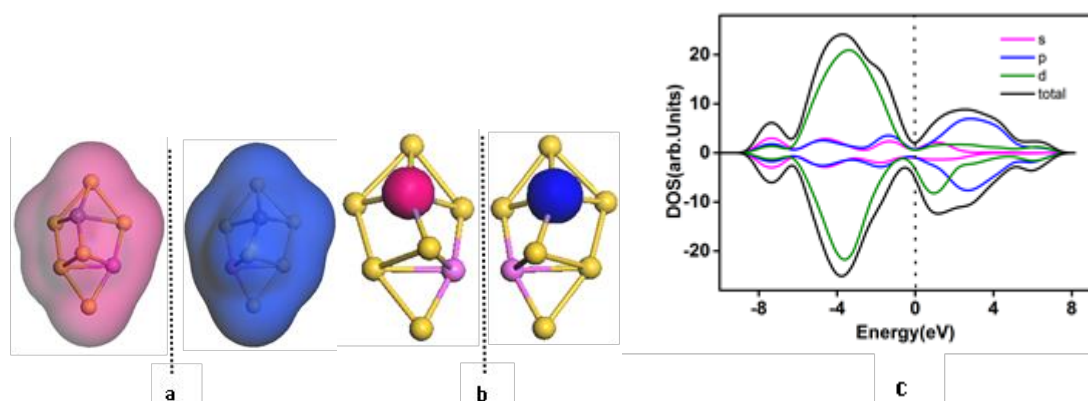


图 4.11 AlMnAu₆ 团簇最低能量结构的(a)总电子密度, (b)净自旋电子密度, (c) 分波投影态密度

Fig. 4.11. (a)The Total Electron Density, (b) Net Spin Electron Density, and (c) PDOS of AlMnAu₆

Cluster for the Most Stable Structures

附录 III 中还给出了其他能量较低的团簇异构体的自旋多重态, 可以看到, 相同尺寸下不同结构的团簇, 其自旋多重态是相同的。在过渡金属掺杂团簇中, 掺杂原子的 d 态与主体原子之间的杂化对团簇的局域磁矩起到关键作用。从图 4.11(c)中可以看到, Mn 原子的 d 轨道、Al 原子的 p 轨道以及 Au 原子的 s 轨道之间都有杂化。同时, 图中 α 电子与 β 电子的态密度不能相互抵消, 使得 AlMnAu₆ 团簇出现了磁矩。类似的情况也出现在了其他团簇中。

4.3.4 手性 AlMnAu_n 团簇的光学性质

手性引起的旋光性是振动光谱学的一项重要研究课题^[71; 72]。为了研究手性 AlMnAu_n 团簇的光学性质, 我们在 G09 中使用 PBE/LANL2DZ 对 AlMnAu₅、AlMnAu₆ 以及 AlMnAu₇ 团簇的红外振动谱 IR、拉曼散射光谱 RSA、振动拉曼旋光光谱 VROA 以及振动圆二色光谱 VCD 进行了理论计算。图中谱线使用了洛伦兹展宽, 半高宽为 4 cm⁻¹。在 IR 与 RSA 光谱中, 团簇对映体的谱线是一致的。但是在 VROA 与 VCD 谱中, 对映体的谱线是镜像对称的。手性结构为团簇带来了旋光性, 借用这种性质, 我们可以利用 VROA 与 VCD 光谱来区分团簇的对映体, 同时, 具有磁性和手性的团簇也可以应用在磁驱动滤光与捕光上。

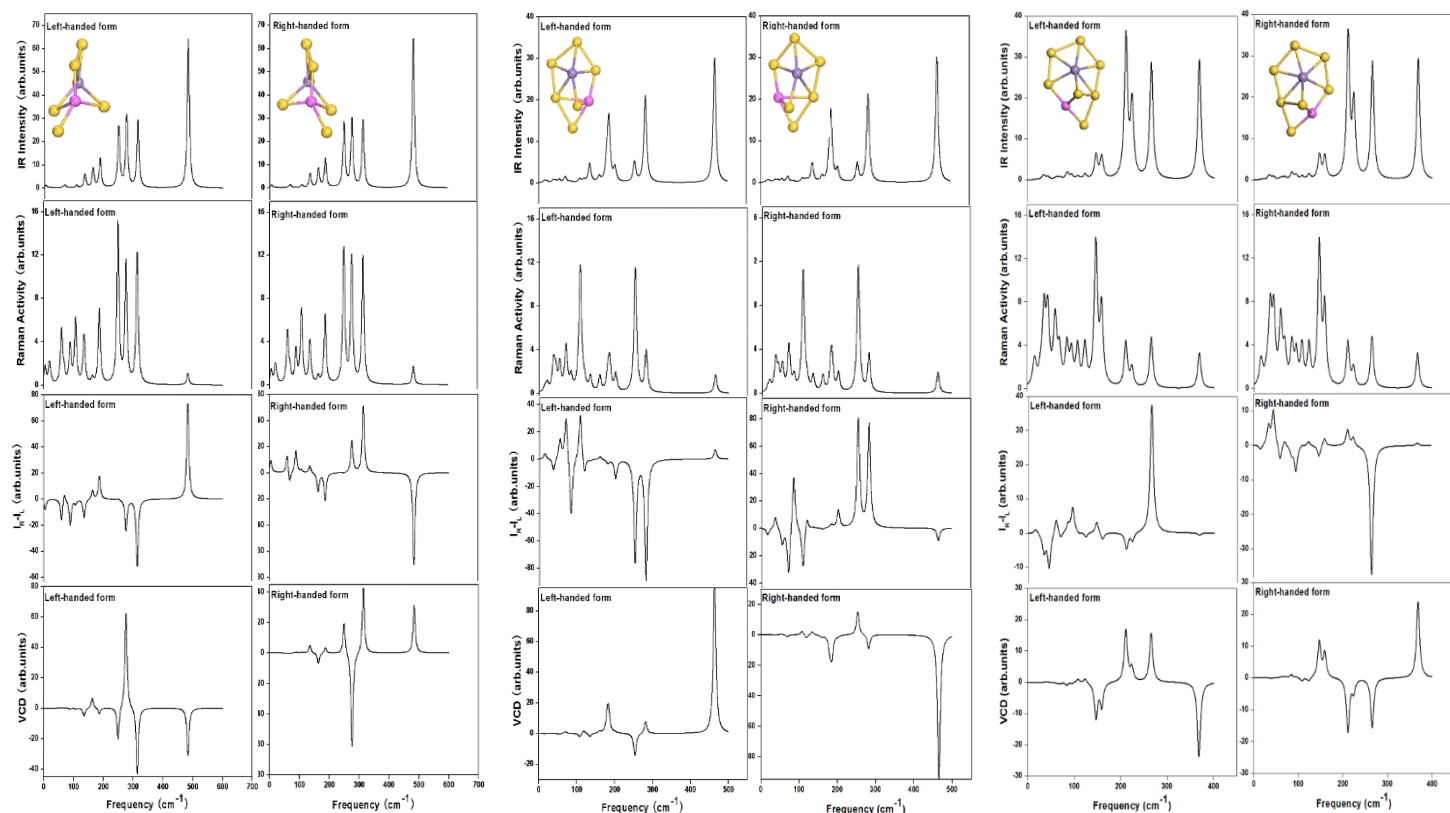


图 4.12 AlMnAu₅、AlMnAu₆ 以及 AlMnAu₇ 团簇最低能量结构的红外振动谱 IR、拉曼散射光谱 RSA、
振动拉曼旋光光谱 VROA 以及振动圆二色光谱 VCD

Fig. 4.12. Infrared (IR) vibrational spectra, Raman scattering activity (RSA) spectra, vibrational Raman optical activity (VROA) spectra, and vibrational circular dichroism (VCD) spectra for the lowest-energy structures of the chiral AlMnAu₅, AlMnAu₆, and AlMnAu₇ clusters.

4.3.5 小结

本节通过密度泛函的方法，对 3d 原子 Mn 与 3p 原子 Al 掺杂的三元小金团簇 MnAlAu_n ($n = 1-7$) 进行了系统性的研究。为了找到团簇的最稳定结构，每一个尺寸都研究了大量的构型，并考虑了团簇的自旋多重态。MnAlAu_n 团簇的结构与性质不仅与团簇的尺寸有关，也受到掺杂原子之间的竞争与协同作用的影响。Mn 掺杂的金团簇趋向于平面结构，Al 掺杂的金团簇趋向于三维结构，而三元团簇则在 Mn 原子和 Al 原子共同影响下，趋向于较为扁平的三维结构。Mn 原子的掺杂也为团簇带来了较高的磁矩。

尺寸 5 到 7 的 MnAlAu_n 团簇中存在手性结构。两种杂质原子的掺杂降低了团簇的对称性，使得手性结构更容易出现了。纯金团簇在 32、34、55 和 72 等高尺寸下才出现的手性结构，三元团簇在尺寸 5 的就出现了。手性结构的出现为团簇引入了旋光性，对映体在 VROA 与 VCD 光谱下，呈现出了镜像对称的谱线。这些奇特性质的团簇可以作为构造纳米材料的基元，为研制奇异的纳米材料开拓新的途径。

4.4 GaMnLi_n(*n*=1–12)三元合金团簇

锂元素是元素周期表中第一个金属元素，也是最轻的金属元素，有着非常高的商业价值，在锂电池、储氢材料等领域有着广泛的应用。在团簇科学中，由于电子结构简单，计算复杂度相对较低，对锂团簇与锂基团簇的研究也是非常热门的研究方向之一。在超原子团簇的研究中，锂团簇及锂基团簇是最常发现超原子团簇的体系之一。纯锂团簇中就有很多超原子团簇，特别是 Li₁₄、Li₁₀ 以及 Li₈ 团簇，还有着类似 F₂、N₂ 和 CH₄ 等分子结构的特性^[58]。我们在上一章研究了过渡金属 V 掺杂的超原子 Li 团簇。碱金属 Na、K 等掺杂的锂团簇^[73; 74]，碱土金属 Be、Mg 等掺杂的 Li 团簇^[75; 76]，硼族元素 B、Al 等掺杂的锂团簇^[77-82]以及碳族 C、Si、Ge、Sn 等原子掺杂的 Li 团簇^[83-86]等都有过系统性的研究。然而这些研究多集中在 s 电子或 p 电子元素掺杂的锂团簇，对于过渡金属掺杂的锂团簇则比较少，结构复杂的三元合金团簇则更少了。为了研究磁性的锂团簇，我们利用密度泛函理论对 Ga 原子与 Mn 原子掺杂的锂团簇进行了系统性的研究。

4.4.1 计算方法

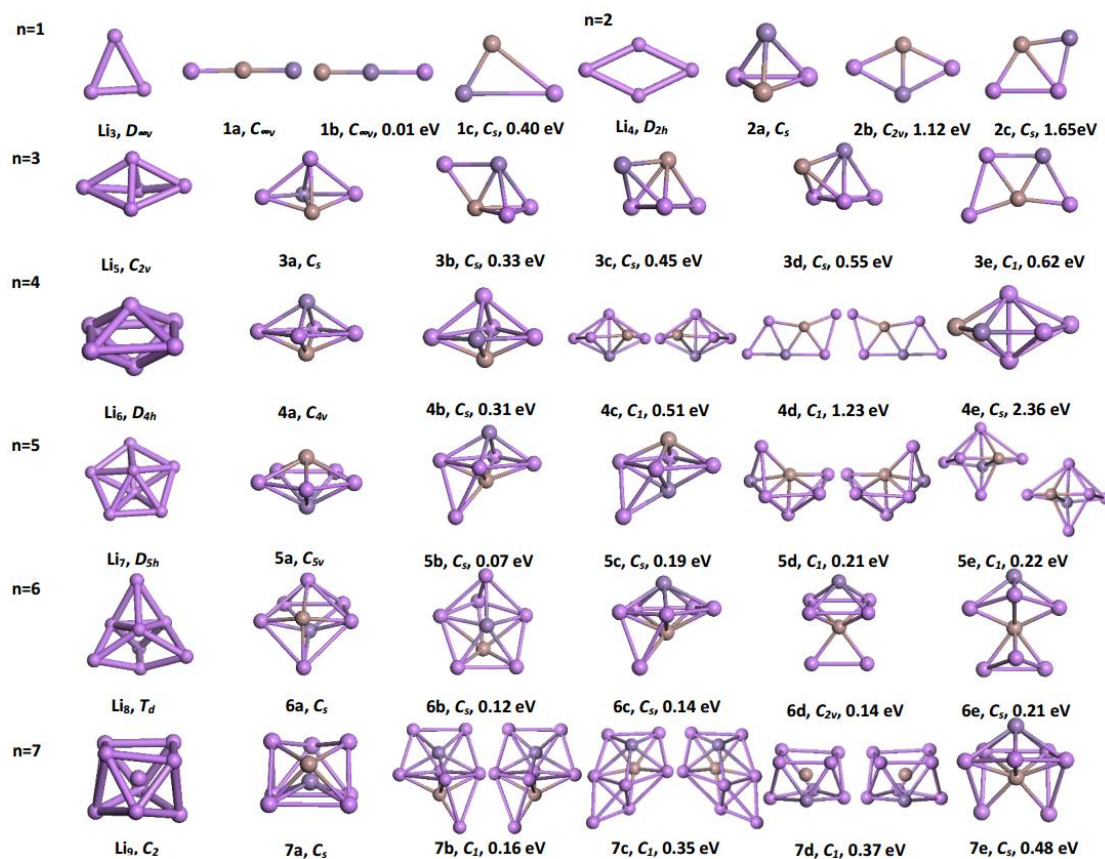
本体系的计算同样采用了 DMol³ 软件包，对 GaMnLi_n(*n*=1–12)团簇给定的初始构型进行了几何优化(Geometry Optimization)，得到最低能量结构后对其电子性质、磁性质等进行了计算。为了选取适合的密度泛函，我们用多种常用泛函计算了 Li₂、Li₂⁻以及 Li₃ 团簇的键长、振动频率、平均结合能和电离势，并与实验值进行了对比，结果可见表 4.7。从表中可以看出，使用 PW91 泛函进行计算的结果与实验符合的最好。因此，本计算选取了 PW91 泛函以及双数值极化基组(DNP+)。针对内核电子，选用全电子相对论(All Electron Relativistic)，所有内核电子引入相对论效应。所有的几何优化都采用了自旋非限制(Spin unrestricted)，计算的收敛标准设置为 fine，即总能量收敛阈值为 1×10^{-5} Hartree，能量梯度阈值为 0.002 Hartree/ Å，最大位移为 0.005 Å。几何优化后得到的构型进行了振动频率分析，排除了具有虚频的构型，以确保所有优化后的构型能量均为局部最小值。

表 4.7 利用不同密度泛函方法和实验计算 Li_2 、 Li_2^- 与 Li_3 团簇得到的键长 d (Å)、振动频率 ω_e (cm^{-1})、平均原子结合能 E_b (eV) 以及电离势 IP (eV)。

Table. 4.7 Calculated Bond Distance d (Å), Vibrational Frequency ω_e (cm^{-1}), Average Binding Energies per Atom E_b (eV), and Ionization Potential IP (eV) of the Li_2 , Li_2^- , and Li_3 Clusters for the Most Stable Structures

methods	Li_2				Li_2^-		Li_3
	d	ω_e	E_b	IP	d	ω_e	IP
BP	2.74	432	0.4	4.93	3.12	276.9	4.05
BLYP	2.7	333.6	0.47	4.99	3.14	244.7	3.88
PBE	2.7	306.2	0.46	5.03	3.1	282.8	4.06
PW91	2.7	332	0.48	5.12	3.09	275.9	4.09
expt.	2.67	351.4	0.52	5.14	3.09±0.015	232±35	4.08

4.4.2 几何结构



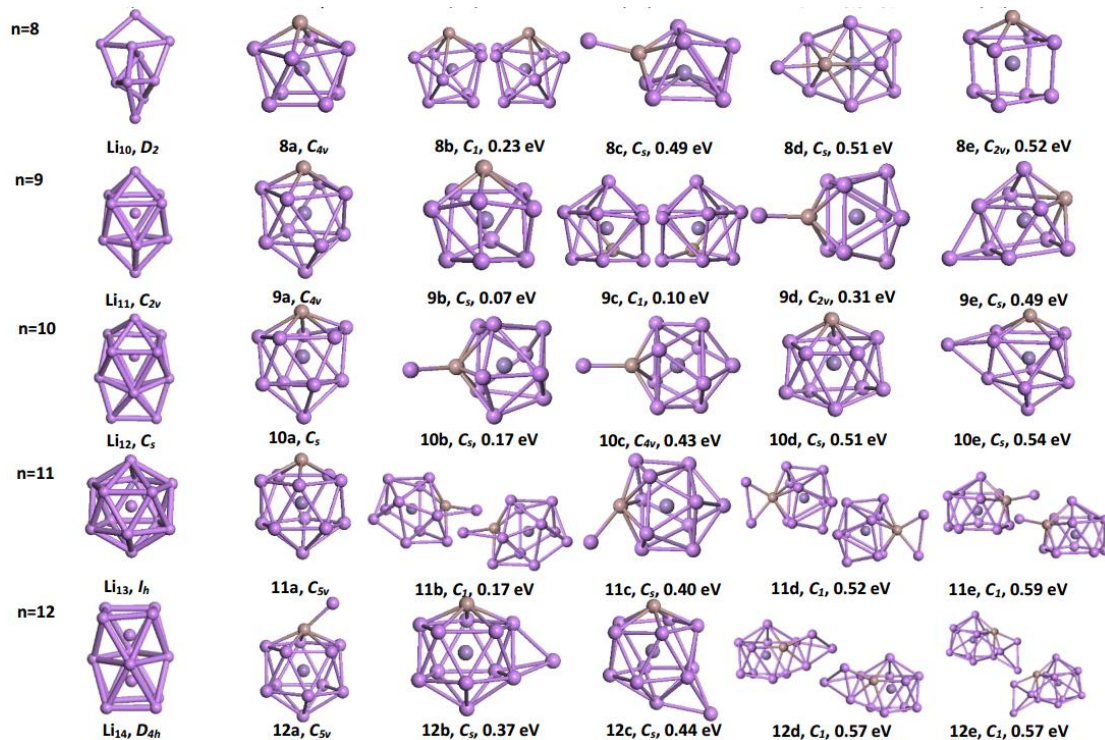


图 4.13 GaMnLi_n ($n = 1-12$) 团簇的最低能量结构、异构体以及对应的纯 Li 团簇。桃红色、灰色以及褐色分别代表 Li 原子、Mn 原子和 Ga 原子

Fig. 4.13. GaMnLi_n ($n = 1-12$) Clusters for the Lowest-Energy Structures and Low-Lying Isomers, and the Corresponding Pure Li_{n+2} Clusters for the Most Stable Structures. Peach, Gray, and Brown Circles Represent Lithium, Manganese, and Gallium Atoms, Respectively.

为了研究 GaMnLi_n ($n=1-12$) 团簇的结构性质, 我们使用上一小结所述的方法, 对团簇的结构进行了优化。图 4.13 给出了 GaMnLi_n ($n=1-12$) 团簇优化后的最低能量构型, 以及能量较低的几个异构体。他们的对称性以及相对能量标示在结构的下方, 同时给出了 Li 团簇最低能量结构以方便比较。

GaMnLi 团簇的最低能量结构 1a 是一个对称性为 $C_{\infty v}$ 的线性结构, Ga 原子位于 Li 原子与 Mn 原子之间。另一个线性结构 1b 则是 Mn 处于中间位置, 能量比 1a 只高了 0.01 eV。两者能量非常接近, 考虑到 DFT 算法的精确性, 两种结构在实验中很可能会出现。异构体 1c 是一个对称性为 C_s 的三角结构, 能量比 1a 高了 0.4 eV。

GaMnLi_2 团簇的最低能量构型 2a 是一个对称性为 C_s 的三角金字塔结构。其异构体 2b 则是一个近似菱形的平面 C_s 结构, 能量比 2a 高了 1.12 eV。另一个平面四边形异构体 2c 同样是 C_s 对称性, 能量比最低能量结构高 1.65 eV。

GaMnLi_3 团簇的最稳定结构 3a 是一个对称性为 C_s 的三角双锥结构, 可以在 Li_5 的上将两个 Li 原子替换为 Ga 原子和 Mn 原子得到。能量第二低的 3b 是一个对称性为 C_s 的三维结构, 可以通过在 2a 结构的上戴帽一个 Li 原子得到, 能量比 3a 高 0.33 eV。3c 和 3d 同样可以看作是在 2a 的基础上增加一个 Li 原子得到的三维结构, 但是增加的 Li 原子的位置不同, 对称性都是 C_s , 分别比最低能量结构高 0.45 eV 和 0.55 eV。平面结构

异构体 3e 对称性为 C_s ，比最低能量结构高 0.62eV。

三维的双四棱锥构型 4a 是 GaMnLi_4 团簇的最稳定构型，对称性为 C_{4v} ，结构与纯锂团簇 Li_6 的非常接近，两个杂质原子分别占据双四棱锥的两个顶角，中间的四个 Li 原子处于同一平面上。异构体 4b 的则是扭曲的双四棱锥结构，杂质原子不全在顶角上，四棱锥扭曲，对称性降为 C_s ，能量高了 0.31eV。异构体 4c 是一对手性结构，对称性为 C_1 ，能量比最低能量结构高 0.51eV。4d 同样是对称性为 C_1 的手性结构，但非常扁平，能量比最低能量结构高 1.23eV。另一个异构体 4e 结构与 4c 类似，但是掺杂原子的位置不一样，对称性为 C_s ，能量比最低能量结构高 2.36eV。

GaMnLi_5 团簇的最低能量构型可以通过替换 Li_7 团簇最低能量构型的两个 Li 原子得到，对称性为 C_{3v} ，杂质原子占据双五棱锥的两个顶点。5b 结构与 5c 结构类似，都可以通过在 4a 结构上戴帽一个 Li 原子得到，但两者戴帽的位置不同。5b 中添加的 Li 原子靠近 Ga 原子的一端，而 5c 中添加的 Li 原子靠近 Mn 原子的一端。5b 的对称性为 C_s ，能量较低，只比 5a 高了 0.07eV。5c 对称性同样为 C_s ，能量比最低能量结构高 0.21eV。异构体 5d 是一对称性为 C_1 的手性结构，能量比 5a 高 0.21。5e 同样是手性异构体，能量比 5a 高 0.22eV。

GaMnLi_6 团簇的最低能量构型是一个三维结构，对称性为 C_s ，可以通过在 5b 上戴帽一个 Li 原子得到。异构体 6b 则可以通过在 5a 上 Mn 原子端戴帽一个 Li 电子得到，能量比 6a 高 0.12eV，对称性为 C_s 。6c 同样是在 5a 上戴帽一个 Li 原子得到，但是戴帽的原子的位置与 6b 不同，紧邻 Ga 原子而不是 Mn，能量比最低能量结构高 0.14eV。三维结构 6d 的对称性为 C_{2v} ，可以通过在 5b 上戴帽一个 Li 原子，能量比最低能量结构高 0.14eV。另一个异构体 6e 则是对称性为 C_s 的三维构型，能量比 6a 高 0.21eV。

GaMnLi_7 团簇的最低能量构型类似于同尺寸 Li_9 团簇的最低能量构型，但是由于掺杂了 Mn 原子与 Ga 原子，结构更加狭长，是一个对称性为 C_s 的笼状结构。Mn 原子处于笼状结构的中心位置。异构体 7b 的是手性结构，能量比 7a 高 0.16eV。7c 也是手性结构，可以看作是在 6b 的结构上戴帽了一个 Li 原子得到，能量比最低能量结构高 0.35eV。7d 同样也是手性结构，与 Li_9 团簇的最低能量构型非常接近，只是两个 Li 原子被替换为了杂质原子，处于笼状结构中心位置的是 Ga 原子，能量则比 Mn 原子处于中心的最低能量结构高了 0.37eV。7e 则是一个三维对称结构，对称性为 C_s ，能量比最低能量结构高 0.48eV。

GaMnLi_8 团簇的最低能量结构对称性较高，是一个 C_{4v} 笼状结构，Mn 原子处于笼状结构的中心位置，Ga 原子处于笼的一个顶点。手性结构 8b 同样是笼状结构，能量比 8a 高 0.23eV。8c 是在 7a 上戴帽一个 Li 原子得到的异构体，对称性为 C_s ，能量比最低能量结构高 0.49eV。异构体 8d 对称性为 C_s ，能量比最低能量结构 8a 高 0.51eV。异构体 8e 的对称性为 C_{2v} ，能量比最低的 8a 高 0.52eV。

GaMnLi_9 团簇的最低能量结构是在 8a 的基础上戴帽一个 Li 原子得到的，是一个对称性为 C_{4v} 的笼状结构。9b 同样也是一个笼状结构，对称性为 C_s ，能量只比最低的 9a

高了 0.07eV。手性结构 9c 较 9b 更加扭曲, 能量比最低能量结构高 0.10eV。9d 则可以在 8c 的结构上戴帽一个 Li 原子得到, 对称性为 C_{2v} , 能量比最低能量结构高 0.31eV。9e 的对称性为 C_s , 能量比 9a 高 0.49, 也是一个笼状结构。

GaMnLi₁₀ 团簇的最低能量结构可以通过在 9a 上戴帽一个 Li 原子得到, 对称性为 C_s 。10b 结构可以在 9d 上戴帽 Li 原子得到, 能量比最低能量结构 9a 高了 0.17eV。异构体 10c 也可以在 9d 上戴帽 Li 原子得到, 但对称性相较 10b 更高, 为 C_{4v} , 能量比最低的 10a 高 0.43eV。10d 也是一个笼状结构, 对称性为 C_s , 能量比最低能量结构高了 0.51eV。异构体 10e 可以通过在 9a 的结构上戴帽一个 Li 原子得到, 对称性为 C_s , 能量比 10a 高 0.54eV。

GaMnLi₁₁ 团簇的最低能量结构可以通过在 10a 的结构上戴帽一个 Li 原子得到, 也可以通过在 Li₁₃ 最低能量结构上替换两个 Li 原子为 Mn 原子与 Ga 原子得到。是一个对称性为 C_{5v} 的二十面体结构。Mn 原子居于笼状结构的中心, 被 11 个 Li 原子和 1 个 Ga 原子围绕。异构体 11b 则是手性结构, 能量比 11a 高了 0.17eV。异构体 11c 的对称性为 C_s , 能量比最低能量结构高 0.40eV。异构体 11d 与 11e 都是手性结构, 能量比最低能量结构分别高 0.52eV 和 0.59eV。

GaMnLi₁₂ 团簇的最低能量结构是在 11a 的基础上, 在 Ga 原子旁戴帽一个 Li 原子得到的, 对称性为 C_{5v} 。如果将戴帽的 Li 原子放到二十面体的侧面, 则可以得到异构体 12b, 对称性同样为 C_{5v} , 能量较最低的 12a 高了 0.37eV。异构体 12c 也可以通过在 11a 上戴帽 Li 原子得到, Li 原子靠近底端, 对称性为 C_s , 能量比 12a 高了 0.044eV。异构体 12d 与 12e 都是手性结构, 能量接近, 都比最低能量结构 12a 高 0.57eV。

综上, 可以看出, GaMnLi_n 团簇的最低能量结构趋向于形成三维的笼状结构, 其中杂质原子 Mn 多处于笼状结构的中心位置, 而 Ga 原子则更趋向于位于团簇的外侧。多数尺寸的 GaMnLi_n 团簇基态结构都与相应的纯锂团簇的基态结构较接近, 可以通过替换 Li 原子为杂质原子得到, 例如 3、4、5、8、9、11 等尺寸。大多数 GaMnLi_n 团簇基态结构可以通过在 GaMnLi_{n-1} 团簇的基态构型上戴帽一个 Li 原子优化得到, 这也是 GaMnLi_n 团簇的生长模式。

为了深入分析团簇的结构稳定性, 我们还计算了团簇的平均原子结合能 E_b , 解离能 E_f , 这些数据在表 4.8 中给出。GaMnLi_n 团簇的平均原子结合能的公式如下:

$$E_b(\text{GaMnLi}_n) = \frac{nE(\text{Li}) + E(\text{Ga}) + E(\text{Mn}) - E(\text{GaMnLi}_n)}{n+2}, \quad (4-3)$$

解离能的计算公式如下:

$$E_f(\text{GaMnLi}_n) = E(\text{GaMnLi}_{n-1}) + E(\text{Li}) - E(\text{GaMnLi}_n), \quad (4-4)$$

一般地, 团簇的结合能、解离能越大, 团簇的结构稳定性越强。图 4.14 给出了 GaMnLi_n 团簇结合能、解离能与纯锂团簇的对比, 从图中可以看到, GaMnLi_n 团簇的结合能显著高于纯锂团簇, 而在解离能方面, GaMnLi_n 团簇也普遍高于纯锂团簇, 除了尺寸 5 和尺寸 10。也就是说, 掺杂了带有 p 电子的 Ga 原子与 d 电子的 Mn 原子后, 团簇的稳定性

增强了。

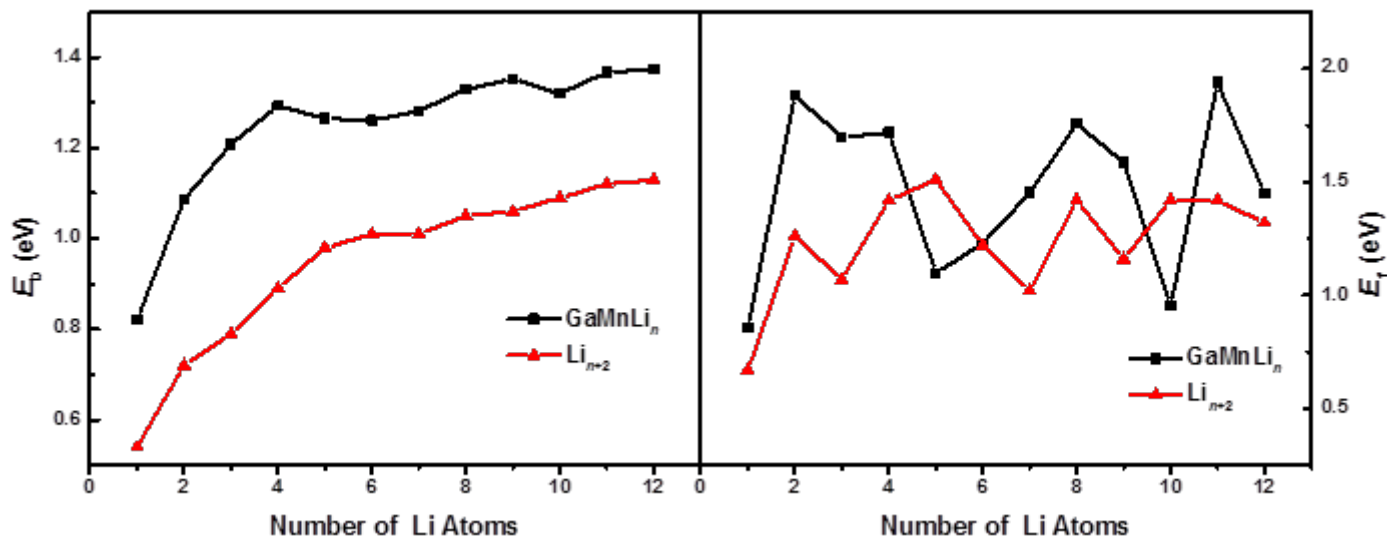


图 4.14 基态 GaMnLi_n ($n=1-12$) 与纯 Li 团簇的相对原子结合能(E_b)以及电离能(E_f)。

Fig. 4.14. The Average Binding Energies per Atom (E_b) and Fragmentation Energies (E_f) of the GaMnLi_n and Pure Li_{n+2} Clusters ($n=1-12$) for the Most Stable Structures.

表 4.8 基态 GaMnLi_n ($n=1-12$) 以及对应的纯 Li 团簇的几何结构对称性、自选多重态(SM)、平均原子结合能(E_b)以及解离能(E_f), 以及纯 Li 团簇的结合能(E_b)实验值^[87]

Table 4.8 Geometrical Structures with the Symmetry Type, the Spin Multiplicity (SM), the Binding Energy (E_b) per Atom, and the Fragmentation Energy (E_f) of GaMnLi_n Clusters and the Corresponding Pure Li_{n+2} Clusters ($n=1-12$) for the Most Stable Structures. For Sake of Comparison the Experimental Values^[87] of E_b of the Pure Li_{n+2} Blusters ($n=1-6$) Are Given.

Pure Li_n					GaMnLi_n				
System	Symmetry	E_b (eV)	E_b ^[87] (expt.)	E_f (eV)	System	Symmetry	SM	E_b (eV)	E_f (eV)
Li_3	$D_{\infty h}$	0.54	0.50	0.67	GaMnLi	$C_{\infty v}$	4	0.82	0.86
Li_4	C_{2v}	0.72	0.63	1.26	GaMnLi_2	C_s	5	1.09	1.88
Li_5	D_{2h}	0.79	0.78	1.07	GaMnLi_3	C_s	6	1.21	1.70
Li_6	C_{2v}	0.89	0.88	1.42	GaMnLi_4	C_{4v}	5	1.29	1.72
Li_7	D_{4h}	0.98	0.91	1.51	GaMnLi_5	C_{5v}	4	1.27	1.10
Li_8	D_{5h}	1.01	0.95	1.22	GaMnLi_6	C_s	1	1.26	1.23
Li_9	T_d	1.01	—	1.02	GaMnLi_7	C_s	2	1.28	1.45
Li_{10}	C_2	1.05	—	1.42	GaMnLi_8	D_{4v}	1	1.33	1.76
Li_{11}	D_2	1.06	—	1.16	GaMnLi_9	C_{4v}	2	1.35	1.59
Li_{12}	C_{2v}	1.09	—	1.42	GaMnLi_{11}	D_s	3	1.32	0.95
Li_{13}	C_s	1.12	—	1.42	GaMnLi_1	C_{5v}	2	1.37	1.94
Li_{14}	I_h	1.13	—	1.32	GaMnLi_1	C_{5v}	3	1.37	1.45

4.4.3 电子性质

根据前沿分子轨道理论，可以计算团簇的最高占据分子轨道 HOMO，以及团簇的最低未占据分子轨道 LUMO，两者之差即为团簇的能隙 E_{gap} ，其在一定程度上决定了团簇的电子跃迁的能力。团簇的垂直电子亲和势 VEA 与垂直电离势 VIP 则反映团簇得失电子的能力。表 4.9 中给出了 GaMnLi_n 团簇的 E_{gap} 、VIP、VEA 以及 Ga 原子与 Mn 原子上的电荷数，同时这些数据也绘制在图 4.15 中。从图中可以看到，掺杂并没有大幅度改变团簇的 E_{gap} 、VIP 以及 VEA，但是纯锂团簇奇偶震荡的特点在三元团簇中没有继续出现。掺杂原子 Mn 原子中未填满的 d 轨道以及 Ga 原子的 p 轨道电子使得团簇的电子结构更加复杂，使得团簇的电子性质不再呈现奇偶震荡的特点。

图 4.16 给出了基态 GaMnLi_n ($n=1-12$)团簇 Ga 原子、Mn 原子和 Li 原子的电荷量，这些数据是通过 Mulliken 布局分析得到的。可以看到，杂质原子 Mn 上电荷量从-0.176 到 0.715，Ga 原子上从-0.436 到 0.030，团簇内部有着明显的电荷转移。在尺寸 1 到 6 时，Li 原子的总电荷量为正值，电荷由 Li 原子转移到杂质原子上。在 7 及以上尺寸时，电荷转移的方向发生了改变，电荷改为由杂质原子转移到 Li 原子上。同时，可以看到，随着团簇尺寸的增大，电荷转移的程度越来越高了。

表 4.9 基态 GaMnLi_n ($n = 1-12$)团簇的能隙 E_{gap} (eV)、垂直电离势 VIP(eV)、垂直电子亲和势 VEA (eV) 以及原子电荷量

Table 4.9. HOMO–LUMO Energy Gap E_{gap} (eV), Vertical Ionization Potential VIP (eV), Vertical Electron Affinity VEA (eV), and Atomic Charges (in Atomic Unit a.u.) on Ga and Mn Atoms of GaMnLi_n ($n = 1-12$) Clusters for the Most Stable Structures						
System	E_{gap} (eV)	VIP	VEA	Charge (Li_n)	Charge (Ga)	Charge (Mn)
GaMnLi	0.75	5.07	0.34	0.146	0.030	-0.176
GaMnLi ₂	0.72	5.19	0.34	0.322	-0.249	-0.073
GaMnLi ₃	0.68	6.16	0.07	0.378	-0.335	-0.042
GaMnLi ₄	0.61	4.33	0.07	0.344	-0.295	-0.048
GaMnLi ₅	0.53	4.09	0.30	0.253	-0.231	-0.023
GaMnLi ₆	0.51	4.07	0.31	0.286	-0.354	0.068
GaMnLi ₇	0.47	4.73	0.52	-0.127	-0.379	0.506
GaMnLi ₈	0.60	4.24	0.48	-0.053	-0.386	0.438
GaMnLi ₉	0.39	4.11	0.39	-0.092	-0.436	0.528
GaMnLi ₁₀	0.03	3.78	0.94	-0.147	-0.343	0.490
GaMnLi ₁₁	0.18	4.25	0.74	-0.398	-0.316	0.715
GaMnLi ₁₂	0.40	3.84	0.65	-0.610	-0.014	0.629

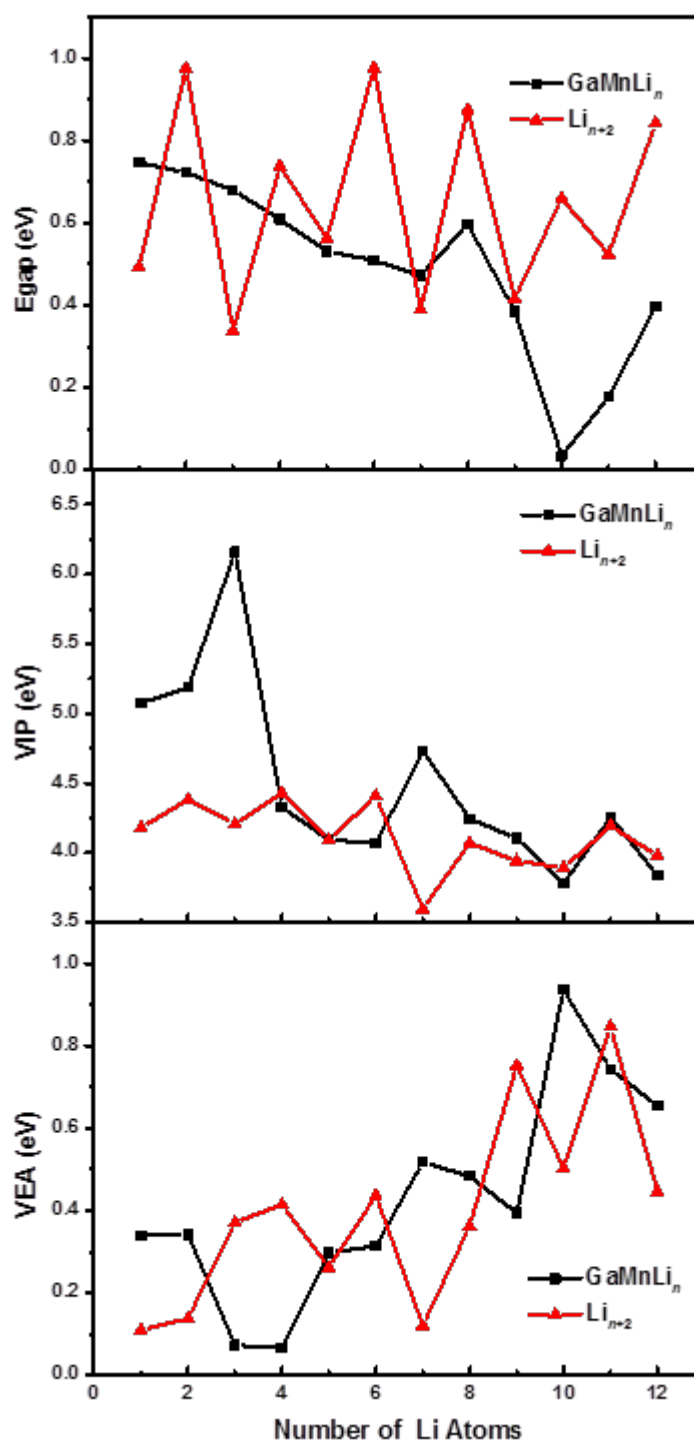


图 4.15 基态 $GaMnLi_n$ ($n=1-12$) 与纯 Li 团簇的能隙 E_{gap} (eV)、垂直电离势 VIP (eV) 以及垂直电子亲和势 VEA (eV)。

Fig. 4.15. HOMO–LUMO Energy Gap E_{gap} (eV), Vertical Ionization Potential VIP (eV), and Vertical Electron Affinity VEA (eV) with the Number of Li Atoms, of the $GaMnLi_n$ and Pure Li_{n+2} Clusters ($n = 1-12$) for the Most Stable Structures.

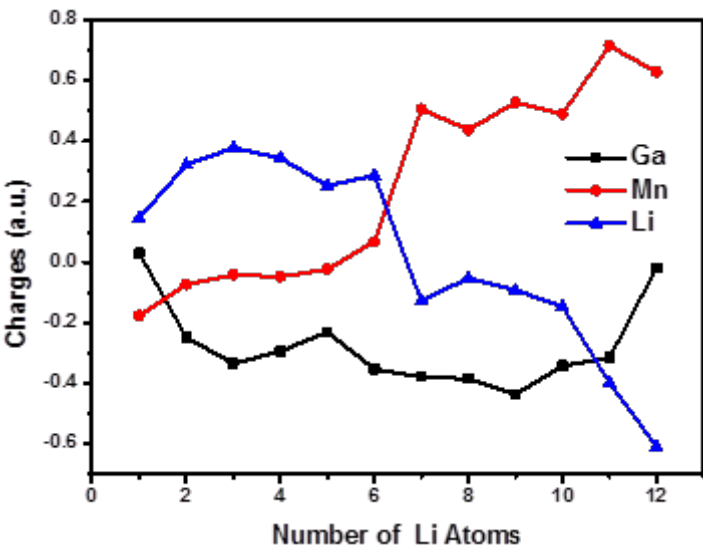


图 4.16 基态 GaMnLi_n (n=1-12)团簇 Ga 原子、Mn 原子和 Li 原子的电荷量

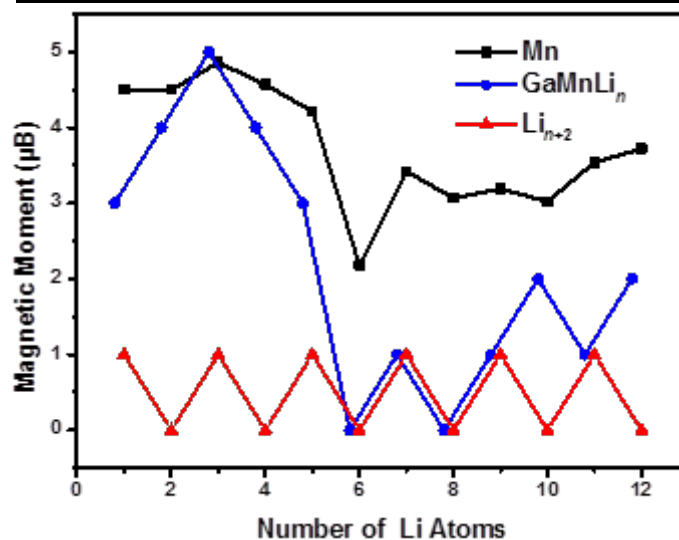
Fig. 4.16. The Atomic Charge (a.u.) on Ga, Mn and Li Atoms of the GaMnLi_n Clusters (n=1-12) for the Most Stable Structures.

4.4.4 磁性质

表 4.10 种给出了基态 GaMnLi_n (n=1-12)团簇在 Ga、Mn、Li_n 原子上的局域磁矩和团簇总磁矩，并绘制在图 4.17 中可以看出，GaMnLi_n 团簇的总磁矩在 0 到 5μ_B 不等，而相应的纯锂团簇的磁矩则是在 0 与 1μ_B 之间奇偶震荡。通过研究团簇的局域磁矩可以看出，团簇磁矩的主要贡献者为掺杂的 Mn 原子。Mn 原子本身带有 5 个 3d 轨道未配对电子，另一个掺杂原子 Ga 则有 1 个 p 轨道的未配对电子，团簇基体元素 Li 的原子有 1 个 s 轨道未配对电子。当团簇只有 Li 原子时，Li 原子的 2s 电子就会配对形成新的分子轨道，在 Li 原子个数为奇数时会有 1 个电子未配对，个数为偶数是没有未配对电子，所以纯锂团簇的磁矩呈现奇偶震荡。当价电子构型为 3d⁵4s² 的 Mn 原子与 4s²4p¹ 的 Ga 原子掺杂进锂团簇后，电子的配对情况变得更加复杂，轨道杂化，因此团簇磁矩没有了奇偶震荡的现象，并且总磁矩随团簇尺寸的不同而有着较大的变化。这一点使得 GaMnLi_n 团簇也可以作为可变磁矩材料应用在纳米材料中。

表 4.10 基态 GaMnLi_n ($n=1-12$) 团簇在 Ga、Mn、 Li_n 原子上的局域磁矩和团簇总磁矩(μ_B)Table 4.10. Local Magnetic Moment (μ_B) of the Ga, Mn and Li Atoms, and Total Magnetic Moment of GaMnLi_n ($n=1-12$) Clusters for the Most Stable Structures

System	Li_n	Ga	Mn	total
GaMnLi_1	-0.378	-1.127	4.505	3
GaMnLi_2	0.048	-0.545	4.498	4
GaMnLi_3	0.283	-0.142	4.859	5
GaMnLi_4	-0.127	-0.44	4.566	4
GaMnLi_5	-0.884	-0.332	4.216	3
GaMnLi_6	-1.655	-0.525	2.18	0
GaMnLi_7	-1.612	-0.811	3.422	1
GaMnLi_8	-2.109	-0.958	3.066	0
GaMnLi_9	-1.722	-0.469	3.192	1
GaMnLi_{10}	-0.698	-0.325	3.021	2
GaMnLi_{11}	-2.445	-0.095	3.540	1
GaMnLi_{12}	-1.698	-0.022	3.720	2

图 4.17 基态 GaMnLi_n ($n=1-12$) 团簇 Mn 原子的局域磁矩、团簇总磁矩以及对应的纯 Li 团簇的总磁矩Figure 4.17. The Local Magnetic Moment on Mn Atom, Total Magnetic Moment of the GaMnLi_n Clusters ($n=1-12$) and the Corresponding Pure Li_{n+2} Clusters for the Most Stable Structures

4.4.5 小结

本节通过密度泛函的方法,对 Ga 原子与 Mn 原子掺杂的三元金团簇 GaMnLi_n ($n = 1-12$)进行了系统性的研究。 GaMnLi_n 团簇基态结构趋向于形成三维结构笼状,可以通过在

GaMnLi_{n-1} 团簇的基态构型上戴帽一个 Li 原子优化得到,这也是 GaMnLi_n 团簇的生长模式。Mn 原子处于笼状结构的中心位置, Ga 原子则多在笼状结构的边上。掺杂也提高了团簇的结构稳定性, GaMnLi_n 团簇的结合能要比纯锂团簇高很多。但是对于化学性质的改变并不明显, GaMnLi_n 团簇的能隙、垂直电离势与垂直电子亲和势与纯锂团簇并没有很大的差距。Mn 原子的掺杂也使得团簇具有了较高的磁矩, GaMnLi_n 团簇的磁矩在不同尺寸下变化很大, 从 0 到 $5\mu_B$ 不等, 可以作为可变磁矩材料应用。

第 5 章 总结

寻找结构稳定, 并且具有独特的电、光、声、磁、化学等性质的新型团簇一直是团簇科学领域的研究重点。本文主要从两个方向对发现新的团簇进行了探索。一方面为了寻找新的超原子团簇, 我们利用密度泛函理论系统地研究了过渡金属 V 掺杂的碱金属 Li 团簇, 通过计算, 我们得到了一系列的超原子团簇, 并研究了其结构稳定性和电学性质。另一方面, 我们利用密度泛函理论系统地研究了三种过渡金属掺杂的三元合金团簇, 通过计算, 我们得到了许多手性团簇以及磁性团簇, 并研究了这些团簇的结构稳定性、电学性质以及磁学性质。

$\text{VLi}_n(n=1-13)$ 团簇的基态构型受尺寸的影响很大, 生长模式则是在前一个尺寸的基态构型上戴帽一个 Li 原子。对于 $n \geq 8$ 的尺寸, 团簇形成了笼状结构, 杂质 V 原子位于笼的中心位置。通过对团簇平均原子结合能、解离能的研究发现, V 原子的掺杂可以很大程度上提高 Li 团簇的结构稳定性。对团簇能隙研究发现, 掺杂团簇的电子稳定性也有所提升。尺寸在 8-13 的 VLi_n 团簇的最低能量结构都具有磁性超原子团簇的性质, 特别是 VLi_8 团簇的磁矩高达 $5\mu_B$ 。考虑到同时具有结构稳定、磁矩可变以及团簇的富锂环境, VLi_n 团簇在自旋可控的储能电子设备中有着巨大的应用潜力。

$\text{FeAlAu}_n(n=1-6)$ 在不大于 6 的尺寸下, 基态趋向于平面结构, 但是 FeAlAu_4 团簇的最低能量结构为三维的双四棱锥型。 FeAlAu_n 团簇的生长模式为在 FeAlAu_{n-1} 团簇的边缘戴帽一个 Au 原子。Fe 原子与 Al 原子的掺杂在很大程度上提高了金团簇的结构稳定性, 但同时也提高了团簇的化学活性。 FeAlAu_n 团簇随着团簇尺寸的增加, 总磁矩呈现出了 $3\mu_B$ 与 $4\mu_B$ 的奇偶震荡现象。这些特征使得 FeAlAu_n 团簇可以作为可变磁矩材料应用在纳米材料中。

$\text{MnAlAu}_n(n=1-7)$ 团簇的结构与性质不仅与团簇的尺寸有关, 也受到掺杂原子之间的竞争与协同作用的影响。Mn 掺杂的金团簇趋向于平面结构, Al 掺杂的金团簇趋向于三维结构, 而三元团簇则在 Mn 原子和 Al 原子共同影响下, 趋向于较为扁平的三维结构。Mn 原子的掺杂也为团簇带来了较高的磁矩。尺寸 5 到 7 的 MnAlAu_n 团簇中存在手性结构。两种杂质原子的掺杂降低了团簇的对称性, 使得手性结构更容易出现了。纯金团簇在 32、34、55 和 72 等高尺寸下才出现的手性结构, 三元团簇在尺寸 5 的就出现了。手性结构的出现为团簇引入了旋光性, 对映体在 VROA 与 VCD 光谱下, 呈现出了镜像

对称的谱线。

$\text{GaMnLi}_n (n = 1-12)$ 团簇基态结构趋向于形成三维结构笼状，可以通过在 GaMnLi_{n-1} 团簇的基态构型上戴帽一个 Li 原子优化得到，这也是 GaMnLi_n 团簇的生长模式。Mn 原子处于笼状结构的中心位置，Ga 原子则多在笼状结构的边上。掺杂也提高了团簇的结构稳定性， GaMnLi_n 团簇的结合能要比纯锂团簇高很多。但是对于化学性质的改变并不明显， GaMnLi_n 团簇的能隙、垂直电离势与垂直电子亲和势与纯锂团簇并没有很大的差距。Mn 原子的掺杂也使得团簇具有了较高的磁矩， GaMnLi_n 团簇的磁矩在不同尺寸下变化很大，从 0 到 $5\mu_B$ 不等，可以作为可变磁矩材料应用。

手性现象和磁性超原子团簇，都是团簇研究中非常有趣的发现，多种特性同时出现在同一种团簇结构中会对团簇的性质产生非常深刻的影响，很大程度上提高了团簇的应用价值。我们希望这些研究能为团簇科学、材料科学的发展做出应有的贡献。

参考文献

- [1]Morse M D. Clusters of transition-metal atoms[J]. Chemical Reviews, 1986, 86(6): 1049-1109.
- [2]Zacarias A G, Castro M, Tour J M, et al. Lowest energy states of small Pd clusters using density functional theory and standard ab initio methods. A route to understanding metallic nanoprobles[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1999, 103(38): 7692-7700.
- [3]Alonso J A. Electronic and atomic structure, and magnetism of transition-metal clusters[J]. Chemical Reviews, 2000, 100(2): 637-677.
- [4]Valero M C, Raybaud P, Sautet P. Interplay between molecular adsorption and metal-support interaction for small supported metal clusters: CO and C₂H₄ adsorption on Pd-4/ γ -Al₂O₃[J]. Journal of Catalysis, 2007, 247(2): 339-355.
- [5]Knickerbein M B. Magnetic ordering in manganese clusters[J]. Physical Review B, 2004, 70(1).
- [6]Cox A, Louderback J, Bloomfield L. Experimental observation of magnetism in rhodium clusters[J]. Physical review letters, 1993, 71(6): 923.
- [7]Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, et al. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide[J]. Journal of catalysis, 1989, 115(2): 301-309.
- [8]Valden M, Lai X, Goodman D W. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties[J]. science, 1998, 281(5383): 1647-1650.
- [9]Knight W-D, Clemenger K, De Heer W A, et al. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters[J]. Physical review letters, 1984, 52(24): 2141.
- [10]Kroto H W, Heath J R, O'brien S C, et al. C₆₀: buckminsterfullerene[J]. Nature, 1985, 318(6042): 162-163.
- [11]Bergeron D E, Roach P J, Castleman A W, et al. Al cluster superatoms as halogens in polyhalides and as alkaline earths in iodide salts[J]. Science, 2005, 307(5707): 231-235.
- [12]Walter M, Akola J, Lopez-Acevedo O, et al. A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2008, 105(27): 9157-9162.
- [13]De Heer W A. The physics of simple metal clusters: Experimental aspects and simple models[J]. Reviews of Modern Physics, 1993, 65(3): 611-676.
- [14]Bergeron D E, Castleman A W, Morisato T, et al. Formation of Al₁₃I⁻: Evidence for the superhalogen character of Al₁₃[J]. Science, 2004, 304(5667): 84-87.
- [15]Reveles J U, Clayborne P A, Reber A C, et al. Designer magnetic superatoms[J]. Nature Chemistry, 2009, 1(4): 310-315.
- [16]He H, Pandey R, Reveles J U, et al. Highly Efficient (Cs⁸V) Superatom-Based Spin-Polarizer[J]. Appl. Phys. Lett., 2009, 95: 192104/1-192104/3.
- [17]Castleman A W, Khanna S N. Clusters, superatoms, and building blocks of new materials[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(7): 2664-2675.
- [18]Chauhan V, Medel V M, Ulises Reveles J, et al. Shell magnetism in transition metal doped calcium superatom[J]. Chemical Physics Letters, 2012, 528: 39-43.
- [19]Medel V M, Reveles J U, Islam M F, et al. Robust magnetic moments on impurities in metallic clusters: Localized magnetic states in superatoms[J]. Journal of Physical Chemistry A,

2013, 117(20): 4297-4303.

[20]Zhang X, Wang Y, Wang H, et al. On the existence of designer magnetic superatoms[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(12): 4856-4861.

[21]Häkkinen H, Moseler M, Landman U. Bonding in Cu, Ag, and Au clusters: Relativistic effects, trends, and surprises[J]. Physical Review Letters, 2002, 89(3): 334011-334014.

[22]Xiao L, Wang L C. From planar to three-dimensional structural transition in gold clusters and the spin-orbit coupling effect[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 392(4-6): 452-455.

[23]Knickelbein M B. Magnetic ordering in manganese clusters[J]. Physical Review B, 2004, 70(1): 014424.

[24]Knickelbein M B. Magnetic ordering in clusters of the group 3 transition elements: Sc n, Y n, and La n[J]. Physical Review B, 2005, 71(18): 184442.

[25] Zhang J, Sasaki K, Sutter E, et al. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters[J]. Science, 2007, 315(5809): 220-222.

[26] Selvarani G, Selvaganesh S V, Krishnamurthy S, et al. A Methanol-Tolerant Carbon-Supported Pt-Au Alloy Cathode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells and Its Evaluation by DFT[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(17): 7461-7468.

[27]Koyasu K, Mitsui M, Nakajima A, et al. Photoelectron spectroscopy of palladium-doped gold cluster anions; Au-n,Pd- (n=1-4)[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 358(3-4): 224-230.

[28]Harris A B, Kamien R D, Lubensky T C. Molecular chirality and chiral parameters[J]. Reviews of Modern Physics, 1999, 71(5): 1745-1757.

[29] Schmid G, Bäuml M, Geerkens M, et al. Current and future applications of nanoclusters[J]. Chemical Society Reviews, 1999, 28(3): 179-185.

[30]Mitchell J C, Harris J R, Malo J, et al. Self-assembly of chiral DNA nanotubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(50): 16342-16343.

[31]Lechtken A, Schooss D, Stairs J R, et al. Au₃₄: A chiral gold cluster?[J]. Angewandte Chemie - International Edition, 2007, 46(16): 2944-2948.

[32]Garzón I L, Reyes-Nava J A, Rodríguez-Hernández J I, et al. Chirality in bare and passivated gold nanoclusters[J]. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2002, 66(7): 734031-734034.

[33]Jalbout A F, Contreras-Torres F F, Perez L A, et al. Low-symmetry structures of Au₃₂ Z (Z = +1, 0, -1) clusters[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(3): 353-357.

[34]Gu X, Bulusu S, Li X, et al. Au₃₄:- A fluxional core-shell cluster[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(23): 8228-8232.

[35]Santizo I E, Hidalgo F, Pérez L A, et al. Intrinsic chirality in bare gold nanoclusters: The Au₃₄ - case[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(45): 17533-17539.

[36]Karttunen A J, Linnolahti M, Pakkanen T A, et al. Icosahedral Au₇₂: A predicted chiral and spherically aromatic golden fullerene[J]. Chemical Communications, 2008, 8(4): 465-467.

[37]López-Lozano X, Pérez L A, Garzón I L. Enantiospecific adsorption of chiral molecules on chiral gold clusters[J]. Physical Review Letters, 2006, 97(23).

[38]Vargas A, Santarossa G, Iannuzzi M, et al. Fluxionality of gold nanoparticles investigated by Born-Oppenheimer molecular dynamics[J]. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2009, 80(19).

[39]Gautier C, Bürgi T. Chiral inversion of gold nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(22): 7077-7084.

- [40]Gautier C, Bürgi T. Chiral gold nanoparticles[J]. *ChemPhysChem*, 2009, 10(3): 483-492.
- [41]Knoppe S, Bürgi T. Chirality in thiolate-protected gold clusters[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(4): 1318-1326.
- [42]Pei Y, Lin S, Su J, et al. Structure prediction of Au₄₄(SR)₂₈: A chiral superatom cluster[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(51): 19060-19063.
- [43]Knoppe S, Lehtovaara L, Häkkinen H. Electronic structure and optical properties of the intrinsically chiral 16-electron superatom complex [Au₂₀(PP₃)₄]⁴⁺[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(23): 4214-4221.
- [44]Lopez-Acevedo O, Tsunoyama H, Tsukuda T, et al. Chirality and electronic structure of the thiolate-protected Au 38 nanocluster[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(23): 8210-8218.
- [45]Knoppe S, Wong O A, Malola S, et al. Chiral phase transfer and enantioenrichment of thiolate-protected Au 102 clusters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4129-4132.
- [46]Elgavi H, Krekeler C, Berger R, et al. Chirality in copper nanoalloy clusters[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(1): 330-335.
- [47]Durán Pachón L, Yosef I, Markus T Z, et al. Chiral imprinting of palladium with cinchona alkaloids[J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(2): 160-164.
- [48]Zhang X, Visser B, Tschurl M, et al. Communication: In search of four-atom chiral metal clusters[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2013, 139(11).
- [49]Kitagawa Y, Miyatake T, Ishii K. Magneto-chiral dichroism of artificial light-harvesting antenna[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(42): 5091-5093.
- [50]Bordács S, Kézsmárki I, Szaller D, et al. Chirality of matter shows up via spin excitations[J]. *Nature Physics*, 2012, 8(10): 734-738.
- [51]吴兴惠, 项金钟. 现代材料计算与设计教程[M]. 电子工业出版社, 2002.
- [52]Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical review*, 1965, 140(4A): A1133.
- [53]Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior[J]. *Physical review A*, 1988, 38(6): 3098.
- [54]Burke K, Perdew J P, Wang Y. *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das[M]. Plenum, 1998.
- [55]Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [56]Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1990, 92(1): 508-517.
- [57]Wang Y, Lv J, Zhu L, et al. CALYPSO: A method for crystal structure prediction[J]. *Computer Physics Communications*, 2012, 183(10): 2063-2070.
- [58]Cheng L, Yang J. Communication: New insight into electronic shells of metal clusters: Analogues of simple molecules[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2013, 138(14).
- [59]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 Au₁₂ cage [86][J]. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2004, 70(16): 1-6.
- [60]Li X, Kiran B, Wang L S. Gold as hydrogen. An experimental and theoretical study of the structures and bonding in disilicon gold clusters Si₂Au_n - and Si₂Au_n (n = 2 and 4) and comparisons to Si₂H₂ and Si₂H₄[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(19):

4366-4374.

[61]Zhang M, Zhang H, Zhao L, et al. Low-energy isomer identification, structural evolution, and magnetic properties in manganese-doped gold clusters $MnAu_n$ ($n = 1-16$)[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2012, 116(6): 1493-1502.

[62] Zhang M, He L M, Zhao L X, et al. Tuning magnetic moments by 3d transition-metal-doped Au_6 clusters[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(16): 6491-6496.

[63]Pal R, Wang L M, Huang W, et al. Structural Evolution of Doped Gold Clusters: $MAux-(M = Si, Ge, Sn; x=5-8)$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(9): 3396-3404.

[64]Zhang M, Chen S, Deng Q M, et al. Structures and electronic properties of $M@Au_6$ ($M=Al, Si, P, S, Cl, Ar$) clusters: A density functional theory investigation[J]. European Physical Journal D, 2010, 58(1): 117-123.

[65]Zhang M, Yang S B, Feng X J, et al. Structural stability and electronic properties of small gold clusters induced by 3p electron atoms[J]. European Physical Journal D, 2013, 67(1).

[66]Zhao L X, Cao T T, Feng X J, et al. A theoretical study of neutral and anionic Au_5Al clusters[J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2009, 895(1-3): 92-95.

[67]Wang L M, Bulusu S, Huang W, et al. Doping the golden cage Au_{16} - with Si, Ge, and Sn[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(49): 15136-15137.

[68]Li Y F, Mao A J, Li Y, et al. Density functional study on size-dependent structures, stabilities, electronic and magnetic properties of Au_nM ($M = Al$ and $Si, n=1-9$) clusters: Comparison with pure gold clusters[J]. Journal of Molecular Modeling, 2012, 18(7): 3061-3072.

[69]Majumder C, Kandam A K, Jena P. Structure and Bonding of Au_5M ($M = Na, Mg, Al, Si, P$, and S) Clusters[J]. Phys. Rev. B, 2006, 74.

[70]Wang C J, Kuang X Y, Wang H Q, et al. Density-functional investigation of the geometries, stabilities, electronic, and magnetic properties of gold cluster anions doped with aluminum: Au_nAl^- ($1 \leq n \leq 8$)[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2012.

[71]Jensen L, Autschbach J, Krykunov M, et al. Resonance vibrational Raman optical activity: A time-dependent density functional theory approach[J]. Journal of Chemical Physics, 2007, 127(13).

[72]Aamouche A, Devlin F J, Stephens P J. Structure, vibrational absorption and circular dichroism spectra, and absolute configuration of Tröger's base[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(10): 2346-2354.

[73]Jiang Z Y, Lee K H, Li S T, et al. Structures and charge distributions of cationic and neutral Li_nX_m ($X = Na$ and K)[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2006, 253(1-2): 104-111.

[74]Pérez J F, Florez E, Hadad C Z, et al. Stochastic search of the quantum conformational space of small lithium and bimetallic lithium-sodium clusters[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(25): 5749-5755.

[75]Baruah T, Kanhere D G, Zope R R. Topological study of charge densities of impurity doped small Li clusters[J]. Physical Review A. Atomic, Molecular, and Optical Physics, 2001, 63(6): 063202/1-063202/8.

[76]Deshpande M, Dhavale A, Zope R R, et al. Ground-State Geometries and Stability of Impurity Doped Clusters: Li_nBe and Li_nMg ($n = 1-12$)[J]. Phys. Rev.

A, 2000, 62: 063202/1-063202/7.

[77]Meden A, Mavri J, Bele M, et al. Dissolution of boron in lithium melt[J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(12): 4252-4260.

[78]Li Y, Wu D, Li Z R, et al. Structural and electronic properties of boron-doped lithium clusters: Ab initio and DFT studies[J]. Journal of Computational Chemistry, 2007, 28(10): 1677-1684.

[79]Li Y, Liu Y J, Wu D, et al. Evolution of the structures and stabilities of boron-doped lithium cluster cations: Ab initio and DFT studies[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11(27): 5703-5710.

[80]Tai T B, Nguyen M T. Thermochemical properties, electronic structure and bonding of mixed lithium boron clusters (B_nLi , $n = 1-8$) and their anions[J]. Chemical Physics, 2010, 375(1): 35-45.

[81]Tai T B, Nhat P V, Nguyen M T. Structure and stability of aluminium doped lithium clusters ($Li_nAl^{0/+}$, $n = 1-8$): A case of the phenomenological shell model[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(37): 11477-11486.

[82]Kumar V. $Al_{10}Li_8$: A magic compound cluster[J]. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 1999, 60(4): 2916-2920.

[83]Tai T B, Nguyen M T. Electronic structure and thermochemical properties of silicon-doped lithium clusters $Li_nSi^{0/+}$, $n = 1-8$: New insights on their stability[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(7): 800-809.

[84]Lievens P, Thoen P, Bouckaert S, et al. Evidence for size-dependent electron delocalization in the ionization potentials of lithium monocarbide clusters[J]. Chemical Physics Letters, 1999, 302(5-6): 571-576.

[85]Joshi K, Kanhere D G. Ab Initio Investigation of Electronic Structure, Equilibrium Geometries, and Finite-Temperature Behavior of Sn-Doped Li_n Clusters[J]. Phys. Rev. A, 2002, 65: 043203/1-043203/7.

[86]Ngan V T, De Haeck J, Le H T, et al. Experimental detection and theoretical characterization of germanium-doped lithium clusters Li_nGe ($n = 1-7$)[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(32): 9080-9091.

[87]Bréchnignac C, Busch H, Cahuzac P, et al. Dissociation pathways and binding energies of lithium clusters from evaporation experiments[J]. The Journal of Chemical Physics, 1994, 101(8): 6992-7002.

附录 I

提取结构优化输出文件的代码

```
package finder;

import java.io.File;
import java.io.FileWriter;

public class Init {
    public static void main(String[] args) throws Exception {
        File root = new File("").getCanonicalFile();
        String rootPath=root.getPath().replaceAll("\\\\", "/" )+"/";
        String output=showAllFiles(root,rootPath);
        FileWriter fw=new FileWriter("output_Finder.txt");
        fw.write(output);
        fw.close();
    }

    final static String showAllFiles(File dir,String rootPath) throws Exception {
        File[] fs = dir.listFiles();
        String output="";
        for (int i = 0; i < fs.length; i++) {
            String fileName=fs[i].getAbsolutePath();
            if (fileName.endsWith(".outmol")) {
                DataPair dataPair = Reader.readFileByLines(fileName);
                output=output+fileName.replaceAll("\\\\", "/").replaceFirst(rootPath,
                "") + "\t" + dataPair.getEnergy()
                + "\t" + dataPair.isSuccessful()+"\r\n";
            }
            if (fs[i].isDirectory()) {
                try {
                    output=output+showAllFiles(fs[i],rootPath);
                } catch (Exception e) {
                }
            }
        }
    }
}
```

```
    }  
    return output;  
}  
}  
  
package finder;  
  
public class DataPair {  
    private String wholePath = null;  
    private double hartree = 0;  
    private boolean success = false;  
  
    public DataPair(String relativePath, double energy, boolean success) {  
        if (success) {  
            wholePath = relativePath;  
            hartree = energy;  
            this.success=success;  
        } else {  
            wholePath = relativePath;  
            hartree = 0;  
        }  
    }  
    public double getEnergy(){  
        return hartree;  
    }  
    public String getPath(){  
        return wholePath;  
    }  
    public boolean isSuccessful() {  
        return success;  
    }  
}  
  
package finder;  
  
import java.io.BufferedReader;  
import java.io.File;  
import java.io.FileReader;
```



```
import java.io.IOException;

public class Reader {
    public static DataPair readFileByLines(String fileName) {
        File file = new File(fileName);
        BufferedReader reader = null;
        boolean success = false;
        double energy = 0;
        try {
            reader = new BufferedReader(new FileReader(file));
            String tempString = null;
            int line = 1;
            int energyLine = 0;
            int DMol3Version = 0;
            while ((tempString = reader.readLine()) != null) {
                if (line == 3) {
                    if (tempString
                        .contains("Materials Studio DMol^3 version
4.4")) {
                        DMol3Version = 44;
                    } else if (tempString
                        .contains("Materials Studio DMol^3 version
3.2")) {
                        DMol3Version = 32;
                    } else if (tempString
                        .contains("Materials Studio DMol^3 version
6.1")) {
                        DMol3Version = 61;
                    }
                }
                if (DMol3Version == 32) {
                    if (tempString
                        .contains("Message: DMol3 job finished
successfully")) {
                        success = true;
                    }
                }
            }
        } catch (IOException e) {
            e.printStackTrace();
        }
    }
}
```

```
        if (tempString.contains("Total Energy")) {
            energyLine = line + 1;
        }
        if (line == energyLine) {
            String pointString = "";
            int j = 0;
            boolean flag = false;
            String totalEnergyString = "";
            for (int i = 5; i < tempString.length(); i++) {
                pointString = tempString.substring(i, i + 1);
                if (pointString.equals(" ")) {
                    j = i;
                }
                if (j == i - 1 && !flag) {
                    flag = true;
                } else if (j == i - 1 && flag) {
                    while (!pointString.equals(" ")) {
                        i++;
                        pointString = tempString
                            .substring(i, i + 1);
                    }
                    totalEnergyString = tempString.substring(j + 1,
                        i);
                    break;
                }
            }
            energy = Double.parseDouble(totalEnergyString + "0");
        }

    } else if (DMol3Version == 44 || DMol3Version == 61) {
        if (tempString
            .contains("Message: DMol3 job finished
successfully")) {
            success = true;
        }
        if (tempString.contains("Ef ")) {
```

```
        energyLine = line;
    }
    if (line == energyLine) {
        String pointString = "";
        int j = 0;
        String totalEnergyString = "";
        for (int i = 3; i < tempString.length(); i++) {
            pointString = tempString.substring(i, i + 1);
            if (pointString.equals(" ")) {
                j = i;
            }
            if (j == i - 1) {
                while (!pointString.equals(" ")) {
                    i++;
                    pointString = tempString
                        .substring(i, i + 1);
                }
                totalEnergyString = tempString.substring(j + 1,
                    i - 2);
                break;
            }
        }
        energy = Double.parseDouble(totalEnergyString + "0");
    }
    }
    line++;
}

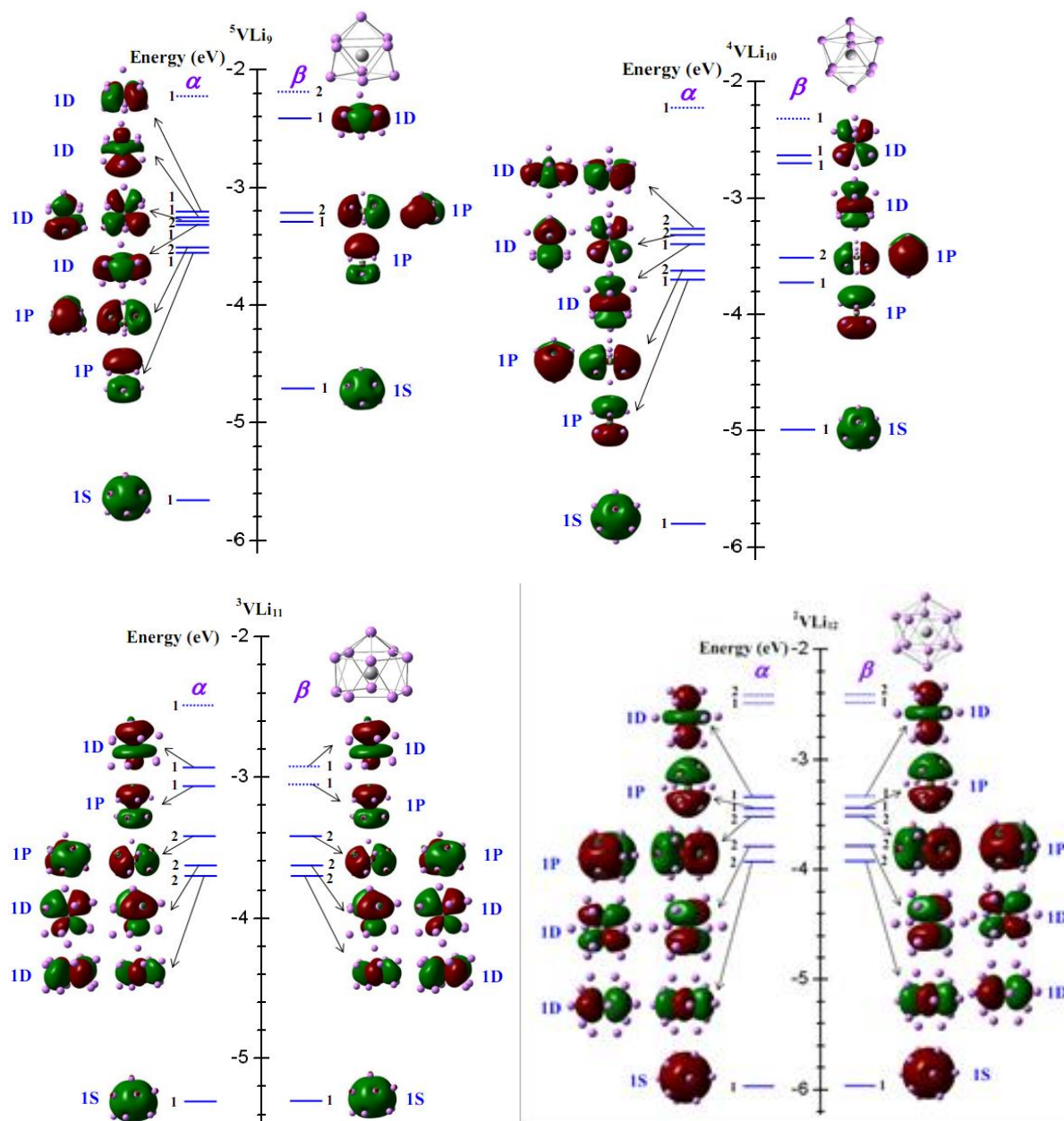
reader.close();
if (energy == 0 && success && DMol3Version == 32) {
    reader = new BufferedReader(new FileReader(file));
    tempString = null;
    line = 1;
    energyLine = 0;
    DMol3Version = 0;
}
```

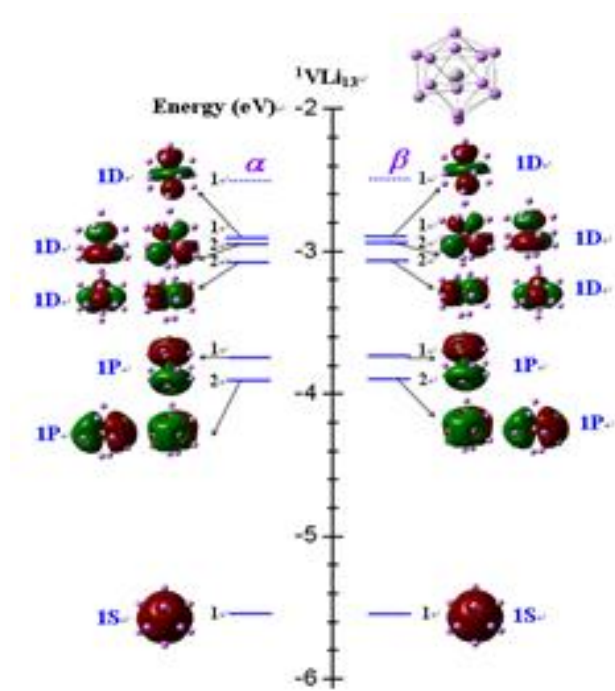
```
        while ((tempString = reader.readLine()) != null) {
            if (tempString.contains("Ef ")) {
                energyLine = line;
            }
            if (line == energyLine) {
                String pointString = "";
                int j = 0;
                String totalEnergyString = "";
                for (int i = 3; i < tempString.length(); i++) {
                    pointString = tempString.substring(i, i + 1);
                    if (pointString.equals(" ")) {
                        j = i;
                    }
                    if (j == i - 1) {
                        while (!pointString.equals(" ")) {
                            i++;
                            pointString = tempString
                                .substring(i, i + 1);
                        }
                        totalEnergyString = tempString.substring(j + 1,
                            i);
                        break;
                    }
                }
                energy = Double.parseDouble(totalEnergyString + "0");
            }
            line++;
        }
        reader.close();
    }
} catch (IOException e) {
    e.printStackTrace();
} finally {
    if (reader != null) {
        try {
            reader.close();
        }
    }
}
```

```
        } catch (IOException e1) {  
        }  
    }  
}  
DataPair dataPair = new DataPair(fileName, energy, success);  
return dataPair;  
}  
}
```

附录 II

VLi_n(*n*=9–13)团簇的最低能量结构的分子轨道能级图

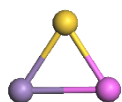




附录 III

AlMnAu_n (n=1-7)团簇最低能量结构及其能量较低的异构体

a) n=1



C_s SM=6
 $E_{\text{gap}}=0.82$ eV
 $\Delta E=0$ eV

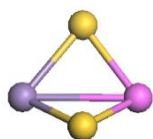


$C_{\infty v}$ SM=6
 $E_{\text{gap}}=0.43$ eV
 $\Delta E=0.93$ eV

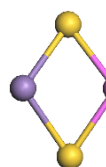


$C_{\infty v}$ SM=6
 $E_{\text{gap}}=0.41$ eV
 $\Delta E=1.19$ eV

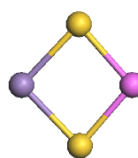
b) n=2



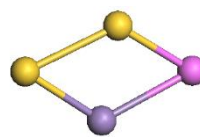
C_s SM=7
 $E_{\text{gap}}=0.51$ eV
 $\Delta E=0$ eV



C_s SM=7
 $E_{\text{gap}}=0.61$ eV
 $\Delta E=0.12$ eV



C_{2v} SM=7
 $E_{\text{gap}}=1.51$ eV
 $\Delta E=0.16$ eV

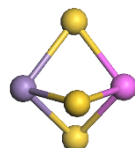


C_s SM=7
 $E_{\text{gap}}=0.52$ eV
 $\Delta E=0.66$ eV

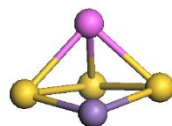


C_s SM=7
 $E_{\text{gap}}=1.03$ eV
 $\Delta E=0.73$ eV

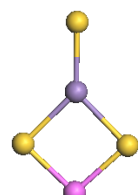
c)



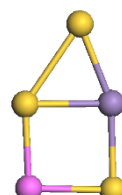
C_{3v} SM=6
 $E_{\text{gap}}=1.64$ eV
 $\Delta E=0$ eV



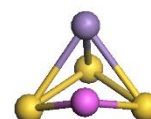
C_s SM=6
 $E_{\text{gap}}=1.35$ eV
 $\Delta E=0.57$ eV



C_{2v} SM=6
 $E_{\text{gap}}=1.65$ eV
 $\Delta E=0.59$ eV

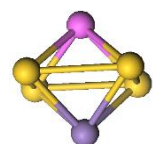


C_s SM=6
 $E_{\text{gap}}=0.96$ eV
 $\Delta E=0.70$ eV

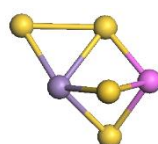


C_s SM=6
 $E_{\text{gap}}=0.84$ eV
 $\Delta E=0.79$ eV

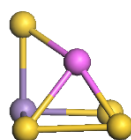
d) n=4



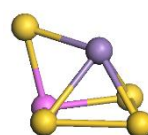
C_{4v} SM=5
 $E_{\text{gap}}=0.60$ eV
 $\Delta E=0$ eV



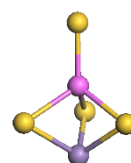
C_s SM=5
 $E_{\text{gap}}=0.55$ eV
 $\Delta E=0.01$ eV



C_s SM=5
 $E_{\text{gap}}=0.60$ eV
 $\Delta E=0.15$ eV

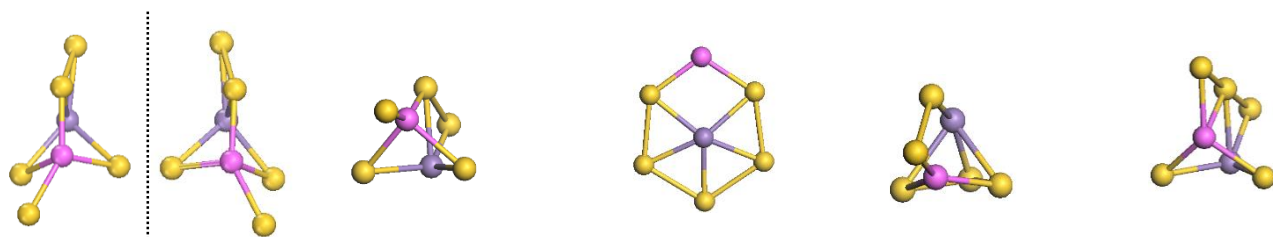


C_1 SM=5
 $E_{\text{gap}}=0.52$ eV
 $\Delta E=0.17$ eV

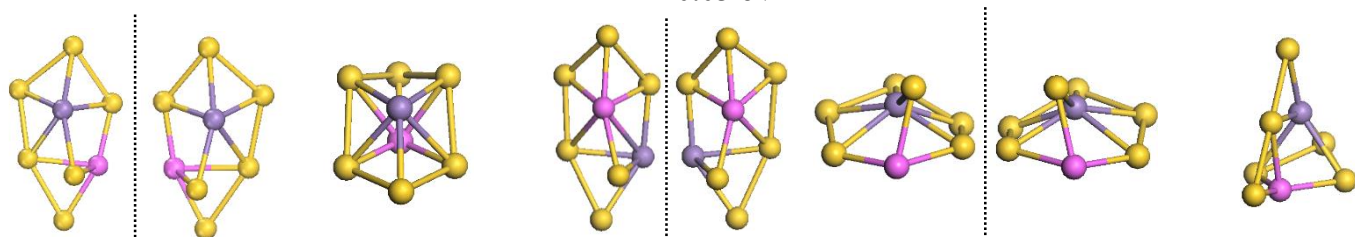


C_{3v} SM=5
 $E_{\text{gap}}=0.60$ eV
 $\Delta E=0.22$ eV

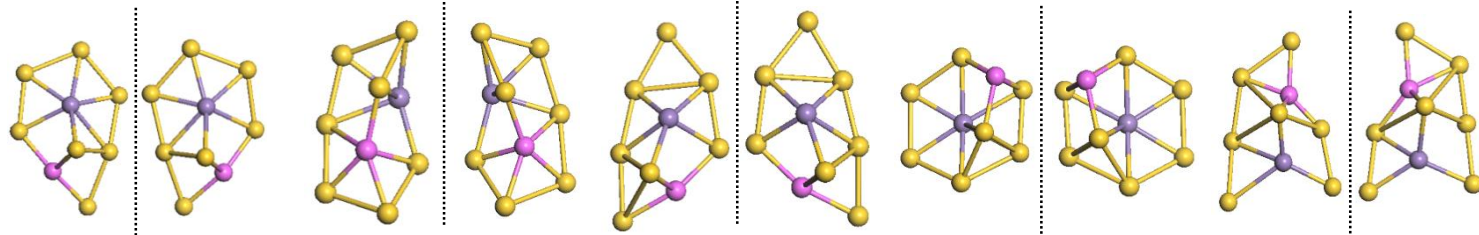
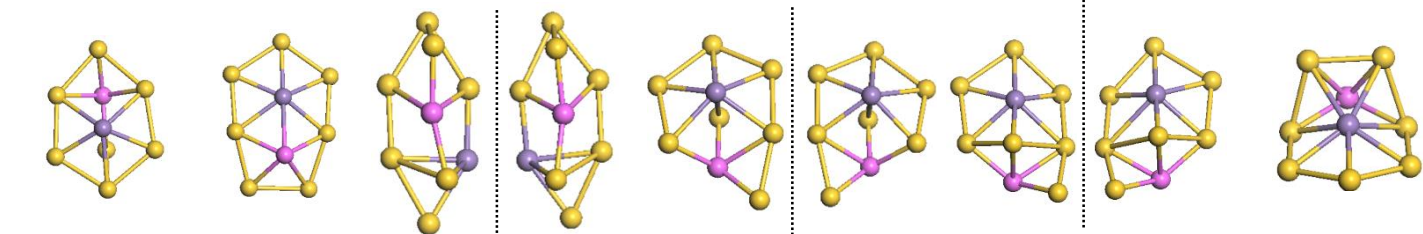
e)

 C_1 SM=6 $E_{\text{gap}}=1.37 \text{ eV}$ $\Delta E=0 \text{ eV}$ C_s SM=6 $E_{\text{gap}}=1.54 \text{ eV}$ $\Delta E=0.02 \text{ eV}$ C_s SM=6 $E_{\text{gap}}=1.20 \text{ eV}$ $\Delta E=0.03 \text{ eV}$ C_s SM=6 $E_{\text{gap}}=1.45 \text{ eV}$ $\Delta E=0.04 \text{ eV}$ C_1 SM=6 $E_{\text{gap}}=0.36 \text{ eV}$ $\Delta E=0.07 \text{ eV}$

f) n=6

 C_1 SM=5 $E_{\text{gap}}=0.45 \text{ eV}$ $\Delta E=0 \text{ eV}$ C_s SM=5 $E_{\text{gap}}=0.46 \text{ eV}$ $\Delta E=0.06 \text{ eV}$ C_1 SM=5 $E_{\text{gap}}=0.45 \text{ eV}$ $\Delta E=0.07 \text{ eV}$ C_1 SM=5 $E_{\text{gap}}=0.39 \text{ eV}$ $\Delta E=0.08 \text{ eV}$ C_s SM=5 $E_{\text{gap}}=0.53 \text{ eV}$ $\Delta E=0.13 \text{ eV}$

g) n=7

 C_1 SM=6 $E_{\text{gap}}=0.86 \text{ eV}$ $\Delta E=0 \text{ eV}$ C_1 SM=6 $E_{\text{gap}}=1.14 \text{ eV}$ $\Delta E=0.02 \text{ eV}$ C_1 SM=6 $E_{\text{gap}}=0.86 \text{ eV}$ $\Delta E=0.07 \text{ eV}$ C_1 SM=6 $E_{\text{gap}}=0.81 \text{ eV}$ $\Delta E=0.16 \text{ eV}$ C_1 SM=6 $E_{\text{gap}}=1.28 \text{ eV}$ $\Delta E=0.18 \text{ eV}$  C_s SM=6 $E_{\text{gap}}=0.70 \text{ eV}$ $\Delta E=0.19 \text{ eV}$ C_s SM=6 $E_{\text{gap}}=0.92 \text{ eV}$ $\Delta E=0.20 \text{ eV}$ C_1 SM=6 $E_{\text{gap}}=0.87 \text{ eV}$ $\Delta E=0.23 \text{ eV}$ C_1 SM=6 $E_{\text{gap}}=0.69 \text{ eV}$ $\Delta E=0.25 \text{ eV}$ C_1 SM=6 $E_{\text{gap}}=0.79 \text{ eV}$ $\Delta E=0.27 \text{ eV}$ C_s SM=6 $E_{\text{gap}}=1.05 \text{ eV}$ $\Delta E=0.31 \text{ eV}$

致谢

在华东理工大学七年的求学时光，承载着执着与希望，这段时光的匆匆结束，意味着人生新的征程。七年的学习生活，老师的谆谆教诲，言犹在耳；同学挚友的鼓励帮扶，记忆犹新。在攻读硕士学位即将完成之际，借言语点滴，略表心意。

首先，我要感谢我的导师张孟教授。在攻读硕士学位的三年的时间里，我非常幸运地得到了张孟导师的悉心指导。他渊博的学识、扎实的理论功底、严谨的治学态度、敏锐的洞察力和准确的判断力，将使我受益终生。不论是论文的选题，文献资料的收集，还是计算软件的学习，实验结果的分析等等，都是在张老师的悉心指导下完成的。在张孟导师的指导帮助下，我得以攻克难关，熟练掌握了量子化学的基本理论和研究方法，使得我攻读硕士学位顺利完成。我的每一个进步都凝聚着张孟导师孜孜不倦的教诲。张孟导师对我的帮助不仅限于科学研究领域，也让我对个人学习与逻辑思维也有了更深一步的认识，更将指导并激励着我将来的工作之路。在此谨向张孟导师表达我最诚挚的谢意。

同时，我要感谢课题组里罗有华教授，感谢物理系原子与分子物理研究方向的贺黎明、张先梅、葛自明、冯晓娟、赵丽霞和张红雨老师。在他们的精心指导下，我慢慢从掌握量子力学基础知识到逐渐理解了量子化学的基本理论方法。对我顺利完成科研任务，起了关键作用，非常感谢各位老师。他们的聪明、勤奋建立起了课题组的良好氛围。在他们的关心和帮助下，我收获良多。

感谢华东理工大学超算中心负责人张文里老师，对我们计算工作的全力支持，使我们能顺利运用学校曙光 4000 和 5000 计算资源。感谢学院的各位教师与同学，在学习上与生活上给予我指引与帮助，让我度过了七年美丽的时光。感谢各位评审专家，感谢你们在百忙之中抽出时间对论文进行了仔细的评阅。也恳请各位老师对文中的错误和不妥之处提出批评与指正。

最后，感谢我的父母与朋友。我取得的任何成绩都离不开他们对我的支持。他们为我的成长倾注了无数汗水，对他们的感谢无以言表。

作者攻读硕士学位期间发表的论文

- [1] Zhang M, **Zhang J F**, et al. Magnetic Superatoms in VLin ($n = 1 - 13$) Clusters: A First-Principles Prediction. The Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117: 13025 - 13036
(导师第一作者, 本人第二作者)
- [2] Zhang M, **Zhang J F**, et al. First-Principles Investigations of Chirality in Trimetallic Alloy Clusters: AlMnAun ($n = 1 - 7$). The Journal of Physical Chemistry A, 2015, 119: 3458-3470
(导师第一作者, 本人第二作者)
- [3] **Zhang J F**, Zhang M, et al. Structural, Electronic, and Magnetic Properties in FeAlAun ($n=1-6$) Clusters: A First-Principles Study. Chinese Physics B, 2015, 24: 067101
- [4] **Zhang J F**, Zhang M, et al. Low-Energy Isomer Identification, Structural Evolution, and Magnetic Properties in Trimetallic GaMnLin ($n = 1-12$) Clusters. 2016 (submitted)

作者攻读硕士学位期间参与的项目

- (1) “磁性金基超级原子团簇的设计与理论研究”, 国家自然科学基金 (11204079), 2013.1-2015.12。
- (2) “磁性超原子团簇的构造与理论研究”, 上海市自然科学基金 (12ZR1407000), 2012.7-2015.6。

作者攻读硕士学位期间获奖情况

1. 国家奖学金
2. 优秀学生