

Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇与乙醇分子相互作用的第一性原理研究*

于永江[†] 杨传路 安义鹏 王华阳

(鲁东大学物理学院, 烟台 264025)

(2010 年 2 月 4 日收到; 2010 年 3 月 12 日收到修改稿)

利用密度泛函理论研究了 Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇与乙醇分子的吸附机理. 研究表明: Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇分别能够吸附 1 到 n 个乙醇分子, 生成 $\text{Au}_n - (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{1-n}$ 配合物; Au_4 团簇吸附乙醇分子有多种构型, 通过分析吸附能和 Mulliken 电荷分布, 确定了 4 个乙醇分子的吸附顺序及相应的稳定构型; Au_n ($n = 3, 4$) 团簇在吸附最后一个乙醇分子时改变了前面 $\text{Au}-\text{O}$ 成键的作用模式, 而是选择 $\text{Au}-\text{H}$ 成键; 作为吸附主体的金团簇和被吸附的乙醇分子在吸附前后构型变化都很少, 它们之间的吸附作用为弱相互作用.

关键词: 金团簇, 乙醇分子, 密度泛函理论

PACS: 31.15.es, 21.60.Gx

1. 引言

过渡金属团簇特别是金团簇, 由于其独特的物理和化学性质, 近年来引起人们的研究兴趣. 纳米尺度的金团簇及其化合物已被广泛地应用于催化反应、材料吸附和光的吸收中, 因而理解金团簇和纳米粒子的最稳定构型和电子性质具有重要的理论意义和应用背景^[1-6]. 对于较小的 Au_n 团簇 ($n < 10$), 人们对其结构的认识已达成共识, 认为金团簇形成以三角形为基础的平面二维结构^[7]. 对于纯金团簇研究在实验和理论方面已有大量报道. 实验上对金团簇的研究主要集中在离子团簇上, 通过测定其迁移速率^[8]和光电子能谱^[9]获得有关的结构信息. 由于实验条件和测量技术的限制, 对中性金团簇的实验研究比较困难, 人们对其结构和性能的认识主要依赖理论研究.

最近关于由分子和金的纳米微粒形成的配合物的光学、电子和催化性质在实验和理论方面研究引起了人们的广泛兴趣. 分子被吸附在金表面、金团簇或者金的纳米微粒上已经被人们广泛的研究, 例如苯硫醇、硫醇盐、丙酮、二乙基的酮、乙醛、

烷烃、平面的分子噻吩等有机分子已见研究报道^[10-14], 对于无机分子, 例如 O_2 和 CO 也有相应的理论和实验研究报道^[15, 16]. 李迎春等^[17]研究了 Au_n^+ 团簇与甲醇分子的相互作用, 发现多个 CH_3OH 分子可以同时被吸附在 $\text{Au}_{3,5}^+$ 团簇上, 提供了一个金团簇和 CH_3OH 分子之间相互作用的更加清晰的图景. 乙醇作为有机溶质, 在工业、医疗和生活方面应用广泛, 目前尚未见金团簇和多个乙醇分子之间相互作用的研究报道, 本文在前期工作的基础上, 采用密度泛函方法研究小的 Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇对乙醇分子的吸附作用, 从理论上对金纳米微粒与乙醇的相互作用提供更丰富的信息.

2. 理论方法

本文中的所有结果都是利用密度泛函软件 Materials Studio 中的 DMol³ 模块^[18]进行计算得到. DMol³ 使用原子数值函数作为原子基函数. 数值基组可以正确表示体系的电荷分布, 对电子极化效应进行精确的描述. 我们选用程序内置的带有极化方程的双数值基组 (DNP), 金是重金属元素, 相对论效应明显, 计算中采用全电子相对论选项. DNP 基

* 山东省自然科学基金 (批准号: Z2008A02) 资助的课题.

[†] E-mail: ldyuyongjiang@yahoo.com.cn

组的大小与 Gauss 函数杂化的 B3LYP/6-31G * * 相仿,但要比之更加精确. 这种高精度的数值基组可以减少基组重叠效应,对体系进行准确的描述. DFT 交换相关势函数采用广义梯度修正 (GGA) 的 (perdew-burke-emzerhof, PBE) 函数^[19],从而避免了局域密度近似 (LDA) 对原子间键长的低估和对能量的不正确估算.

我们在几何优化中选用的收敛标准是: 能量 1.0×10^{-6} Hartree (Ha) ($1 \text{ Ha} = 27.2114 \text{ eV}$), 力常数 $4.5 \times 10^{-4} \text{ Ha/\AA}$ 和步长 $0.002 \text{ \AA}$. 自洽场的收敛标准是电子密度均方根的变化量小于 $1 \times 10^{-5}/\text{\AA}^3$. 为了确保得到的能量构型都是势能面上的极小值,

而不是过渡态或是亚稳态,我们对所有最低能量构型都作了频率分析,所有计算结果没有虚频,确认为稳定结构.

3. 结果与讨论

密度泛函及相应收敛标准已经在文献[17]中进行了讨论. 在研究金团簇和乙醇分子的相互作用之前,我们首先研究了金团簇 Au_n ($n = 2, 3, 4$) 的几何结构.

3.1. Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇的平衡几何结构

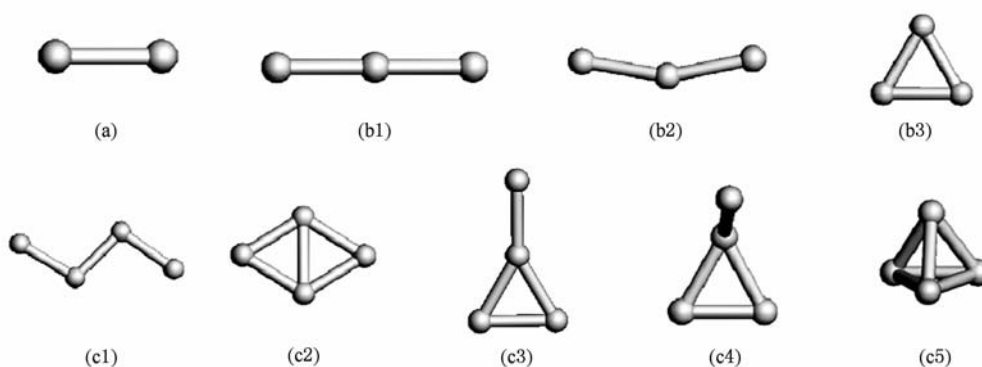


图1 Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇的结构构型 (a) $n = 2$, (b1) — (b3) $n = 3$, (c1) — (c5) $n = 4$

图1中分别给出了 Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇的所有可能的空间几何构型. 根据前面所述的方法,分别优化了各个几何构型,计算得到了其点群对称性结构、能量和平均键长等参数性质,并根据总能量大小分别判断了 Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇的最稳定几何结构. 团簇的结构和性质参数如表1中所示. 显然 Au_2 团簇只有1种几何结构构型,其点群对称性为 $D_{\infty h}$ (a), 能量值为 -36795.8988 Ha , HOMO-LUMO 能隙 (Gap) 为 1.763 eV , 键长为 $2.489 \text{ \AA}$, 振动频率为 184.8 cm^{-1} , 与实验键长 $2.47 \text{ \AA}$ 和振动频率 191 cm^{-1} 符合的较好^[20]; 研究发现 Au_3 团簇共有三种无

虚频的稳定结构构型,其点群结构分别为 $D_{\infty h}$ (b1), C_{2v} (b2) 和 D_{3h} (b3). 其中具有等边三角形形状的结构具有最小能量,能量为 -55193.8672 Ha , 键长为 $2.620 \text{ \AA}$, HOMO-LUMO 能隙为 1.342 eV ; 对于 Au_4 团簇,分别优化了可能的五种几何构型,并通过能量判断得知 Au_4 团簇最稳定构型是平面菱形 D_{2h} 对称性结构,是由腰长为 $2.386 \text{ \AA}$, 底边长为 $2.547 \text{ \AA}$ 的两个等腰三角形构成,其能量为 -73591.8741 Ha , HOMO-LUMO 能隙为 1.018 eV . 这与以前的报道中得到的金团簇的最稳定构型相符^[21,22].

表1 从头算得到的 Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇的结构性质参数

Au 团簇	对称性	平均键长/ $\text{\AA}$	总能量/Ha	HOMO-LUMO 能隙/eV	最稳定结构
Au_2	$D_{\infty h}$ (a)	2.489	-36795.8988	1.763	稳定
	$D_{\infty h}$ (b1)	2.506	-55193.8656	2.533	
Au_3	C_{2v} (b2)	2.509	-55193.8656	2.355	最稳定
	D_{3h} (b3)	2.620	-55193.8672	1.342	
	C_s (c1)	2.504	-73591.8498	1.208	
	D_{2h} (c2)	2.418	-73591.8741	1.018	
Au_4	C_{2v} (c3)	2.419	-73591.8674	1.053	最稳定
	C_s (c4)	2.420	-73591.8674	1.053	
	T_d (c5)	2.420	-73591.8364	0.354	

3.2. Au_n ($n=2,3,4$) 团簇和乙醇分子的相互作用

Shafai 等^[23]研究了 Au_n ($n=3,5,7,9,13$) 团簇和单个丙酮分子的相互作用,他们指出,当金原子或者金二聚物与丙酮分子的羰基氧相互作用的时候得到最大的结合能(BE),相比于 C 和 H 而言, Au 更容易与 O 结合而相互成键,所以我们所选的初始构型即为 Au—O 吸附接触构型. 图 2 中 (a) 和 (b) 展示了 Au_2 团簇吸附乙醇分子的数目从 1 到 2 个的情况. 由于 Au_2 的两个原子的顶点是等价的,所以吸附相同个数的分子只有一种结构模型. 图 3 中 (a)—(c) 展示了 Au_3 团簇吸附乙醇分子的数目从 1 到 3 个的情况. 由于等边三角形 Au_3 的三个原子也

是等价的,所以吸附相同个数的分子也只有一种结构模型. 图中黑色球表示氧原子,灰色球表示碳原子,浅灰色球表示金原子,白色球表示氢原子.

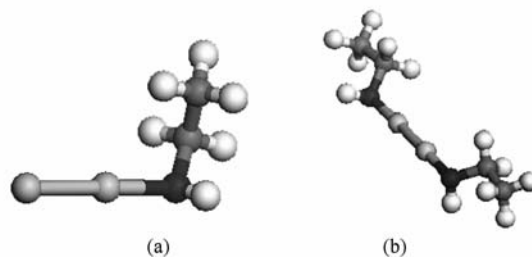


图2 Au_2 团簇吸附乙醇分子 (a) 吸附 1 个乙醇分子, (b) 吸附 2 个乙醇分子

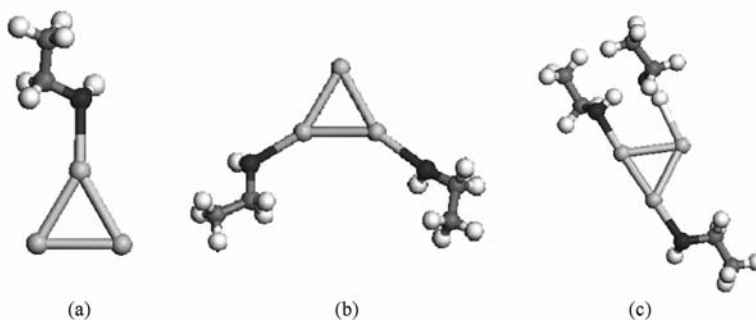


图3 Au_3 团簇吸附乙醇分子 (a) 吸附 1 个乙醇分子, (b) 吸附 2 个乙醇分子, (c) 吸附 3 个乙醇分子

Au_4 团簇和乙醇分子的相互作用如图 4 中所示,我们给出了 Au_4 团簇分别吸附 1 到 4 个乙醇分子所有可能的八种结构,分别进行结构优化并得到了其无虚频的稳定结构.

我们分别给出了 Au_n ($n=2,3,4$) 团簇与乙醇分子吸附作用后形成的配合物的结构性质和参数信息如表 2 所示. 其中一个重要的性质参数是金团簇与乙醇分子之间的吸附能 E_b , 以 Au_3 团簇吸附 3 个乙醇分子为例, E_b 可用下式表示:

$$E_b = -(E_{Au_3-(C_2H_5O)_3} - E_{Au_3} - 3E_{(C_2H_5O)}), \quad (1)$$

其中, E_{Au_3} 为 Au_3 团簇的总能量, $E_{(C_2H_5O)}$ 为乙醇分子的总能量, 3 为吸附乙醇分子的个数, $E_{Au_3-(C_2H_5O)_3}$ 为吸附后构成的 $Au_3-(C_2H_5O)_3$ 配合物的总能量, 吸附能为正值说明吸附是稳定的.

3.3. 讨论

1) 分子结构分析讨论. 研究发现 Au_n ($n=2,3,4$) 团簇 HOMO-LUMO 能隙值随着 n 的增加而减少,

可见当 Au_n ($n=2,3,4$) 团簇随着 n 的增加, 化学活性逐步提高.

通过 Au_2O 优化计算, 得出 Au—O 成键结果, 键长为 1.933 Å, 配合物 $Au_n(C_2H_5O)_n$ 的 Au—O 键长介于 2.181—2.576 Å 之间, 与其基本符合, 可以断定 $Au_n(C_2H_5O)_n$ 上是 Au—O 成键. 另外, $Au_n(C_2H_5O)_n$ 配合物的吸附能都为正值, 说明它们已经形成了稳定结构.

对于乙醇分子, 其吸附前后的结构略有变化, 其中 C—C 键长略有减小, C—O 键长略有增加. 随着吸附乙醇分子个数的增加, Au—O 键长变化不明显, 但对于 Au_3 和 Au_4 团簇各自吸附的第 3 个和第 4 个乙醇分子时, Au—O 之间距离较大, 变为 3.295 Å, 而 Au—H 之间距离各是 2.303 和 2.310 Å, 再通过 DMol³ 中成键名称分析发现它们已经形成了 Au—H 键, 这类似于 Kryachko 等^[24] 在研究 DNA 碱基与金团簇的相互作用时发现了一种 Au—H 键. 但上述的第 3 个特别是第 4 个乙醇分子结构几乎没有变化, 可以断定它们的相互作用比较弱. 如图 5 中

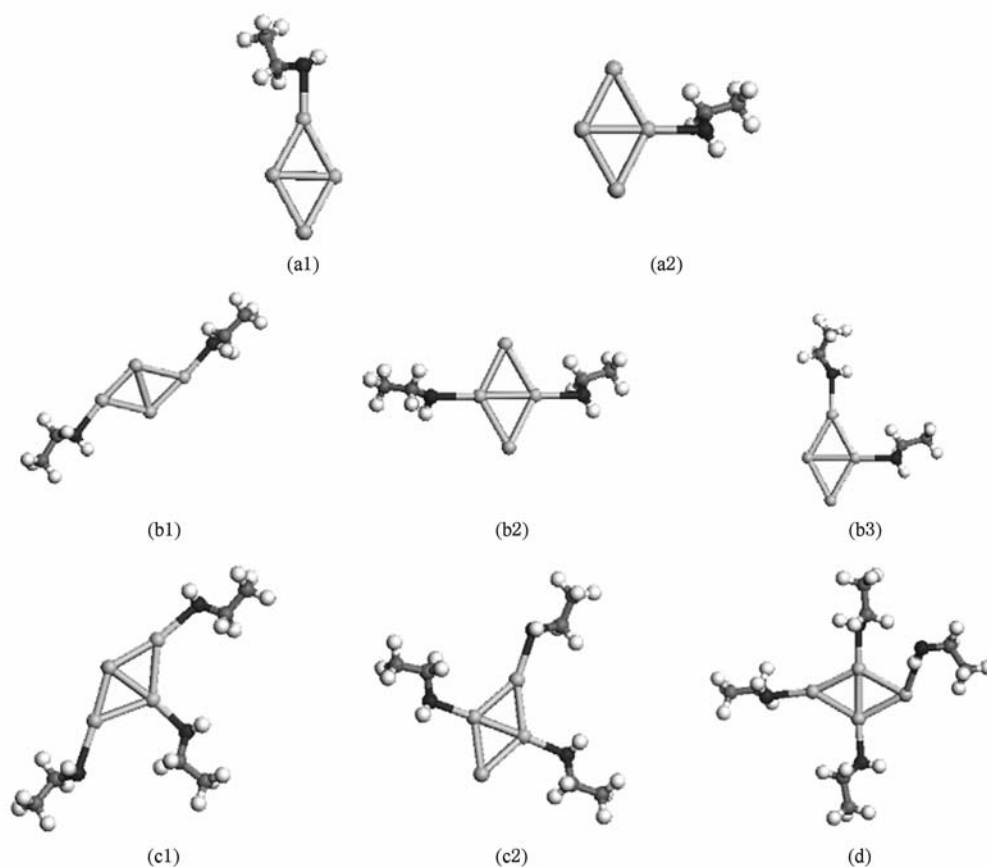


图4 Au_4 团簇吸附乙醇分子 (a1), (a2) 为吸附 1 个乙醇分子的 2 种结构, (b1)—(b3) 为吸附 2 个乙醇分子的 3 种结构, (c1)—(c2) 为吸附 3 个乙醇分子的 2 种结构, (d) 为吸附 4 个乙醇分子的结构

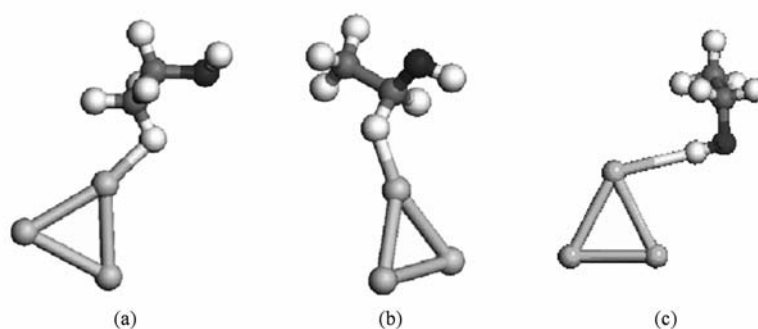


图5 Au_3 团簇吸附乙醇分子通过不同的氢原子 Au-H 成键

(a)—(c) 所示, 进一步研究了 Au_3 团簇和 1 个乙醇分子通过 Au—H 成键进行相互作用, 发现也会产生稳定结构, 平均吸附能为 0.895 eV, 比 Au—O 成键情况的吸附能少了约三分之一, 可见 Au—H 键比 Au—O 键作用要弱. 研究发现配合物成键具有方向性, Au—O 键方向性明显, 它和 Au_n 团簇在一个平面内, 但 Au—H 键与 Au_n 团簇不在一个平面内.

对于 Au_2 团簇, 吸附后 Au—Au 键长缩短而且

吸附 2 个乙醇时 Au—Au 键长变得更短. 对于 Au_3 团簇的变化则是, 吸附 1 个乙醇分子时 Au_3 团簇的键长均略有减少, 超过 1 个乙醇分子时 Au_3 团簇的键长均略有增加, 且随着吸附个数的增加而略有增加.

2) 电子布局分析 Au—H 键形成的原因. Au_3 团簇吸附 2 个乙醇分子后, 空位上的金原子 Mulliken 电荷为 $-0.262e$, 由于所带负电荷较大, 因此第三个

乙醇分子与其相互作用时 Au—O 成键就比较困难, 而形成了 Au—H 键. 根据金原子上的 Mulliken 电荷分布, 可以分析 Au₄ 团簇吸附乙醇分子的先后顺序 (a2)—(b2)—(c2)—(d), (c2) 构型上的空位金原子 Mulliken 电荷为 -0.312e, 带负电较大, 再跟第 4

个乙醇分子相互作用时, 不易形成 Au—O 而出现 Au—H 成键. 假如从 (c1) 构型向 (d) 发展, 可以理解为受第 4 个乙醇分子的影响, 原来吸附的一个乙醇分子受其影响, 发生了位置变化, Au—O 键消失, Au—H 键形成.

表 2 Au_n—(C₂H₆O)_n 配合物的结构性质参数

配合物	键长/Å			平均键长/Å	金原子	说明	吸附能/eV
	Au—O	C—O	C—C	Au—Au	Mulliken/e		
C ₂ H ₆ O	—	1.433	1.522	—	—		—
Au ₂ —(C ₂ H ₆ O)	2.192	1.469	1.512	2.473	-0.174 -0.020	空位 吸附位	1.415
Au ₂ —(C ₂ H ₆ O) ₂	2.253	1.462	1.515	2.460	-0.160	吸附位	2.558
	2.256	1.462	1.515		-0.161	吸附位	
Au ₃ —(C ₂ H ₆ O)	2.187	1.472	1.513	2.615	0.055	吸附位	1.295
					-0.132	空位	
					-0.118	空位	
Au ₃ —(C ₂ H ₆ O) ₂	(左)2.241	1.463	1.514	2.627	-0.262	空位	2.471
	(右)2.245	1.465	1.515		-0.043	吸附位	
					-0.042	吸附位	
Au ₃ —(C ₂ H ₆ O) ₃	(上)3.295	1.448	1.515	2.630	-0.273	吸附位	3.788
	(左)2.181	1.458	1.517		-0.013	吸附位	
	(右)2.244	1.467	1.514		-0.057	吸附位	
Au ₄ —(C ₂ H ₆ O) (a1)	2.340	1.461	1.515	2.629	-0.070	吸附位	0.446
					-0.174	对角位	
					0.026	空位	
					0.061	空位	
Au ₄ —(C ₂ H ₆ O) (a2)	2.201	1.470	1.513	2.629	0.118	吸附位	0.838
					0.051	对角位	
					-0.184	空位	
					-0.177	空位	
Au ₄ —(C ₂ H ₆ O) ₂ (b1)	2.336 2.337	1.459	1.515	2.643	-0.111	吸附位	0.819
		1.460	1.515		-0.100	吸附位	
					-0.035	空位	
					-0.060	空位	
Au ₄ —(C ₂ H ₆ O) ₂ (b2)	2.230 2.227	1.465	1.514	2.628	0.060	吸附位	2.577
		1.465	1.514		0.060	吸附位	
					-0.229	空位	
					-0.237	空位	
Au ₄ —(C ₂ H ₆ O) ₂ (b3)	2.210 2.377	1.470	1.513	2.643	-0.123	吸附位	2.142
		1.457	1.516		0.086	吸附位	
					0.001	空位	
					-0.276	空位	
Au ₄ —(C ₂ H ₆ O) ₃ (c1)	2.576 2.492 2.192	1.450	1.517	2.658	-0.177	吸附位	2.846
		1.450	1.517		-0.241	吸附位	
		1.470	1.513		0.087	吸附位	
					-0.038	空位	
Au ₄ —(C ₂ H ₆ O) ₃ (c2)	2.230 2.235 2.466	1.462	1.515	2.634	0.039	吸附位	3.32
		1.464	1.514		0.026	吸附位	
		1.453	1.517		-0.018	吸附位	
					-0.312	空位	
Au ₄ —(C ₂ H ₆ O) ₄	2.228 2.219 2.391 3.295	1.463	1.514	2.635	0.034	吸附位	4.242
		1.470	1.514		0.042	吸附位	
		1.456	1.516		-0.153	吸附位	
		1.431	1.523		-0.351	吸附位	
Au ₂ O	1.933	—	—				

3)结构和稳定性分析. 对于 Au_4 团簇和乙醇分子作用前后, 吸附一个乙醇分子的情况有两种构型, 如图 4(a1) 和 (a2) 所示. 根据吸附能的大小可知, 两种构型的吸附能相差近 1 倍, 可以说 Au_4 团簇吸附一个乙醇分子时 (a2) 构型可能性较大. 而对于吸附两个分子的情况则有三种吸附构型, 如图 4 中 (b1), (b2) 和 (b3) 所示. 根据吸附能的大小可知此时图 4(b2) 结构的吸附能最大, 是 Au_4 团簇吸附两个乙醇分子时的最稳定构型. 对于吸附三个乙醇分子时的两种情况而言, 计算所得的吸附能 (c2) 较大, 更易成为配合物构型. 对于吸附四个乙醇分子的情况, 此时金团簇的键长已有较大的增加, 在乙醇分子的相互作用下, Au_4 团簇被拉伸, 面积略有增大.

整体而言, Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇与乙醇分子相互作用的吸附能较少, 乙醇分子结构未发生较大变化, 即未出现 C—O、C—C 或 C—H 键的断裂, Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇结构和键长变化不明显, 团簇中的 Au—O 键比 Au_2O 原子之间形成的键要长, 可以认为金团簇和乙醇分子之间的相互作用是一种弱相互作用.

4. 结 论

本文利用密度泛函理论研究了小的 Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇与乙醇分子的相互作用. 首先通过优化确定了 Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇的最稳定构型分别为 $D_{\infty h}$, D_{3h} 和 D_{2h} 对称性的二维结构. 然后在此基础上研究了 Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇与 1— n 个乙醇分子的相互作用. 研究发现: Au_2 团簇能够分别吸附 1—2 个乙醇分子, Au_3 团簇能够分别吸附 1—3 个乙醇分子, 且这种吸附作用较弱. Au_4 团簇与 1—4 个乙醇分子有多种吸附构型, 通过吸附能和 Mulliken 电荷分布我们判断了分别吸附 1 到 4 个乙醇分子稳定构型的先后顺序. Au_n ($n = 2, 3, 4$) 团簇和乙醇分子之间相互作用后, 各自结构没有明显变化, 均为弱相互作用. 金团簇与乙醇分子构成的配合物中, Au—O 键具有方向性, 它们都跟金团簇处在同一个平面中. Au_n ($n = 3, 4$) 团簇在吸附最后一个乙醇分子改变了前面 Au—O 成键的作用模式, 而是 Au—H 成键, 且相互作用更弱. 为研究金团簇的性质提供了更丰富的信息.

- [1] Valden M, Lai X, Goodman D W 1998 *Science* **281** 1647
- [2] Wang C, Zhao R N, Han J G 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 194301
- [3] Liu L, Zhao R N, Han J G, Liu F Y, Pan G Q, Sheng L S 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 360
- [4] Fang F, Jiang G, Wang H Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2241 (in Chinese) [方 芳、蒋 刚、王红艳 2006 物理学报 **55** 2241]
- [5] Zhao L X, Feng X J, Cao T T, Liang X, Luo Y H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2709
- [6] Gu J, Wang S Y, Gou B C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3338 (in Chinese) [顾 娟、王山鹰、苟秉聪 2009 物理学报 **58** 3338]
- [7] Han Z, Zhang D J, Liu C B 2009 *Acta Chim. Sin.* **67** 387 (in Chinese) [韩 哲、张东菊、刘成卜 2009 化学学报 **67** 387]
- [8] Furche F, Ahlrichs R, Weis P, Jacob C, Gill S 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 6982
- [9] Hakkinen H, Yoon B, Landman U, Li X, Zhai H J, Wang L S 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 6168
- [10] Lee T H, Ervin K M 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 10023
- [11] Sara L, Fabrizio C 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 10062
- [12] Dietrich G, Krückeberg S, Lützenkirchen K, Schweikhard L, Walther C 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 752
- [13] Shafai G S, Sharan S, Sailaja K, Vaishali S, Kanhere D G 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 014704
- [14] Lavrich D J, Wetterer S M, Bernasek S L, Scoles G 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 3456
- [15] Varganov S A, Olson R M, Gordon M S, Mills G, Metiu H 2002 *J. Chem. Phys.* **119** 2531
- [16] Hayashi T, Tanaka K, Haruta M 1998 *J. Catal.* **178** 566
- [17] Li Y C, Yang C L, Sun M Y, Li X X, An Y P, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 1353–1359
- [18] Perdew J, Burke P K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Delley B 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 13632
- [20] Bishea G A, Morse M D 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 5646
- [21] Deka A, Deka R C 2008 *J. Mol. Struc.: Theochem* **870** 83
- [22] Mao H P, Wang H Y, Ni Y, Xu G L, Ma M Z, Zhu Z H, Tang Y J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1766 (in Chinese) [毛华平、王红艳、倪 羽、徐国亮、马美仲、朱正和、唐永坚 2004 物理学报 **53** 1766]
- [23] Shafai G S, Sharan S, Sailaja K, Vaishali S, Kanhere D G 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 014704
- [24] Kryachko E S, Remacle F 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 22746

First principles study on the interaction of Au_n ($n=2, 3, 4$) clusters with ethanol molecules^{*}

Yu Yong-Jiang[†] Yang Chuan-Lu An Yi-Peng Wang Hua-Yang

(School of Physics, Ludong University, Yantai 264025, China)

(Received 4 February 2010; revised manuscript received 12 March 2010)

Abstract

The mechanism of the adsorption between Au_n ($n=2, 3, 4$) clusters and ethanol molecules is investigated with the density functional theory. It is found that Au_n ($n=2, 3, 4$) clusters can adsorb several ethanol molecules to form the $\text{Au}_n - (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_{1-n}$ compounds. There are many adsorbing conformations when the ethanol molecules are adsorbed by the Au_4 cluster. The adsorbing sequence and the corresponding stable configurations are confirmed through the analysis of the adsorption energies and the Mulliken electrical displacement. When the last ethanol molecule is adsorbed, the bonding style changes from the Au—O bond to the Au—H bond. The constructions of the Au_n clusters and the ethanol molecule are less changed in the adsorbing process. And the interaction between Au_n clusters and ethanol molecules is weak interaction.

Keywords: Au cluster, ethanol, density functional theory

PACS: 31.15.es, 21.60.Gx

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. Z2008A02).

[†] E-mail: ldyuyongjiang@yahoo.com.cn