

# 密度泛函理论对 $Au_n Sc_3$ ( $n = 1-7$ ) 团簇结构和性质的研究\*

葛桂贤<sup>†</sup> 闫红霞 井 群 张建军

(生态物理实验室, 石河子大学师范学院物理系, 石河子 832003)

(2010年3月14日收到; 2010年4月25日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的广义梯度近似(GGA)对  $Au_n Sc_3$  ( $n = 1-7$ ) 团簇的几何构型进行优化, 并对能量、频率和电子性质进行了计算. 结果表明, 与纯金团簇相比,  $Au_n Sc_3$  较早出现了立体结构, 三角双锥结构的  $Au_2 Sc_3$  是  $Au_n Sc_3$  ( $n > 2$ ) 团簇生长的基元; Sc 原子的掺杂提高了增强了  $Au_n$  的稳定性, 改变了  $Au_n$  的化学活性. 二阶能量差分表明金原子为偶数的团簇是较稳定的,  $Au_n Sc_3$  中出现幻数团簇可以用电子壳层模型解释.

**关键词:**  $Au_n Sc_3$  团簇, 几何结构, 电子性质

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

## 1. 引言

单一成分的贵金属团簇具有典型的电子壳层结构, 理论和实验研究较多<sup>[1-3]</sup>. 近年来, 随着小金团簇催化活性的发现, 金的混合团簇得到了广泛的研究. Bouwen<sup>[4]</sup> 和 Heinebrodt<sup>[5]</sup> 等人研究了  $Au_n X_m^+$  团簇 ( $X = Cu, Al, Y, In, Cs; n = 1-65, m = 1, 2$ ). 郭等人采用密度泛函理论中的 B3LYP 研究了  $Au_n Ni^{-[6]}$ ,  $Au_n Y_2$  ( $n = 1-4$ )<sup>[7]</sup>,  $Au_n Fe$  ( $n = 1-7$ )<sup>[8]</sup>,  $Au_n Pd^{-[9]}$  和  $Au_n Pd_2$ <sup>[10]</sup>. Garzón 等<sup>[11]</sup> 研究了  $Au_n S$  ( $n = 1-5$ ) 和  $Au_n S_2$  ( $n = 1-4$ ) 团簇的结构和电子性质; Tanaka 等<sup>[12]</sup> 采用密度泛函研究了  $Au_n Zn$  ( $n \leq 6$ ) 团簇的结构和稳定性; Yuan 等<sup>[13]</sup> 研究了  $Au_n M$  ( $n = 1-7, M = Ni, Pd, Pt$ ) 团簇的结构和电子性质, 探讨了团簇结构与杂质原子的关系, 并且发现过渡金属原子可以大大提高团簇的催化性质. 王红艳等<sup>[14, 15]</sup> 采用密度泛函 B3LYP 方法, 通过对 Au 团簇中分别掺入 Cu 和 Y 等原子后形成的二元混合团簇的结构、电子性质和电子结构能带分析, 得出了二元混合团簇稳定性的一些初步规律. Neukermans 等<sup>[16]</sup> 通过光解碎片谱实验研究了掺杂 3d 过渡金属原子的金团簇的稳定性. 结果显示如果过渡金属原子贡献

一定的电子数, 质谱中幻数团簇的总的价电子数正好是 Jellium Model 中的满壳层电子数.

尽管掺杂单个过渡金属原子的 Au 团簇质谱中出现的幻数团簇可以用电子壳层模型解释, 但是我们知道纯过渡金属的稳定性是不符合该模型的. 一个让人比较关心的问题就是随着过渡金属原子成分的增加, 团簇的稳定性会是怎样变化? Janssens 等<sup>[17]</sup> 研究了  $Au_n X_m^+$  ( $X = Sc, Ti, Cr, Fe$ ) 稳定性随着  $M$  的变化, 与掺杂单个过渡金属原子的情形相比, 随着过渡金属原子成分的增加, 掺杂多个过渡金属原子的幻数发生了变化. 目前虽然对掺杂的金团簇进行了大量研究, 但对 Au 团簇中掺入三个 Sc 原子中性团簇的理论研究, 还未见报道. 本文将对  $Au_n Sc_3$  小团簇的几何结构和电子性质进行探讨, 以便进一步揭示几何因素与电子因素对过渡金属合金团簇的稳定性和物理性质方面的作用规律, 为大尺寸的掺杂金团簇的研究提供理论依据.

## 2. 计算方法

采用密度泛函理论(DFT)下的广义梯度近似(GGA), 用 DMol<sup>3</sup> 软件包<sup>[18]</sup> 对全部构型进行结构优化和电子性质计算. 在 GGA 中, 选择 Becke 的交换

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

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

梯度修正<sup>[19]</sup>和 Perdew2Wang 的关联梯度修正<sup>[20]</sup>. 所有的计算均是在 Medium 网格下完成的,采用带极化的双数值原子基组(DNP)进行全电子相对论效应计算,自洽过程以体系的能量和电荷密度分布是否收敛为依据,精度均优于  $10^{-5}$  a. u., 梯度和位移的收敛精度优于  $10^{-2}$  a. u./nm 和  $10^{-4}$  nm, 能量的收敛精度优于  $2 \times 10^{-5}$  a. u.. 另外在计算中,在缺省轨道占据拖尾效应参数下,对  $Au_nSc_3$  ( $n = 1-7$ ) 团簇的所有几何构型进行优化、能量和性质计算,在拖尾效应参数为 0.005 a. u. 时计算其频率. 为了对所用计算方法进行标定,用同样的方法计算了二聚体  $Au_2, Sc_2, AuSc$  的结合能、键长和振动频率. 对于  $Au_2$ , 键长  $r = 2.522 \text{ \AA}$ ,  $\omega = 169.06 \text{ cm}^{-1}$ , 计算结果与以前的理论结果符合得很好<sup>[21,22]</sup>; 对于  $Sc_2$ , 结合能为 1.54 eV, 与实验值  $1.65 \pm 0.22 \text{ eV}$  符合得很好<sup>[23,24]</sup>; 对于  $AuSc$ ,  $r = 2.545 \text{ \AA}$ ,  $\omega = 234.97 \text{ cm}^{-1}$ , 与以前的理论结果符合得很好<sup>[25]</sup>. 由于该方法很好地描述了  $Au_2, Sc_2, AuSc$  二聚体,于是我们认为该方法也适用于  $Au_nSc_3$  团簇.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 几何结构

在几何优化的基础上对频率进行了计算,把能量最低且振动频率为正值的结构确定为最低能量结构. 为了研究 Sc 掺杂对  $Au_n$  团簇的影响,首先对  $Au_n$  团簇进行了优化,得到的最低能量结构与以前的理论工作符合得很好<sup>[26]</sup>. 图 1 给出了  $Au_nSc_3$  ( $n = 1-7$ ) 的最低能量结构和一些亚稳态结构,能量按照由低到高的顺序排列.

$AuSc_3$  的最低能量结构是四边形. Au 原子位于顶点的三角锥结构的能量比最低能量结构高 0.07489 eV. 两个 Y 形结构的能量分别比最低能量结构高 0.9512 eV 和 0.9745 eV. 一个折线结构的能量比最低能量结构高 1.6386 eV. 对于  $Au_2Sc_3$ , 其最低能量结构是一个三角双锥,两个 Au 原子分别位于顶点位置. 边戴帽一个 Au 原子的三角锥结构的能量比最低能量结构高 0.3821 eV. 孪生四边形的能量比最低能量结构高 0.5921 eV. 顶位戴帽一个 Au 原子的三角锥是一个亚稳态结构,其能量比最低能量结构高 1.0916 eV; 平面结构 2e 的能量比最低能量结构高 2.2323 eV.  $Au_3Sc_3$  的最低能量结构是

边戴帽一个 Sc 原子的三角双锥,其中两个 Sc 原子分别位于顶点. 面戴帽一个 Au 原子和边戴帽一个 Au 原子的三角锥结构,其能量比最低能量结构高 0.001254 eV, 该结构可以看成是最低能量结构的简并态. 边戴帽两个 Au 原子的三角锥结构的能量比最低能量结构高 0.1754 eV. 和 3b 结构相似的 3d, 3f 和 3h 结构的能量分别比最低能量结构高 0.1755 eV, 0.17778 eV 和 0.9528 eV. 边戴帽一个 Au 原子的三角双锥结构的能量比最低能量结构高 0.1760 eV. 三个 Sc 原子组成的三角形嵌套在由三个 Au 原子组成的大三角形的平面结构的能量比最低能量结构高 0.5703 eV. 其他两个平面结构的能量分别比最低能量结构高 1.2976 eV 和 1.7175 eV.

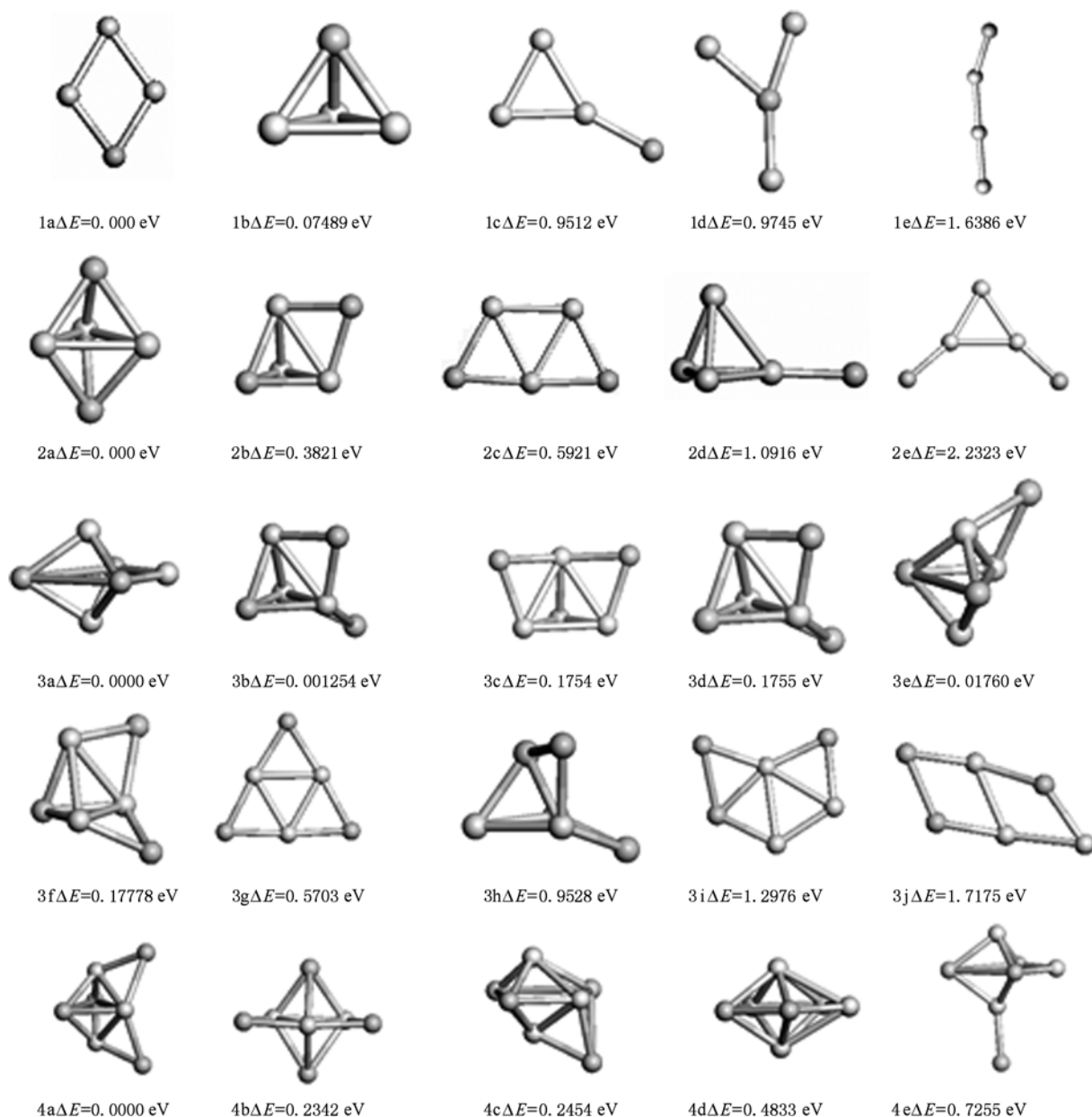
$Au_4Sc_3$  的最低能量结构是边戴帽两个 Au 原子的三角双锥,其中两个 Sc 原子位于顶部,该结构可以看成是在 3e 的基础上边戴帽一个 Au 原子生长而成. 边戴帽两个 Au 原子,其中两个 Au 原子在顶部的三角双锥结构的能量比最低能量结构高 0.2342 eV. 面戴帽一个 Au 原子的四角双锥结构的能量比最低能量结构高 0.2454 eV. 两个 Sc 原子位于顶部的五角双锥结构的能量比最低能量结构高 0.4833 eV. 边戴帽一个 Au 原子和顶戴帽一个 Au 原子的三角双锥结构的能量比最低能量结构高 0.7255 eV. Sc 原子位于中心的五边形结构的能量比最低能量结构高 2.1642 eV.  $Au_5Sc_3$  的最低能量结构是面戴帽三个 Au 原子的三角双锥. 边戴帽三个 Au 原子的三角双锥结构的能量比最低能量结构高 0.5518 eV. 面戴帽一个 Au 原子和一个 Sc 原子的四角双锥结构的能量分别比最低能量结构高 0.5892 eV, 0.5924 eV 和 1.6014 eV. 面戴帽一个 Au 原子和一个 Sc 原子,一个金原子位于顶部的三角双锥结构的能量比最低能量结构高 1.7741 eV. 面戴帽两个 Au 原子和一个 Sc 的三角双锥结构的能量比最低能量结构高 2.8365 eV.  $Au_6Sc_3$  的最低能量结构是边戴帽两个 Au 原子和面戴帽两个金原子的三角双锥. 6b 结构的能量比最低能量结构高 0.1674 eV. 面戴帽三个 Au 原子和边戴帽一个 Au 原子的结构是一个亚稳态,其能量比最低能量结构高 0.1926 eV. 面戴帽一个 Au 原子和一个 Sc 原子的五角双锥结构的能量比最低能量结构高 0.3889 eV. 其他亚稳态结构如图 1 所示.

$Au_7Sc_3$  的最低能量结构是面戴帽五个 Au 原子

的三角双锥,该结构可以看成是在  $Au_6Sc_3$  最低能量结构的基础上面戴帽一个 Au 原子畸变形成. 面戴帽两个 Au 原子和边戴帽一个 Au 原子的五角双锥结构的能量分别比最低能量结构高 0.04784 eV 和 0.1705 eV. 面戴帽两个 Au 原子和边戴帽两个 Au 原子的四角双锥结构的能量比最低能量结构高 0.3682 eV. 两个边戴帽一个 Au 原子和面戴帽四个 Au 原子的三角双锥结构的能量分别比最低能量结构高 0.3863 eV 和 0.6417 eV. 面戴帽一个 Sc 和三

个 Au 原子的四角双锥结构的能量比最低能量结构高 0.4740 eV. 面戴帽两个 Au 原子和一个 Sc 原子, 一个 Au 原子位于顶位的四角双锥结构的能量比最低能量结构高 0.5177 eV. 边戴帽三个 Au 原子和面戴帽一个 Au 和 Sc 原子的三角双锥结构的能量比最低能量结构高 1.3085 eV.

从上面的分析可以看出,与纯金团簇相比,  $Au_n Sc_3$  较早出现了立体结构,三角双锥结构的  $Au_2Sc_3$  是  $Au_n Sc_3 (n > 2)$  团簇生长的基元.



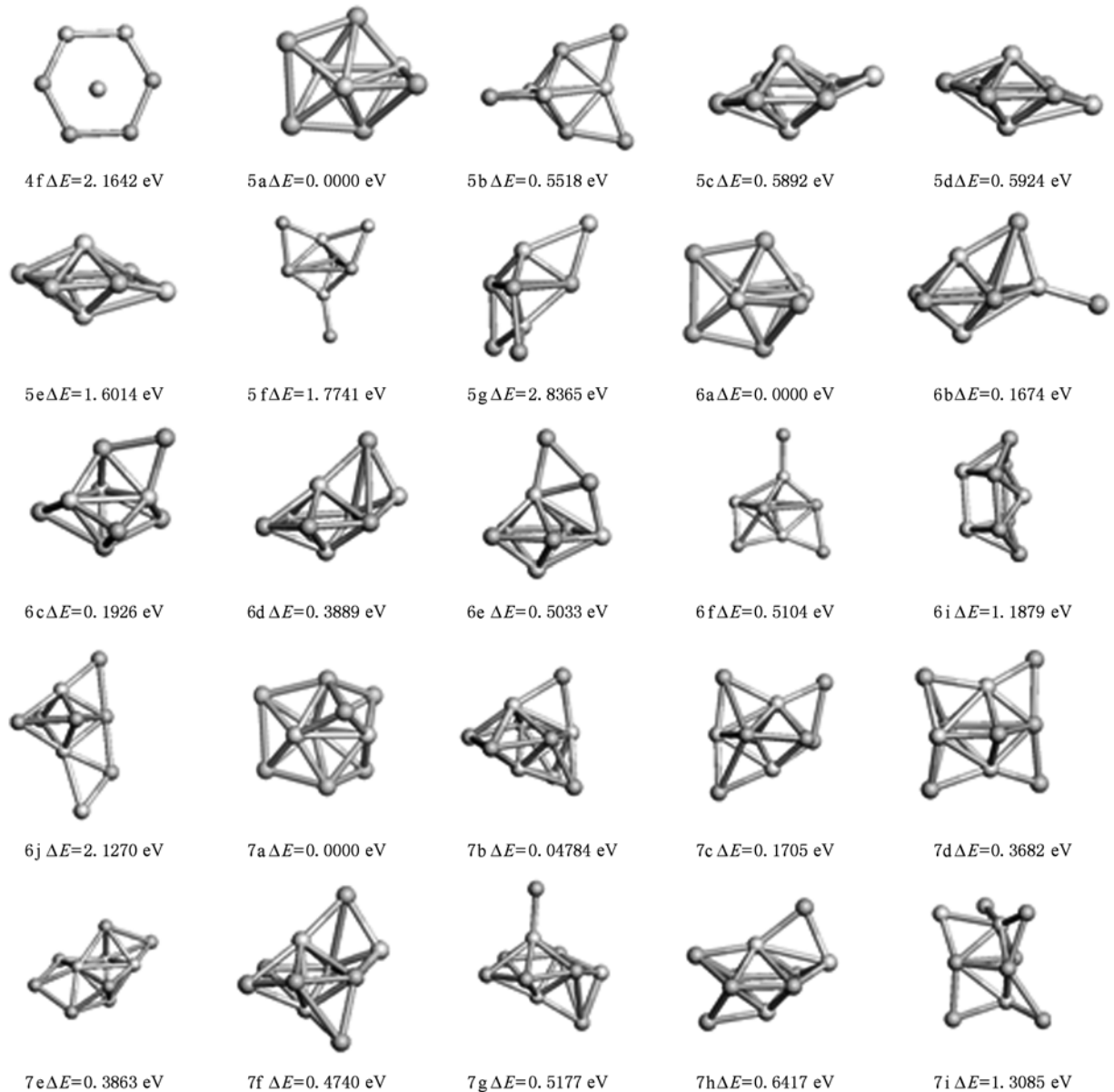


图1  $Au_nSc_3$  ( $n=1-7$ ) 团簇最低能量和部分亚稳态结构(浅色代表 Sc 原子,深色代表 Au 原子)

### 3.2. $Au_nSc_3$ ( $n=1-7$ ) 团簇的相对稳定性和化学活性

为了研究团簇的相对稳定性,图 2 给出了  $Au_nSc_3$  ( $n=1-7$ ) 团簇的平均结合能随团簇尺寸变化的规律,为了对比,图 2 也给出了  $Au_n$  ( $n=1-7$ ) 团簇的平均结合能随尺寸的变化规律. 团簇平均结合能的计算公式分别如下:

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

$$E'_{b[Au_nSc_3]} = (-E_{[Au_nSc_3]} + nE_{[Au]} + 3E_{[Sc]}) / (n + 3), \quad (2)$$

其中  $E_{[Au_nSc_3]}$ ,  $E_{[Au_n]}$ ,  $E_{[Au]}$ ,  $E_{[Sc]}$  分别为最稳定结构的  $Au_nSc_3$ ,  $Au_n$ , Au 和 Sc 原子的总能量. 从图 2 可以看出,随着团簇尺寸的增加,  $Au_nSc_3$  和  $Au_n$  ( $n=1-7$ ) 团簇稳定结构的平均结合能逐渐增大,因此团簇在生长过程中能继续获得能量. 对于  $Au_nSc_3$  和  $Au_n$ ,当  $n=2,4,6$  时,平均结合能出现了峰值,与邻近尺寸相比,表明这些团簇是较稳定的. 从图 2 结合能曲线看出  $Au_nSc_3$  的平均结合能比  $Au_n$  的大,表明 Sc 原子的掺杂可以提高  $Au_n$  的稳定性.

二阶能量差分是描述团簇稳定性很好的物理量,图 3 给出了  $Au_nSc_3$  和  $Au_n$  ( $n=1-7$ ) 团簇最低能量结构的二阶能量差分随团簇尺寸的变化规

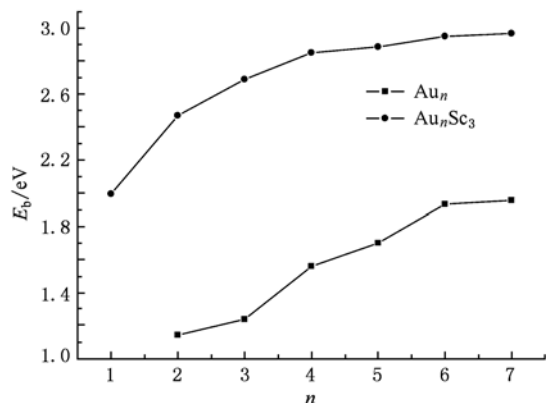


图2  $Au_nSc_3$  和  $Au_n$  ( $n = 1-7$ ) 团簇最低能量结构的平均结合能

律. 从图 3 可以看出, 当  $n = 2, 4, 6$  时, 出现了峰值, 与近邻尺寸的团簇相比, 表明金原子数为偶数的团簇是较稳定的, 这与结合能的结果符合很好.  $Au_2Sc_3$ ,  $Au_4Sc_3$  和  $Au_6Sc_3$  高稳定性与电子因素有关, 在  $Au_nSc_3$  中形成了 Sc—Sc 键, 因此在  $Sc_3$  中, 每个 Sc 原子贡献一个电子成键, 那么  $Sc_3$  将会贡献 6 个价电子, 则  $Au_2Sc_3$ ,  $Au_4Sc_3$  和  $Au_6Sc_3$  总的价电子数分别为 8, 10, 12, 恰好符合满壳层电子数.

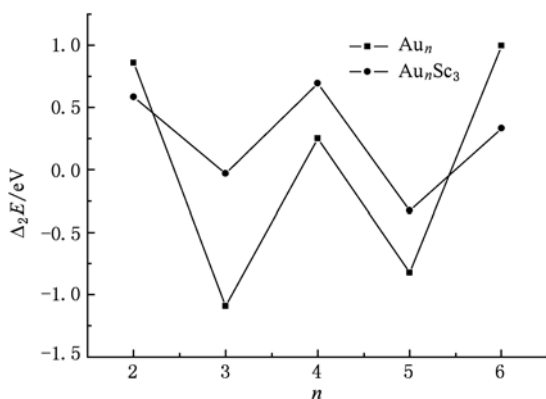


图3  $Au_nSc_3$  和  $Au_n$  ( $n = 1-7$ ) 团簇最低能量结构的二阶能量差分

图 4 给出了团簇的最高已占据轨道与最低未占据轨道的能隙随团簇尺寸的变化规律. 能隙差的大小反映了电子从占据轨道向未占据轨道发生跃迁的能力, 在一定的程度上代表分子参与化学反应的能力. 从图 4 中可以看出,  $Au_n$  ( $n = 1-7$ ) 的能隙出现了奇偶振荡, 含有偶数个 Au 原子的团簇的能隙比含有奇数个 Au 原子团簇的能隙大. 从图 4 可以

看出, 含有奇数个 Au 原子的  $Au_nSc_3$  的能隙比含有偶数个 Au 原子的  $Au_n$  大, 而含有偶数个 Au 原子的  $Au_nSc_3$  的能隙比含有奇数个 Au 原子的  $Au_n$  小, 这表明 Sc 原子的掺杂改变了  $Au_n$  的化学活性. 由于 Au 原子和 Sc 原子的价电子构型为  $4f^{14}5d^{10}6s^1$  和  $3d^14s^2$ , 因此含有偶数个电子的团簇的能隙比含有奇数个电子的团簇的能隙大. 为进一步解释这种现象, 图 5 给出了  $Au_nSc_3$  和  $Au_n$  的部分团簇的能级图. 从图中可以看出含有偶数个电子的团簇的相邻占据轨道出现了简并, 而含有奇数个电子的团簇的相邻占据轨道没有出现简并, 最高占据轨道有两个电子的满壳层价电子轨道有更强的有效势效应, 是因为电子对同轨道电子的屏蔽效应比对内层电子的屏蔽小, 偶数团簇的结合能力比有奇数的结合力强, 因此, 其能隙较大.

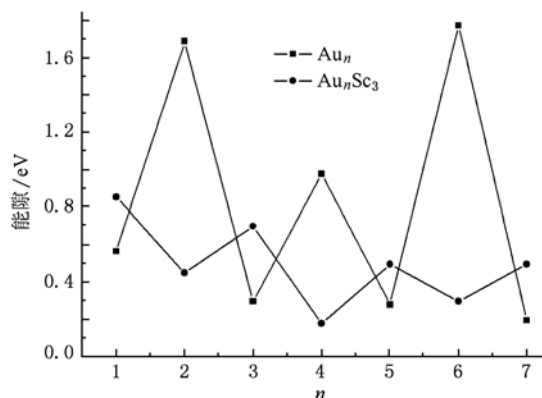


图4  $Au_nSc_3$  和  $Au_n$  ( $n = 1-7$ ) 团簇最低能量结构的能隙

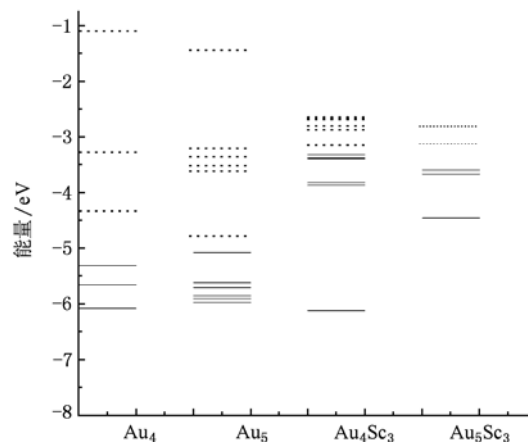


图5  $Au_4$ ,  $Au_5$ ,  $Au_4Sc_3$  和  $Au_5Sc_3$  团簇最低能量结构的能级

## 4. 结 论

采用密度泛函理论中的广义梯度近似(GGA)对  $Au_nSc_3$  ( $n = 1-7$ ) 团簇的几何构型进行优化,并对能量、频率和电子性质进行了计算. 结果表明,与

纯金团簇相比,  $Au_nSc_3$  较早出现了立体结构,三角双锥结构的  $Au_2Sc_3$  是  $Au_nSc_3$  ( $n > 2$ ) 团簇生长的基元; Sc 原子的掺杂提高了增强了  $Au_n$  的稳定性,改变了  $Au_n$  的化学活性. 二阶能量差分表明金原子为偶数的团簇是较稳定的,  $Au_nSc_3$  中出现幻数团簇可以用电子壳层模型解释.

- [1] Wang H Y, Li C Y, Tang Y J, Zhu Z H 2004 *Chin. Phys.* **13** 677
- [2] Man H P, Wang H Y, Ni Y, Xu G L, Ma M Z, Zhu Z H, Tang Y J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1766 (in Chinese) [毛华平、王红艳、倪羽、徐国亮、马美仲、朱正和、唐永建 2004 物理学报 **53** 1766]
- [3] Li X B, Wang H Y, Tang Y J, Xu G L, Man H P, Li Z Y, Zhu Z H 2004 *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* **21** 388 (in Chinese) [李喜波、王红艳、唐永建、徐国亮、毛华平、李朝阳、朱正和 2004 原子与分子物理学报 **21** 388]
- [4] Bouwen W, Vanhoutte F, Despa F, Bouckaert S, Neukermans S, Kuhn L T, Weidele H, Lievens P, Silverans R E 1999 *Chem. Phys. Lett.* **314** 227
- [5] Sanchez A, Abbet S, Heiz U, Schneider W D, Hakkinen H, Barnett R N, Landman U 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 9573
- [6] Guo J J, Yang J X, Die D 2009 *J. Mole. Struc. :THEOCHEM* **896** 1
- [7] Guo J J, Yang J X, Die D 2008 *Phys. B* **403** 4033
- [8] Die D, Kuang X Y, Guo J J, Zheng B X 2009 *J. Mole. Struc. : THEOCHEM* **902** 54
- [9] Guo J J, Shi J, Yang J X, Die D 2007 *Phys. B* **393** 363
- [10] Guo J J, Shi J, Yang J X, Die D 2005 *Phys. B* **367** 158
- [11] Bravo-Pérez G, Garzón Ignacio L 2002 *J. Mole. Struc. : THEOCHEM* **619** 79
- [12] Hiromasa T, Sevn N, Janssens E, Silverans R E, Lievens P 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 7114
- [13] Yuan D W, Wang Y, Zeng Z 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 114310
- [14] Wang H Y, Li X B, Tang Y J, Shen X H, Wang Z Y, Zhu Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3565 (in Chinese) [王红艳、李喜波、唐永建、湛晓洪、王朝阳、朱正和 2005 物理学报 **54** 3565]
- [15] Mao H P, Wang H Y, Zhu Z H, Tang Y J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4542 (in Chinese) [毛华平、王红艳、朱正和、唐永建 2006 物理学报 **55** 4542]
- [16] Neukermans S, Janssens E, Tanaka H, Silverans R E, Lievens P 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 033401
- [17] Janssens E, Tanaka H, Neukermans S, Silverans R E, Lievens P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085402
- [18] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [19] Becke A D 1998 *J. Chem. Phys.* **88** 1053
- [20] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [21] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed., edited by R. C. Weast CRC Press, Cleveland, OH, 1974
- [22] American Institute of Physics Handbook McGraw-Hill, New York, 1972
- [23] Moskovits M, DiLella D P, Limm W J 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 626
- [24] Gingerich K A 1980 *Faraday Symp. Chem. Soc.* **14** 109
- [25] Wu Z J 2005 *Chem. Phys. Lett.* **406** 24
- [26] Wang J L, Wang G H, and Zhao J J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035418

# Density functional theory study on the structure and electronic properties of $Au_n Sc_3$ ( $n = 1—7$ ) clusters\*

Ge Gui-Xian<sup>†</sup> Yan Hong-Xia Jing Qun Zhang Jian-Jun

(Key Laboratory of Ecophysics and Department of Physics, Normal College, Shihezi University, Shehezi 832003, China)

(Received 14 March 2010; revised manuscript received 25 April 2010)

## Abstract

Geometric structures of  $Au_n Sc_3$  ( $n = 1—7$ ) clusters are optimized by using the generalized gradient approximation (GGA) density functional theory. Energy, vibrational frequency and electronic properties have been calculated. The 3D structure of  $Au_n Sc$  appears earlier than that of  $Au_n$ . The triangle bipyramid structure of  $Au_2 Sc_3$  is a building block for larger  $Au_n Sc_3$  of  $n \leq 7$ . Furthermore, the investigation on the second-order difference shows that the clusters with even Au atoms have enhanced stabilities, which may be due to the electron shell effects.

**Keywords:**  $Au_n Sc_3$  clusters, geometries, electronic properties

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

---

\* Project supported by the Start up for High Level Talent of Shihezi University, China (Grant No. RCZX200747).

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