

Pt_nAl ($n = 1-8$) 小团簇的密度泛函理论研究*温俊青^{1)†} 夏涛¹⁾ 王俊斐²⁾

1)(西安石油大学理学院, 西安 710065)

2)(西北大学现代物理研究所, 西安 710069)

(2013年9月27日收到; 2013年10月22日收到修改稿)

采用密度泛函理论方法, 在BPW91/LANL2DZ水平下详细研究了Pt_nAl ($n = 1-8$) 团簇的几何结构、稳定性和电子性质. 同时, 分析了团簇的结构演化规律、平均结合能、二阶能量差分、能隙、磁性、Mulliken电荷和电极化率. 结果表明: 除Pt₂Al外, 所有Pt_nAl ($n = 1-8$) 团簇的基态几何结构都可以用Al原子替换Pt_{n+1}基态构型中的Pt原子得到, 且Al原子位于较高的配位点上. 二阶能量差分、能隙的分析结果表明, PtAl和Pt₄Al团簇相对其他团簇具有较高的稳定性. Mulliken电荷分析表明, Al原子所带的电荷转移到Pt原子上, Al原子是电荷的捐赠者. 磁性的分析说明, 单个Al原子的加入对Pt_n团簇的平均每原子磁矩随尺寸的变化趋势没有影响, 但总体上降低了Pt_n团簇的平均磁矩. 极化率的研究表明, 富Pt团簇的非线性光学效应强, 容易被外场极化.

关键词: 密度泛函理论, Pt_nAl ($n = 1-8$) 团簇, 结构, 磁性

PACS: 31.15.es, 36.40.Cg, 36.40.Qv

DOI: 10.7498/aps.63.023103

1 引言

由于铂的功函数较大, 化学性质稳定, 不易被氧化, 具有良好的导电性能, 因此铂在金属材料中有广泛的应用前景. 近年来, 人们对纯铂团簇^[1-5]及掺杂铂团簇进行了大量的研究^[6-18]. Cheng等^[6]运用蒙特卡罗方法研究了原子数在139—147范围内的Pd-Pt两元合金团簇的结构; Corina等^[7]研究了Pt-Au合金的动能和光学性质; Yuan等^[8]研究了Au_nM ($n = 1-7$, $M = \text{Ni, Pd, Pt}$)小团簇的结构和电子性质; Gou等^[9]运用第一性原理方法研究了中性Au_nPt₂ ($n = 1-4$)团簇的生长特征. 越来越多的研究表明掺杂铂团簇具有新奇的特性. 最近研究发现, Pt/Al合金具有熔点高、硬度大等多种特殊的特征, 在催化技术、燃料电池等现代工业中有良好的应用前景^[19-24]. 迄今为止, 对Al金属掺杂过渡金

属团簇的研究已有一些文献报道^[25-30], 人们期望从理论上揭示Al金属掺杂过渡金属团簇的形成机理. 然而关于Pt_nAl团簇系统的理论研究报道很少. 本文在充分考虑自旋多重度的基础上, 利用密度泛函理论(DFT)中的广义梯度近似(GGA)对Pt_nAl($n=1-8$)团簇的结构、稳定性和磁性进行了详细研究, 研究结论对于理解Pt/Al二元混合团簇的性质以及合成新的特殊功能材料具有一定的意义.

2 计算方法

本文首先在BPW91/LANL2DZ水平下计算了Pt_{n+1} ($n = 1-8$)团簇的稳定结构, 然后用Al原子在Pt_{n+1} ($n = 1-8$)团簇的稳定结构上填充、戴帽、置换等, 设计了Pt_nAl ($n = 1-8$)团簇的各种可能构型, 然后分两步进行了理论优化. 第一步在HF/3-21G水平上对所有的结构进行了初次结构优

* 国家自然科学基金(批准号: 11247229)、陕西省教育厅科研计划项目(批准号: 2013JK0629)和省级大学生创新创业训练计划项目(批准号: Z12187)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wenjq2013@163.com

化, 并计算了相应的振动频率以验证结构存在的可能性; 接下来, 对第一步优化所得能量较低的结构在BPW91/LANL2DZ水平下进行更精确的优化和频率计算, 最终确定 Pt_nAl ($n = 1-8$) 团簇的基态结构及次稳定结构. 本文所有计算均采用Gaussian 03 程序包完成.

我们课题组已经在BPW91/LANL2DZ水平下计算了 Ni_nAl ($n = 1-8$)^[26], Ni_nAl^+ ($n = 1-8$)^[27] 和 Pd_nAl ($n = 1-8$) 团簇的结构、磁性等性质, 得到了较好的结果. Pt 与 Ni, Pd 为同簇元素, 可用同样的方法计算.

3 结果与分析

在BPW91/LANL2DZ水平下优化了 Pt_nAl ($n = 1-8$) 团簇的可能的稳定结构, 基态结构及次稳定结构的频率都为正, 且能量越低结构越稳定, 基态结构的能量最低. 基态结构及次稳定结构见图1, 其中黑色球表示Pt原子, 白色球表示Al原子, 并给出了相应结构的对称性及次稳定结构高出相应基态结构的能量值. 表1列出了 Pt_nAl ($n = 1-8$) 团簇的相关参数.

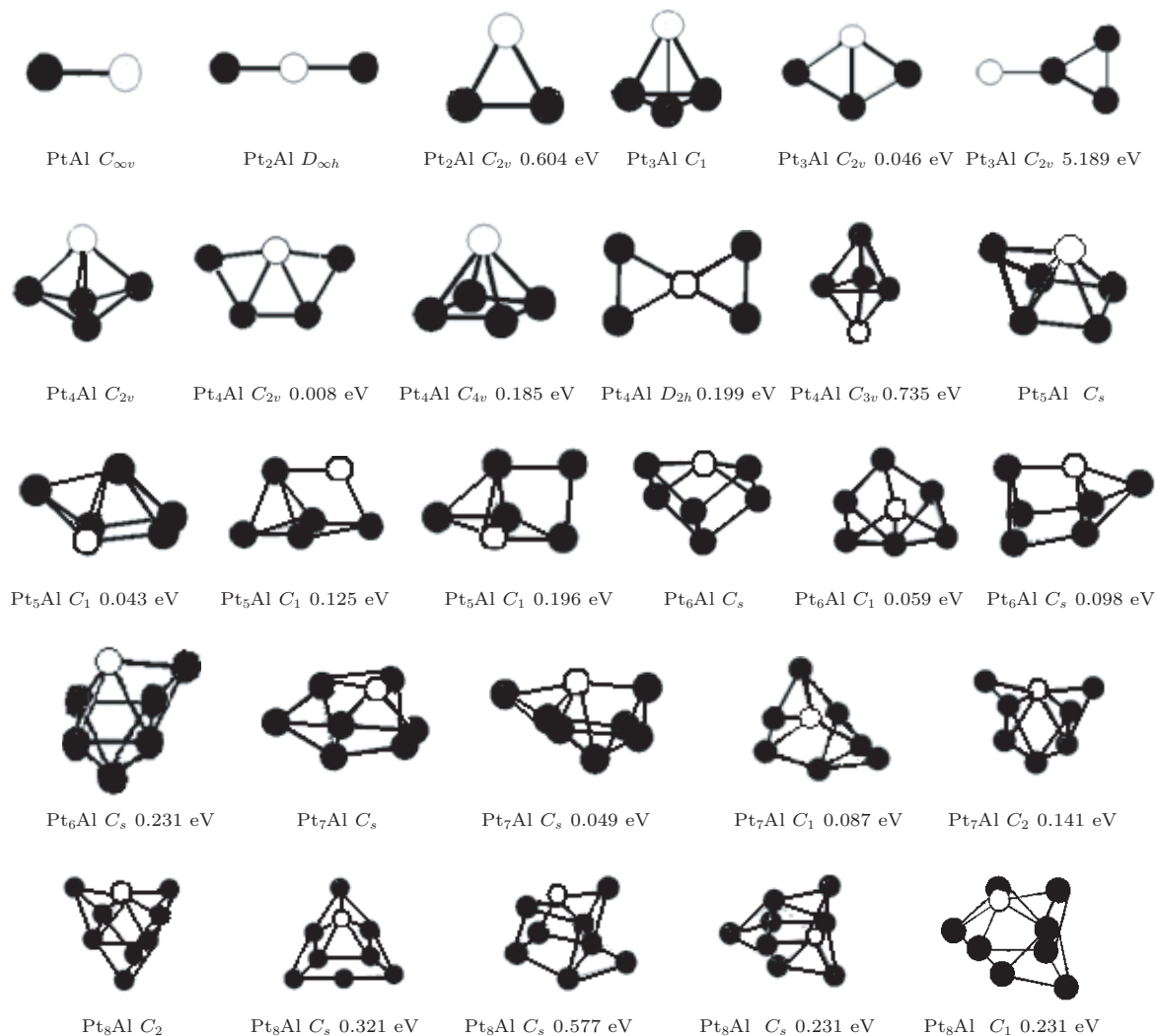


图1 Pt_nAl ($n = 1-8$) 团簇的稳定构型

3.1 几何结构

具有 $C_{\infty v}$ 对称性的线形结构为 $PtAl$ 团簇的基态结构, 相应的键长为2.290 Å, 平均结合能为4.639 eV/atom. 用同样的方法计算得到纯Pt二聚

体的键长为2.372 Å, 平均结合能为6.966 eV/atom. 纯Al二聚体的键长为2.860 Å, 平均结合能为0.720 eV/atom. 可以看到 $PtAl$ 团簇的键长比纯二聚体Pt和Al的键长都短, 结合能比纯 Pt_2 小, 比 Al_2 大. 纯 Pt_3 团簇的最稳定结构为具有 D_{3h}

对称性的三角形结构, 而 Pt_2Al 团簇的最稳定结构为具有 $D_{\infty h}$ 对称性的线形结构. Pt_2Al 团簇还存在具有 C_{2v} 和 C_s 对称性的三角形结构, 两种结构的最短 Pt—Pt 键长相同为 2.627 Å, 比纯 Pt_3 的 Pt—Pt 键 (2.537 Å) 要长, 比最短 Pt—Al 键长仅差 0.002 Å, 但比纯 Pt_3 的 Pt—Pt 键 (2.537 Å) 短, 从而使 Pt—Al—Pt 的夹角 α 增大为 66.3°. 纯 Pt_4 团簇的基态结构为具有 C_1 对称性的四面体结构, 平均键长为 2.640 Å, 结合能为 7.779 eV/atom. Pt_3Al 团簇的最稳定结构为具有 C_1 对称性的四面体结构, 此结构可以用一个 Al 原子替换纯 Pt_4 团簇基态结构中的一个 Pt 原子畸变而得到. 还优化出了菱形结构和 Al 原子位于一端的“Y”形结构. 纯 Pt_5 团簇的基态结构为自旋五重态、具有 D_{3h} 对称性的三角双锥结构, 其中平均键长为 2.663 Å, 结合能为 7.988 eV/atom. Pt_4Al 团簇的最稳定结构为具有 C_{2v} 对称性的三角双锥结构, 平均键长为 2.614 Å, 结合能为 7.136 eV/atom. 此结构与 Pt_5 团簇的最稳定 D_{3h} 构型相一致, 可以看作是由 Al 原子替换 D_{3h} 构型的三角面上的一个 Pt 原子变形而得到. Pt_4Al 团簇还存在另四个次稳定结构: 具有 C_{2v} 对称性的三个三角形形成的平面梯形结构, 其中 Al 原子位于中心位置, 具有大的配位数为 4, C_{4v} 对称性的四方锥结构, Al 原子位于锥顶的位置; D_{2h} 对称性的两三角形顶角相连结构中, Al 原子位于中心位置, 具有大的配位数; C_{3v} 对称性的三角双锥结构中, Al 原子位于锥顶, 配位数为 3. 从上述结构可以看到, Al 原子所处的位置均使其具有大的配位数, 说明尽可能形成多的 Pt—Al 键更有利于团簇的稳定性. 纯 Pt_6 团簇的基态结构为自旋五重态, 具有 C_s 对称性的面心戴帽四方锥结构, 平均键长为 2.658 Å, 结合能为 8.109 eV/atom. Pt_5Al 团簇的最稳定结构为 Al 原子位于四方锥“顶”位置的戴帽四方锥结构, Al 原子位于四方锥的四方面上的为第二稳定结构. 这两个结构与 Pt_6 团簇的最稳定结构构型相同, 都可以在 Pt_6 团簇的基态结构的基础上用一个 Al 原子替换 Pt 原子得到. 同时还得到了两个次稳定结构, 都为戴帽三角双锥结构. 纯 Pt_7 团簇的最稳定结构为具有 C_{2v} 对称性的两个四方锥结构组成的结构, 是一个自旋七重态, 平均键长为 2.647 Å, 结合能为 8.256 eV/atom. Pt_6Al 团簇也得到了与中性 Pt_7 团簇基态结构完全相同的构型, Al 原子位于四方锥顶的位置, 具有较大的配位数 6, 平均键长为 2.620 Å,

结合能为 7.712 eV/atom. 同时还得到了三个次稳定结构. $n = 7$ 时, Pt_7Al 团簇的最稳定结构是在两戴帽四角双锥结构畸变的情况下得到的一个结构, 为具有 C_s 对称性的一个自旋四重态, 平均键长为 2.595 Å, 结合能为 7.925 eV/atom, 构型与 Pt_8 团簇的基态结构完全相同. 还得到了三个立体结构. 从四个结构中可以看出 Al 原子都位于高的配位点上, 从而形成更多的 Pt—Al 键, 说明 Pt—Al 键的形成有利于团簇的稳定性. 纯 Pt_9 团簇的最稳定构型为由三戴帽八面体结构畸变而得到的具有 C_1 对称性的结构. Pt_8Al 团簇的稳定结构也都可在 Pt_9 团簇稳定结构的基础上用一个 Al 原子替换不同位置的 Pt 原子得到. Pt_8Al 团簇的最稳定结构为具有 C_2 对称性的三戴帽八面体结构, Al 原子位于锥顶的位置, 具有较大的配位数 6. Pt_8Al 团簇还存在四个立体的次稳定结构.

从以上的分析可以看到, Pt_nAl ($n = 1-8$) 团簇的稳定结构都可以从 Pt_{n+1} 团簇的稳定构型中用 Al 原子替换不同位置的 Pt 原子得到, 除 Pt_2Al 外, Pt_nAl 团簇得到了和 Pt_{n+1} 团簇相同的基态构型, 表明用一个 Al 原子替换 Pt 原子后, 对原有 Pt_{n+1} 团簇构型的影响较小, 仅使对称性有所降低. 图 2 和图 3 给出了 Pt_{n+1} 和 Pt_nAl ($n = 1-8$) 团簇的平均键长 ABL 及 Pt_nAl 团簇的最短键长 S-BL (最短 Pt—Al/R 键和最短 Pt—Pt/R1 键) 随团簇尺寸的演化规律. 从图中可以看到, 在 $n = 1-8$ 的范围内, 纯 Pt 团簇的平均键长均大于 Pt_nAl 团簇的平均键长, 除 Pt_2Al 团簇外, 纯 Pt 团簇的平均键长和 Pt_nAl 团簇的平均键长有相同的变化规律, 即在原子数为 2—4 内平均键长增幅较大, 4—9 内增幅较小, 有一定振荡, 表明用一个 Al 原子替换 Pt 原子后, 结构没有发生大的重建. 总原子数从 2—3 时, Pt_nAl 团簇的平均键长从 2.290 Å 变化到 2.284 Å, 键长发生了很小的减小, 而相应的结构是从一个 Pt—Al 键的线形结构变到两个 Pt—Al 键的线形结构, 结构没有发生重建, 说明此时的结构主要是由强的 Pt—Al 键决定. 总原子数从 3—4 时, Pt_nAl 团簇的平均键长发生了较大的增幅 (2.284—2.609 Å), 而结构也发生了较大的重建, 从 Pt_2Al 的一维线形结构变成了 Pt_3Al 的三维四面体结构. 从 Pt_3Al 以后, 平均键长的增幅较小, 说明 Pt 原子与 Al 原子的作用趋于稳定, 同时也说明团簇的构型没有发生大的变化, 都是在四角或五角的基础上增加原子而得到. 同时, 我们给出了 Pt_nAl 团簇的

最短Pt—Al键和Pt—Pt键随团簇尺寸的演化规律. 从图3可以看到在 $n = 1-3$ 的范围内, 在团簇 $Pt_{n-1}Al$ 的最稳定结构上增加一个Pt原子, 对Pt—Al键有一个明显的影响, 但对Pt—Pt键的影响较小. 随着团簇尺寸的增大, 在 $n = 3-8$ 的范围内, 在团簇 $Pt_{n-1}Al$ 的最稳定结构上增加一个Pt原子, 对Pt—Al键和Pt—Pt键的影响相当. 说明对小的团簇 $n = 1-3$, 团簇的结合主要是由强的

Pt—Al键决定, 随着团簇尺寸的增大 $n = 4-8$, 团簇的结构主要是由强的Pt—Al键和Pt—Pt键共同决定.

通过以上的分析得到强的Pt—Pt键的相互作用决定了 Pt_nAl 团簇中的Pt框架结构, Pt_nAl 团簇的最稳定结构基本都保持了 Pt_{n+1} 团簇的构型, 强的Pt—Al键使Al原子与较多的Pt原子成键, 具有较大的配位数.

表1 Pt_nAl 团簇几何参数(平均键长ABL/ \AA , 最短键长SBL ($R, R1$)/ \AA), Al原子的配位数 C_N 、总能 $E_t/(-\text{a.u.})$ 、结合能 $E_b/(\text{eV/atom})$ 、振动频率LVF/ cm^{-1}

团簇	异构体	对称性	自旋多重度	ABL	Pt—Al(R)	Pt—Pt($R1$)	C_N	E_t	E_b	LVF
PtAl	1a	$C_{\infty v}$	2	2.290	2.290		1	121.2169	4.639	370.4
Pt ₂ Al	2a	$D_{\infty h}$	2	2.284	2.284		2	240.4760	6.021	113.2
	2b	C_{2v}	4	2.476	2.401	2.627	2	240.4538	5.819	141.4
		C_s	4	2.475	2.399	2.627	2	240.4537	5.819	140.9
Pt ₃ Al	3a	C_1	2	2.609	2.650	2.566	3	359.7301	6.678	100.2
	3b	C_{2v}	2	2.513	2.420	2.542	3	359.7284	6.666	59.7
	3c	C_{2v}	8	2.567	2.523	2.564	1	359.5394	5.380	19.4
Pt ₄ Al	4a	C_{2v}	4	2.614	2.478	2.617	4	478.9961	7.136	44.8
	4b	C_{2v}	2	2.517	2.347	2.552	4	478.9958	7.135	39.9
	4c	C_{4v}	6	2.575	2.559	2.591	4	478.9893	7.099	46.5
	4d	D_{2h}	2	2.454	2.424	2.515	4	478.9888	7.097	6.3
	4e	C_{3v}	6	2.640	2.546	2.615	3	478.9691	6.989	86.5
Pt ₅ Al	5a	C_s	2	2.595	2.417	2.644	5	598.2633	7.448	37.2
	5b	C_1	2	2.613	2.413	2.593	4	598.2617	7.440	40.8
	5c	C_1	4	2.669	2.400	2.560	4	598.2587	7.427	51.7
	5d	C_1	4	2.596	2.466	2.537	4	598.2561	7.415	15.3
Pt ₆ Al	6a	C_s	6	2.620	2.464	2.613	6	717.5412	7.712	16.8
	6b	C_1	6	2.618	2.456	2.604	5	717.5390	7.703	19.5
	6c	C_s	2	2.574	2.391	2.570	4	717.5376	7.698	34.6
	6d	C_s	4	2.622	2.428	2.578	5	717.5327	7.679	31.5
Pt ₇ Al	7a	C_s	4	2.595	2.463	2.585	5	836.8235	7.925	38.9
	7b	C_s	2	2.594	2.420	2.612	5	836.8217	7.918	32.8
	7c	C_1	6	2.612	2.475	2.585	5	836.8203	7.914	22.5
	7d	C_2	4	2.658	2.408	2.560	6	836.8183	7.907	21.5
Pt ₈ Al	8a	C_2	4	2.621	2.403	2.568	6	956.1181	8.127	13.4
	8b	C_s	6	2.667	2.449	2.606	5	956.1063	8.092	41.1
	8c	C_s	2	2.602	2.429	2.600	5	956.0969	8.063	29.6

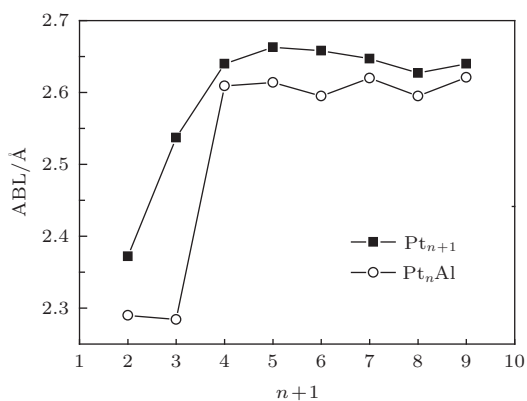


图2 Pt_{n+1}, Pt_nAl 团簇的基态构型的平均键长 ABL

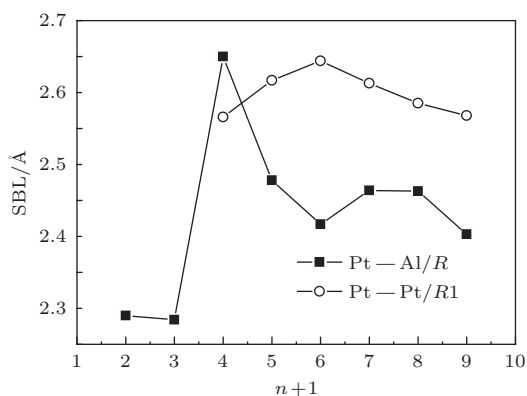


图3 Pt_nAl 团簇的基态构型的最短键长 SBL (R, R1)

3.2 稳定性分析

Pt_nAl ($n = 1-8$) 和 Pt_{n+1} 团簇的最低能量结构的结合能 E_b 随团簇尺寸的变化见图 4. Pt_nAl 团簇的结合能是根据下式来定义:

$$E_n(b) = [nE(\text{Pt}) + E(\text{Al}) - E(\text{Pt}_n\text{Al})]/(n+1), \quad (1)$$

这里, $E(\text{Pt})$ 和 $E(\text{Al})$ 是单个 Pt 原子和 Al 原子的能量, $E(\text{Pt}_n\text{Al})$ 是 Pt_nAl 团簇的总能量. 从图 4 可以看到, Pt_nAl 团簇的平均结合能随团簇尺寸的增加而单调递增, 在总原子数为 2—4 时增幅较大, 大于 4 后增幅减小. 平均结合能的这一变化也可以从团簇结构的演化解释: 总原子数为 2—4 时, 团簇的结构从线形结构—立体结构, Pt—Pt 键和 Pt—Al 键的作用发生大的变化, 所以结合能的增幅较大; 从总原子数为 4 以后团簇结构都为立体构型, 且都是在四角和五角的基础增加原子得到, Pt—Pt 键和 Pt—Al 键的相互作用达到了稳定, 团簇尺寸的增加对团簇结合能的影响减小, 所以增幅减小. 与纯 Pt_n 团簇的平均结合能相比, Pt_nAl 团簇的平均结合能均小于 Pt_n 团簇的, 说明掺杂 Al 原子后团簇

的稳定性降低了.

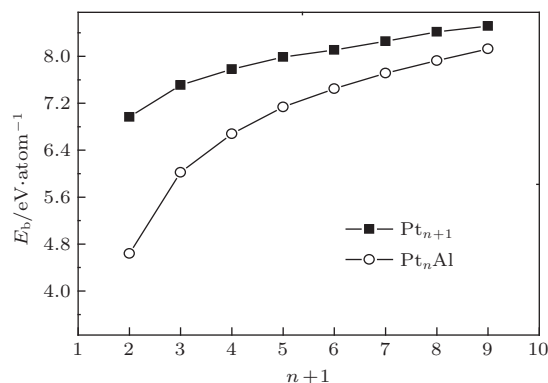


图4 Pt_{n+1}, Pt_nAl 团簇的结合能 E_b

纯 Pt_{n+1}, Pt_nAl ($n = 1-8$) 团簇的能量二阶差分 $D_2(E_n)$ 随团簇尺寸的变化规律见图 5. 能量二阶差分的定义如下:

$$D_2(E_n) = E(\text{Pt}_{n+1}\text{Al}) + E(\text{Pt}_{n-1}\text{Al}) - 2E(\text{Pt}_n\text{Al}), \quad (2)$$

其中, E 代表相应团簇的总能量. 从图中可以看到两个体系的能量二阶差分曲线在 $n = 1, 4$ 时有明显的峰值, 说明相应尺寸的团簇 Pt₂, PtAl, Pt₅ 与 Pt₄Al 较它们各自的近邻更加稳定. Pt₂ 和 Pt₅ 团簇具有相对高的稳定性在以前的理论研究中已有报道 [4].

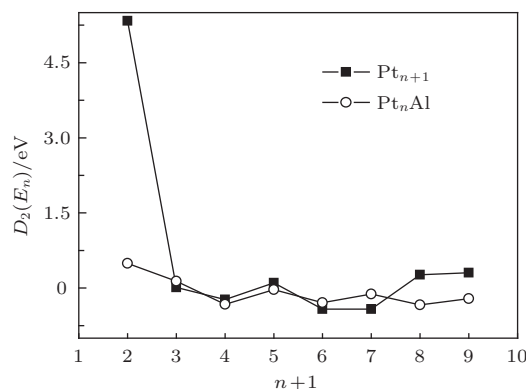


图5 Pt_{n+1}, Pt_nAl 团簇能量的二阶差分 $D_2(E_n)$

Pt_{n+1} 和 Pt_nAl ($n = 1-8$) 团簇的分裂能随团簇尺寸的变化规律见图 6, $D(\text{Pt})$ 和 $D(\text{Al})$ 表示从 Pt_nAl 合金团簇中分裂出一个 Pt 原子和 Al 原子所需要的能量. 分裂能的定义如下:

$$\begin{aligned} D(\text{Pt}) &= E(\text{Pt}_n\text{Al}) - E(\text{Pt}_{n-1}\text{Al}) - E(\text{Pt}), \\ D(\text{Al}) &= E(\text{Pt}_n\text{Al}) - E(\text{Pt}_n) - E(\text{Al}). \end{aligned} \quad (3)$$

从 Pt_nAl 团簇中分裂出一个 Al 原子的分裂能

$D(\text{Al})$ 随团簇尺寸变化为先减小而后增大, 增幅非常缓慢. PtAl 的 $D(\text{Al})$ 最大, 说明一个 Pt 原子与一个 Al 原子成键时, Al 原子最不易被分裂, 随着 Pt 原子数的增加, Al 原子与 Pt 原子的成键个数增加, 即 Al 的配位数增加, 使单个 Al 原子与 Pt 原子的相互作用减弱了.

从 $D(\text{Pt})$ 线可以发现, 除了总原子数 2 外, 纯 Pt_{n+1} 和 Pt_nAl 团簇的分裂能 $D(\text{Pt})$ 随团簇尺寸的变化曲线基本都重合了, 且曲线较平直没有振荡. 说明从纯 Pt_{n+1} 和 Pt_nAl 团簇中分裂出一个 Pt 原子需要的能量相当. 表明 Al 原子的加入基本没有改变强的 Pt—Pt 键的相互作用, 从而使 Pt_nAl 团簇结构都保持了 Pt_{n+1} 团簇的结构框架.

从图 6 也可以看到, Pt_nAl 团簇的 $D(\text{Pt})$ 值明显高于 $D(\text{Al})$ 值, 这是因为 Al 原子的加入并没有改变强的 Pt—Pt 键的相互作用, 使 Pt_nAl 团簇的结构均保持了 Pt_{n+1} 团簇的结构框架, 为了使整个结构达到平衡, Al 原子占据了高配位点的位置.

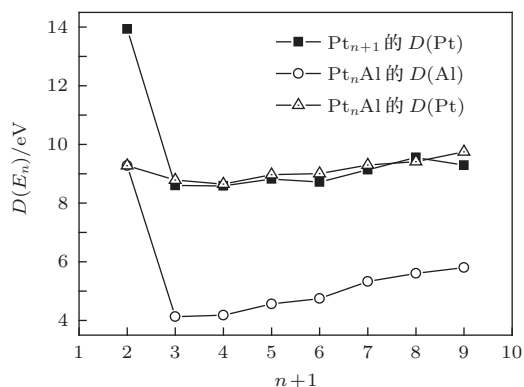


图 6 Pt_{n+1} , Pt_nAl 团簇的分裂能 $D(E_n)$

纯 Pt_{n+1} , Pt_nAl 团簇的最高占据分子轨道-最

低占据分子轨道(HOMO-LUMO)能隙 E_{gap} 随团簇尺寸的变化规律见图 7. 可以看到除总原子数 8, 9 外, Pt_nAl 和 Pt_{n+1} 团簇的能隙 E_{gap} 有相同的变化规律, Pt_nAl 团簇在总原子数为 2 和 5 时具有较大的能隙, 表明相对应的团簇具有较高的稳定性, 即为幻数团簇, 这与前面对 Pt_nAl 团簇稳定性分析得到的结果是一致的. 而 Pt_5 团簇也具有较大的能隙, 说明 Al 原子的加入没有破坏 Pt_5 团簇的幻数特性.

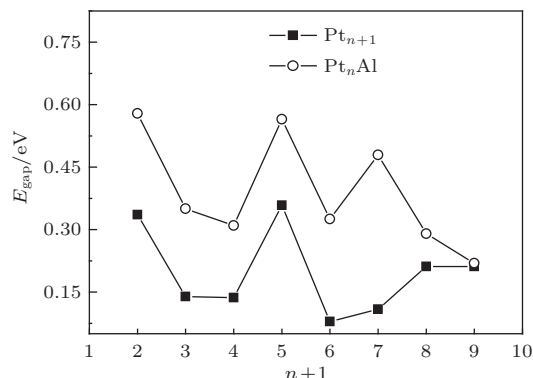


图 7 Pt_{n+1} , Pt_nAl 团簇的 HOMO-LUMO 能隙 E_{gap}

同时, 对 Pt_nAl 团簇的 Mulliken 电荷布局进行了分析, Pt_nAl 团簇中 Al 原子及 Pt 原子所带电荷随团簇尺寸的变化见表 2. 从表中可以看到 Al 原子所带电荷都为正电荷, 除 Pt_7Al 团簇中一个 Pt 原子所带电荷为正 0.0482 e 外, 其余 Pt 原子所带电荷都为负电荷. 表明在 Pt_nAl 团簇中 Al 原子所带的电荷转移到 Pt 原子上, Al 原子是电荷的捐赠者, Pt 原子是电荷的接收者. 这种情况与 Y_nAl 和 Ti_nAl 团簇中电荷从 Ti 原子或 Y 原子转移到 Al 原子不同^[28,29].

表 2 Pt_nAl 团簇基态结构中 Al 原子及 Pt 原子所带电荷

团簇	Al 电荷/e			Pt 电荷/e					
PtAl	0.5562	-0.5562							
Pt ₂ Al	1.1826	-0.5913	-0.5913						
Pt ₃ Al	0.6622	-0.2202	-0.2213	-0.2207					
Pt ₄ Al	1.0131	-0.1495	-0.1495	-0.3571	-0.3570				
Pt ₅ Al	1.2614	-0.1330	-0.2971	-0.4012	-0.1329	-0.2971			
Pt ₆ Al	1.2446	-0.1173	-0.1173	-0.2523	-0.2523	-0.2527	-0.2527		
Pt ₇ Al	1.2698	-0.3436	-0.3436	-0.1596	-0.1596	-0.0573	0.0482	-0.2539	
Pt ₈ Al	1.2288	-0.1860	-0.1860	-0.0686	-0.0686	-0.0699	-0.2899	-0.2899	-0.0699

3.3 磁性分析

图8给出了纯Pt_{n+1}团簇和Pt_nAl团簇的平均每原子磁矩μ随总原子数的变化规律. 从图中可以看到Pt_nAl团簇的平均每原子磁矩与Pt_n团簇有相同的变化规律, 在原子数为2—4时随团簇尺寸单调减小, 4—8时随尺寸有奇偶振荡, 原子数为5和7的奇数团簇有较高的磁矩, 说明单个Al原子的加入对Pt_n团簇的平均每原子磁矩随尺寸的变化趋势没有影响, 但总体上降低了Pt_n团簇的平均磁矩.

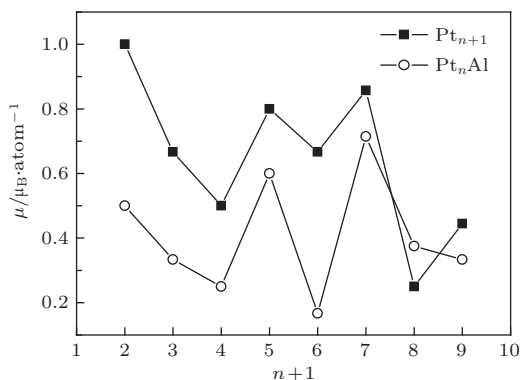


图8 Pt_{n+1}和Pt_nAl团簇的平均每原子磁矩μ

3.4 团簇的极化率

极化率表征了体系对外场的响应, 是描述体系光与非线性相互作用的基本参数, 可以用来表征物质的非线性光学效应产生的效率, 同时影响分子间的诱导力、色散力等长程相互作用, 以及碰撞过程的散射截面^[31]. 我们在BPW91/LANL2DZ

水平下计算了Pd_nAl (n = 1—8)团簇基态结构的极化率. 极化率张量的平均值⟨α⟩及极化率的各向异性不变量Δα由下式计算:

$$\langle\alpha\rangle = (\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ})/3, \quad (4)$$

$$\Delta\alpha = [((\alpha_{XX} - \alpha_{YY})^2 + (\alpha_{YY} - \alpha_{ZZ})^2 + (\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX})^2 + 6(\alpha_{XY}^2 + \alpha_{XZ}^2 + \alpha_{YZ}^2))/2]^{1/2}. \quad (5)$$

表3列出了Pt_nAl (n = 1—8)团簇基态结构的极化率张量、极化率张量的平均值⟨α⟩、每个原子的平均极化率⟨α⟩/n和极化率的各向异性不变量Δα. 从表中可以看到极化率张量主要分布在XX, YY, ZZ方向; 极化率张量在XY, XZ, YZ方向分量较少, 很多团簇都为零. Pt_nAl (n = 1—8)团簇基态结构的极化率张量平均值⟨α⟩随原子数n的增大而增大, 表明随着Pt原子数的增多, 团簇中的原子核和电子云分布易受外场的影响而发生变化, 富Pt团簇原子间的成键相互作用强, 非线性光学效应强, 容易被外加场极化. 每个原子的平均极化率随n的增大虽然出现振荡现象, 但整体上呈下降趋势, 表明Pt_nAl (n = 1—8)团簇的电子结构随Pt原子数的增加趋于紧凑. 团簇的极化率各向异性不变量随Pt原子数增多成振荡趋势. 在研究的范围内Pt₂Al团簇的极化率各向异性不变量为最大值, 说明团簇Pt₂Al对外场的各向异性响应较强; Pt₃Al的极化率各向异性不变量为最小值, 说明Pt₃Al团簇对外场的各向异性响应最弱, 各方向的极化率大小变化不大.

表3 Pt_nAl (n = 1—8)团簇基态结构的极化率

团簇	极化率						⟨α⟩	⟨α⟩/n	Δα
	α _{XX}	α _{XY}	α _{YY}	α _{XZ}	α _{YZ}	α _{ZZ}			
PtAl	60.304	0	60.304	0	0	117.276	79.295	39.647	56.972
Pt ₂ Al	83.719	0	83.719	0	0	214.035	127.158	42.386	130.316
Pt ₃ Al	134.712	0.022	134.637	0.089	0.001	169.294	146.214	36.554	34.620
Pt ₄ Al	151.900	0	231.739	0	0	160.436	181.358	36.272	75.932
Pt ₅ Al	186.175	-40.514	264.468	0	0	213.868	221.504	36.917	98.248
Pt ₆ Al	214.790	-0.007	286.375	0	0	260.254	253.806	36.258	62.744
Pt ₇ Al	220.500	8.442	358.240	0	0	288.122	288.954	36.119	120.186
Pt ₈ Al	295.780	32.656	300.553	0	0	358.228	318.187	35.354	82.606

4 结 论

本文利用密度泛函理论框架下的广义梯度近似方法研究了 Pt_nAl ($n = 1-8$) 团簇的几何结构、稳定性、电子性质和磁性等, 在计算中我们优化了大量的可能初始构型. 研究的结果表明: 除 Pt_2Al 外, 所有 Pt_nAl ($n = 1-8$) 团簇的基态结构都保持了与纯 Pt_{n+1} 团簇基态结构相似的框架, 且Al原子位于较高的配位点上. 此外, 得到的基态结构在 $n = 3$ 时从平面结构转变为三维结构, 当 $n > 6$ 时基态结构都是以八面体或十面体为基本框架形成. 通过分析平均结合能、能量二阶差分 and 能隙, 得到 PtAl 和 Pt_4Al 团簇相对其他团簇更稳定. Mulliken 电荷布居分析说明: 在 Pt_nAl 团簇中Al原子所带的电荷转移到Pt原子上, Al原子是电荷的捐赠者, Pt原子是电荷的接收者. 平均磁矩的分析说明单个Al原子的加入对 Pt_n 团簇的平均每原子磁矩随尺寸的变化趋势没有影响, 但总体上降低了 Pt_n 团簇的平均磁矩. Pt_nAl ($n = 1-8$) 团簇基态结构的极化率张量平均值 $\langle\alpha\rangle$ 随原子数随 n 的增大而增大, 表明随着Pt原子数的增多, 团簇中的原子核和电子云分布易受外场的影响而发生变化, 富Pt团簇原子间的成键相互作用强, 非线性光学效应强, 容易被外加场极化.

参考文献

- [1] Sebetci A, Güvenc Z B 2003 *Surf. Sci.* **525** 66
- [2] Xiao L, Wang L C 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 8605
- [3] Tian W Q, Ge M, Sahu B R, Wang D X, Yamada T, Mashiko S 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 3806
- [4] Futschek T, Hafner J, Marsman M 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 9703
- [5] Zhang X R, Yang X, Ding X L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 093601 (in Chinese)[张秀荣, 杨星, 丁迅雷 2012 中国物理 **21** 093601]
- [6] Cheng D J, Wang W C, Huang S P 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 16193
- [7] Corina M, Claude D, Daniel D 2002 *J. Catal.* **212** 125
- [8] Yuan D W, Wang Y, Zeng Z 2005 *J. Phys.* **122** 114
- [9] Gou J J, Yang J X, Dong D 2006 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **764** 117
- [10] Guo J J, Yang J X, Xu S L 2008 *J. At. Mol. Phys.* **25** 838 (in Chinese) [郭建军, 杨继先, 许生林 2008 原子与分子物理学报 **25** 838]
- [11] Zhang X R, Hong L L, Cui Y N, Zhang W 2009 *J. Mol. Sci.* **25** 192 (in Chinese) [张秀荣, 洪伶俐, 崔彦娜, 张伟 2009 分子科学学报 **25** 192]
- [12] Mandal M, Kundu S, Sau T K 2003 *Chem. Mater.* **15** 3710
- [13] Xu Y, Ruban A V, Mavrikakis M 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 4717
- [14] Baletto F, Ferrando R, Fortunelli A 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 3856
- [15] Jacob T, Muller R P, Goddard W A 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 9465
- [16] Wakabayashi N, Takeichi M, Uchida H 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 5836
- [17] Yamagishi S, Fujimoto T, Inada Y 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 8899
- [18] Chen Y Y, Shi Z, Zhou S M, Rui W B, Du J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 067504
- [19] Liu G, Wang W, Niu Y, Wu W 2001 *Corros. Sci. Prot. Technol.* **13** 106 (in Chinese)[刘刚, 王文, 牛焱, 吴维 2001 腐蚀科学与防护技术 **13** 106]
- [20] Pang Y, Guan H R, Sun X F, Jiang X X 1997 *Corros. Sci. Prot. Technol.* **9** 34 (in Chinese)[庞英, 管恒荣, 孙晓峰, 姜晓霞 1997 腐蚀科学与防护技术 **9** 34]
- [21] Zhang J J, Zhang H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4143 (in Chinese)[张建军, 张红 2010 物理学报 **59** 4143]
- [22] Michael W, Frank K, Tapan C 2008 *J. Alloys Compd.* **455** 130
- [23] Niu W X, Zhang H, Gong M, Cheng X L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 066802
- [24] Huang Y, Gou H Y, Liao Z W, Sun Q Q, Zhang W, Ding S J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2057 (in Chinese)[黄玥, 苟鸿雁, 廖忠伟, 孙清清, 张卫, 丁士进 2010 物理学报 **59** 2057]
- [25] Lü J, Qin J P, Wu H S 2013 *Acta Phys. Sin.* **63** 053101 (in Chinese) [吕瑾, 秦键萍, 武海顺 2013 物理学报 **63** 053101]
- [26] Wen J Q, Jiang Z Y, Li J Q, Cao L K, Chu S Y 2010 *Int. J. Quan. Chem.* **110** 1368
- [27] Wen J Q, Jiang Z Y, Hou Y Q, Li J Q, Chu S Y 2010 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **949** 91
- [28] Zhao G F, Zhang J, Jing Q 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 234312
- [29] Xiang J, Wei S H, Yan X H, You J Q, Mao Y L 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4251
- [30] Guo L 2009 *Comp. Mater. Sci.* **45** 951
- [31] Zhang X R, Gao C H, Wu L Q, Tang H S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5249 (in Chinese) [张秀荣, 高从花, 吴礼清, 唐会帅 2010 物理学报 **59** 5429]

A density functional theory study of small bimetallic Pt_nAl ($n = 1-8$) clusters*

Wen Jun-Qing^{1)†} Xia Tao¹⁾ Wang Jun-Fei²⁾

1) (College of Science, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

2) (Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

(Received 27 September 2013; revised manuscript received 22 October 2013)

Abstract

The geometries, stabilities and electronic properties of Pt_nAl ($n = 1-8$) clusters are calculated using density functional theory at BPW91/LANL2DZ level. The stabilities of the ground states of Pt_nAl ($n = 1-8$) clusters are discussed by means of the binding energy, the second difference in energy and energy gaps, and the magnetic properties. Mulliken charges are studied. The growth patterns for different sized Pt_nAl ($n = 1-8$) clusters are of Al-substituted Pt_{n+1} clusters and they keep a similar framework of the most stable Pt_{n+1} clusters except Pt_2Al . Al atoms in the ground state Pt_nAl isomer tend to occupy the most highly coordinated positions. The analyses of stabilities show that PtAl and Pt_4Al are more stable than other clusters. Mulliken population analysis shows that charges are transferred from Al atoms to Pt atoms, which indicates that Al atom acts as electron donor in all Pt_nAl clusters. The analysis of magnetic property shows that doping an Al atom reduces the average atomic magnetic moment of the host Pd cluster. Pt-rich clusters which have a strong nonlinear optical effect and are easy to polarize by external electromagnetic field.

Keywords: density-functional theory, Pt_nAl ($n = 1-8$) clusters, geometric structure, magnetic properties

PACS: 31.15.es, 36.40.Cg, 36.40.Qv

DOI: 10.7498/aps.63.023103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11247229), Science Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department, China (Grant No. 2013JK0629) and Provincial College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program, China (Grant No. Z12187).

† Corresponding author. E-mail: [wenjq2013@163.com](mailto:wenj2013@163.com)