

Au_nX_m ($n+m=4$, $X=Cu,Al,Y$)混合小团簇的结构和稳定性研究*

王红艳¹⁾ 李喜波^{1,2)} 唐永建²⁾ 谌晓洪¹⁾ 王朝阳²⁾ 朱正和¹⁾

¹⁾(四川大学原子与分子物理研究所 , 成都 610065)

²⁾(中国工程物理研究院激光聚变研究中心 绵阳 621900)

(2003 年 11 月 5 日收到 2005 年 3 月 16 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的 B3LYP 方法 , 优化了 Au_nX_m ($n+m=4$, $X=Cu,Al,Y$) 二元混合团簇的稳定结构 . 计算了稳定结构的平均结合能、电离势、电子亲和势、最高占据轨道能级和最低空轨道能级及二者间的能隙 . 结合 Mulliken 集居数分析研究了二元混合团簇稳定存在的规律 , 得出掺杂可以增强团簇稳定性的结论 .

关键词 : 混合团簇 , 结合能 , 能隙 , 分子轨道集居数

PACC : 3640, 3640B, 3120A, 3130J

1. 引言

混合团簇是由若干个两种或两种以上的原子、分子或离子组成的相对稳定的聚集体 , 以物理或化学结合力而形成 , 其性质依赖于它们的组分和尺寸大小 . 近年来 随着单一成分团簇研究的逐步深入 , 混合团簇研究逐渐成为现代团簇科学的前沿课题 , 在催化科学、表面科学、纳米科学与技术等领域混合团簇都具有广泛的应用 .

由于贵金属团簇具有典型的电子壳层结构 , 人们对它们的研究比较多 , 我们已系统地从理论上研究了 Cu_n , Ag_n , Au_n 单一团簇的结构和电子性质^[1-3]. 而对贵金属混合团簇的研究 , 实验方面仅有少量报道 , 如 Wim 等^[4] 利用双激光溅射不同金属靶 制得了 $Au_nX_m^+$ ($X=Cu,Al,Y,Zn$) 二元团簇 , 并采用质谱技术研究了其稳定效应 ; Heinebrodt 等^[5] 用飞行时间质谱研究了 $Au_nX_m^+$ ($X=Al,Zn,Cs$) 的稳定性和离解能 , 证明了 Au 混合二元团簇的电子壳层效应 . 理论研究方面 , Metadjer 等^[6] 采用紧束缚势方法计算了 $CuAu$, $CuAu_2$, $CuAu_3$ 和 Cu_6Au_8 团簇的结构和态密度 . 随着配位数的增加 , Cu-Au 间的核间距和相互作用势增加 ; Lopez 等^[7] 也应用多体势方法模拟了 Au-Cu 团簇的结构和热力学性质 . 对 Au 混合

团簇的从头计算亦有相关的报道 , 例如 : Alexander 等^[8] 用从头算法研究了 Au_2S 和 Ag_2S 等团簇的性质 , Vlasta 等^[9] 应用密度泛函理论系统地对 Ag_mAu_n ($3 \leq m+n \leq 5$) 混合团簇进行了研究 , 而 Wu 等^[10] 亦用密度泛函理论对 Au_nPd_m 混合团簇进行了计算 . 本文也采用曾被成功应用的密度泛函理论对 Au_nX_m ($n+m=4$, $X=Cu,Al,Y$) 混合团簇做进一步系统的研究 .

对于 Au_4 小团簇 , 其结构简单 , 理论和实验上对它的研究较多^[11-13]. 本文对在 Au_4 团簇中掺入 Cu, Al 和 Y 元素后的结构和电子性质的变化情况进行比较分析 , 研究了二元混合金属团簇的形成及相互间的转化规律 , 计算了这些小团簇的电子性质 . 这对进一步了解 Au 混合二元团簇的结构、成键特性及形成规律以及指导激光溅射反应产生新型团簇都有一定的意义 .

2. 计算方法

对于重金属和过渡金属元素 , 常采用相对论有效原子实势模型 , 即将原子轨道分为价轨道和原子实轨道两部分 , 由原子轨道波函数产生全部角动量的价轨道 Φ_l ($0 < l < L$) , 这里 L 大于任何一个原子实轨道的角动量 , 对重元素($Z > 36$)采用 Cowan-

* 国家自然科学基金(批准号 :10276028)资助的课题 .

Griffin 相对论 Hartree-Fock 波函数, 将全电子的价轨道转化为光滑、无节点、在价空间范围内适合的赝轨道 Φ_l , 对每一个 l , 采用赝轨道 Φ_l 转化为单电子 Schrödinger 方程的解, 导出有效原子实势 U_l , 要求 Φ_l 在 U_l 势场中给出与 Φ_l 相同的轨道能 ϵ_l , 总的有效实势 $U(r)$ 用投影算符 $P_l = |l\ l|$ 表示如下:

$$U(r) = U_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} [U_l(r) - U_L(r)]P_l, \quad (1)$$

式中 $U_L(r)$ 为其中具有最大角动量 L 轨道的有效原子势, 然后将 $U(r)$ 拟合为 Gaussian 函数形式,

$$\sum_k d_k r^{n_k} \exp(-\xi_k r^2) \quad (n_k = 0, 1, 2, \dots). \quad (2)$$

Au, Cu, Al 和 Y 的相对论有效原子实势已在文献[14] 中给出, 在推导过程中考虑了轨道扩展和收缩的相对论效应以及自旋-轨道耦合效应。

对于 Au, Cu, Al 和 Y 单一成分团簇, 已采用含有效原子实势的价基集合(RECP/LANL2DZ)进行了结构和性能研究, 得到了可靠的结果。本文采用相同基集合, 应用 B3LYP 方法优化四原子的 Au 二元混合团簇的电子结构。B3LYP 方法被广泛应用于研究过渡金属体系^[15], 它将包含梯度修正的 Becke 交换泛函和包含梯度修正的 Lee, Yang 和 Parr 相关泛函

联系在一起, 局域相关泛函按常规采用 Vosko, Wilkhe 和 Nusai(VWN)局域自旋密度处理, 得到 Becke 三参数的泛函,

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + c_0 (E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + c_X \Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + c_C (E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}). \quad (3)$$

通过调节参数 c_0 , c_X 和 c_C 的值(由 Becke 拟合到 G1 分子组决定)^[16-18], 可以优化控制交换能和相关能修正, 较好地反应了 d-d 轨道间的电子相关效应。

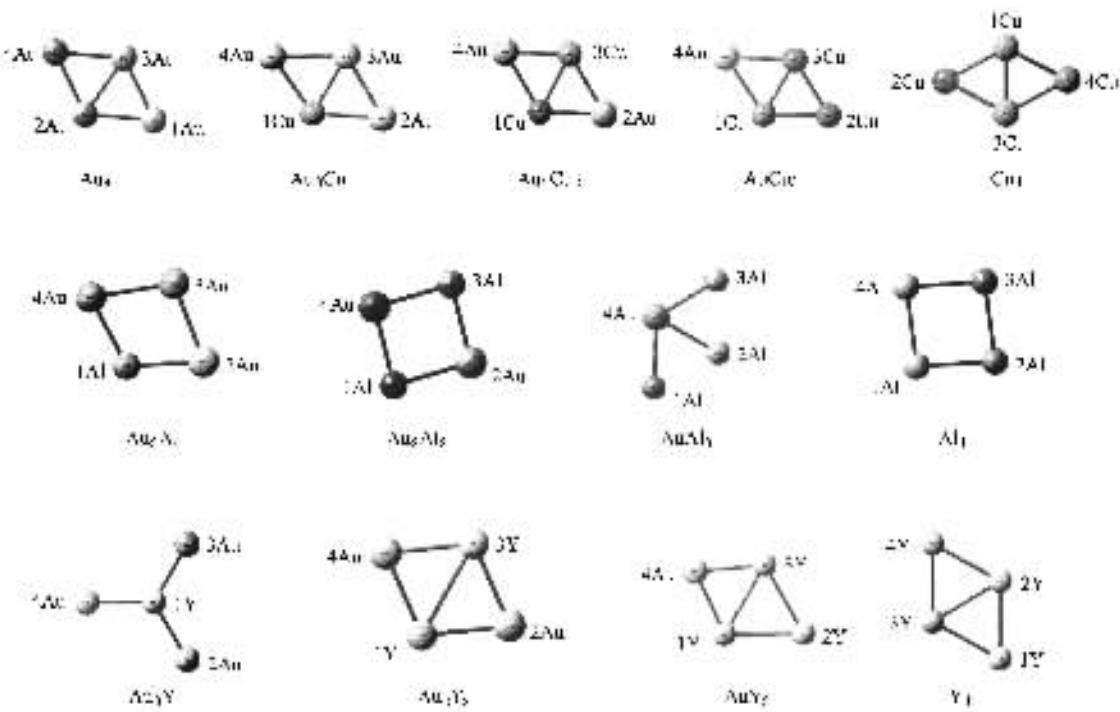
3. 结果及讨论

3.1. Au_nX_m ($n+m=4$, $X=\text{Cu}, \text{Al}, \text{Y}$) 团簇的稳定结构

将 Cu, Al 和 Y 作为掺杂原子, 分别取代 Au_4 团簇中的 Au 原子, 设计并优化了 Au_nX_m ($n+m=4$, $X=\text{Cu}, \text{Al}, \text{Y}$) 混合团簇的各种可能构型(线性($D_{\infty h}$ 或 $C_{\infty v}$) 平面三角形(C_{2v} 或 C_{3v}) 四边形(D_{2h} 或 D_{4h}) 和三角锥形(T_d) 及其变异体。在对计算的所有结果中, 将能量最低的结构作为初步的基态构型(图 1), 然后对此基态构型再进行振动频率计算, 其结果均列于表 1 中。

表 1 Au_nX_m ($n+m=4$, $X=\text{Cu}, \text{Al}, \text{Y}$) 混合团簇的性质参数

团簇	对称群及电子状态	平均键长/nm	能量/a.u.	振动频率/cm ⁻¹
Au_4	$D_{2h}^1 A_g$	$\text{Au}-\text{Au} = 0.27517$	-541.9305005	30.91, 62.50, 65.85, 83.69, 136.44, 154.95
Au_3Cu	$C_{2v}^1 A_1$	$\text{Cu}-\text{Au} = 0.25803$ $\text{Au}-\text{Au} = 0.27338$	-602.6441169	37.87, 66.44, 98.89, 103.40, 173.56, 201.53
Au_2Cu_2	$D_{2h}^1 A_g$	$\text{Cu}-\text{Cu} = 0.24026$ $\text{Au}-\text{Cu} = 0.25572$	-663.3498905	42.53, 92.49, 104.32, 161.71, 214.67, 219.45
AuCu_3	$C_{2v}^1 A_1$	$\text{Cu}-\text{Cu} = 0.24031$ $\text{Au}-\text{Cu} = 0.25776$	-724.006985	49.21, 106.40, 119.21, 144.28, 217.45, 238.94
Cu_4	$C_{2v}^1 A_1$	$\text{Cu}-\text{Cu} = 0.24252$	-784.6591641	57.17, 109.34, 111.76, 145.93, 216.10, 251.70
Au_3Al	$C_{2v}^1 A_1$	$\text{Au}-\text{Al} = 0.25341$ $\text{Au}-\text{Au} = 0.27484$	-408.4914292	38.03, 54.96, 106.15, 108.12, 201.89, 278.41
Au_2Al_2	$D_{2h}^1 B_{3g}$	$\text{Au}-\text{Al} = 0.25713$	-274.9637145	71.22, 72.01, 186.88, 189.57, 231.56, 277.48
AuAl_3	$C_{2v}^1 A_2$	$\text{Au}-\text{Al} = 0.26203$	-141.4464501	-18.97, 111.84, 145.52, 149.67, 246.89, 247.07
Al_4	$D_{2h}^1 B_{3u}$	$\text{Al}-\text{Al} = 0.28682$	-7.896074	56.07, 76.26, 207.64, 212.85, 226.59, 251.04
Au_3Y	$C_{2v}^1 A_1$	$\text{Au}-\text{Y} = 0.26913$	-444.5024812	30.40, 30.66, 35.84, 110.62, 219.32, 220.23
Au_2Y_2	$D_{2h}^1 A_g$	$\text{Y}-\text{Y} = 0.33684$ $\text{Au}-\text{Y} = 0.28657$	-346.8520149	-49.23, 73.65, 96.83, 111.72, 160.37, 177.68
AuY_3	$C_{2v}^1 A_1$	$\text{Au}-\text{Y} = 0.28657$ $\text{Y}-\text{Y} = 0.30333$	-249.1907118	-21.27, 80.74, 102.73, 126.51, 155.22, 166.92
Y_4	$D_{2h}^1 A_g$	$\text{Y}-\text{Y} = 0.32646$	-151.49499080	-147.92, 52.01, 62.75, 93.05, 115.90, 164.91

图 1 Au_nX_m ($n+m=4$, $X=\text{Cu}, \text{Al}, \text{Y}$) 混合团簇的基态构型

单一成分团簇 Au_4 、 Cu_4 、 Al_4 和 Y_4 的能量最低构型为菱形, 对称性相同, 都属于 D_{2h} 群, 平均键长依次为 0.27517, 0.24252, 0.28682 和 0.32646 nm。 Au_4 、 Cu_4 、 Al_4 团簇相应的振动频率均为正, 但 Y_4 团簇的振动频率在 147.92 cm^{-1} 处有一虚频, 表明 Y_4 团簇为非稳定的过渡态。 Au_4 团簇中掺入 Cu 原子后形成的 Au-Cu 混合团簇的振动频率为正, 即 Au-Cu 团簇可以任何比例形成稳定混合团簇。 Au_4 团簇中掺入一个和两个 Al 原子所形成的混合团簇 Au_3Al 和 Au_2Al_2 都可以稳定存在, 而 AuAl_3 在 -18.97 cm^{-1} 处有一虚频, 不能稳定存在。对于 Au-Y 体系只有 Au_3Y 团簇稳定存在, 对称群变为 C_{2v} 群。

3.2. Au_nX_m ($n+m=4$, $X=\text{Cu}, \text{Al}, \text{Y}$) 团簇的稳定性变化规律

为了研究 Au 混合团簇的电子特性, 固定团簇正离子和负离子具有中性团簇的平衡构型, 采用 B3LYP/LANL2DZ 方法计算其能量。团簇的电离能定义为中性团簇基态总能量与正离子团簇基态总能量之差, 不考虑团簇结构发生弛豫而吸收的能量, 同样团簇的电子亲和能定义为负离子团簇基态总能量与中性团簇基态总能量之差, 计算结果列于表 2。表 2 中还列出了稳定存在的 Au 混合团簇的平均结合能

和轨道的能量分布。

表 2 Au_nX_m ($n+m=4$, $X=\text{Cu}, \text{Al}, \text{Y}$) 团簇的电子性质

团簇	E_b/eV	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	E_{gap}/eV	团簇电离能/eV	电子亲和能/eV
Au_4	4.6630	-6.1671	-4.2287	1.9383	7.9575	2.5275
Au_3Cu	5.6588	-6.1132	-3.6957	2.4175	7.9410	2.0383
Au_2Cu_2	6.4412	-6.1061	-2.9786	3.1275	7.9824	1.3862
AuCu_3	5.8989	-5.4497	-2.9267	2.5231	7.2921	1.3896
Cu_4	5.2229	-4.7539	-2.8483	1.9057	6.5886	1.3353
Au_3Al	6.5044	-6.1428	-3.2810	2.8619	7.8936	1.6622
Au_2Al_2	5.9337	-3.8758	-2.9895	0.8863	5.6320	2.1223
Al_4	4.4599	-4.8394	-3.0701	1.7693	6.5082	1.8091
Au_3Y	9.9453	-6.7521	-2.9710	3.7811	8.4948	1.0040
Y_4	2.8934	-2.6404	-2.4583	0.1820	4.4031	-1.2487

分析各团簇的结合能可得到团簇间的相对稳定性。结合能 E_b 为组成团簇的各个原子能量与各团簇总能量的差值, 能量越高团簇的相对稳定性就越高。从表 2 可知, 单一成分团簇的稳定性为: $\text{Cu}_4 > \text{Au}_4 > \text{Al}_4 > \text{Y}_4$ 。 Au_4 团簇中掺入 Cu, Al 和 Y 原子后, 混合团簇的结合能增大。 Au_3Y 团簇的结合能最高, Au_2Cu_2 和 Au_3Al 的结合能次之。这是因为掺杂后, 键长缩短, 原子间的相互作用力增加, 稳定性提高。

团簇体系的前线轨道能级反映了其动力学性质。表 2 还列出了 B3LYP/LANL2DZ 水平上的 Au_nX_m

($n + m = 4$, $X = \text{Cu}, \text{Al}, \text{Y}$) 的各种团簇的最稳定构型的最高占据分子轨道能级 E_{HOMO} 和最低空分子轨道能级 E_{LUMO} 以及两者之间的能隙差 E_{gap} 。最高占据分子轨道的能级反映了团簇分子失电子能力的强弱, 按 Koopmans 定理, 最高占据分子轨道能级的负值代表该物质的第一电离能, 电离能越低最高占据分子轨道能级就越高, 该物质越易失去电子, 而最低空分子轨道能级在数值上与分子的电子亲和势相当, 最低空分子轨道能级越低, 该物质越易得到电子。从表 2 可看出, 各团簇的最高占据分子轨道能级均为负值, 说明团簇不易失去电子, 最低空分子轨道能级也为负, 证明该物质易得电子。由此可证实实验上易观察到的 Au_nX_m ($n + m = 4$, $X = \text{Cu}, \text{Al}, \text{Y}$) 团簇负离子的结论, 实验中将产生大量阴离子团簇。能隙差的大小反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力, 在一定程度上代表分子参与化学反应的能力。如表 2 中所列, 单一成分团簇的能隙较小, 化学活性较大, 掺入杂质原子后, 能隙增大, 稳定性增强, 即掺杂

增强了团簇的稳定性。

3.3. 分子轨道集居数分析

分子轨道是分子中的单电子波函数, 它是由分子中原子轨道线性组合而成,

$$\Psi_i = \sum_{r,k} C_{ir_k} \phi_{r_k},$$

这里, Ψ_i 为第 i 个占据分子轨道, ϕ_{r_k} 为原子 k 的第 r 个原子轨道。根据 Mulliken 集居数分析方法, 分子轨道 Ψ_i 中属于原子轨道 ϕ_{r_k} 的集居数为

$$N(i, r_k) = N(i)C_{ir_k}^2 + 2N(i) \sum C_{ir_k} C_{is_L} S_{r_k s_L} \\ \times \frac{C_{ir_k}^2}{C_{ir_k}^2 + C_{is_L}^2}, \quad (4)$$

式中, $N(i)$ 为 Ψ_i 的轨道占据数, $S_{r_k s_L}$ 为 ϕ_{r_k} 和 ϕ_{s_L} 之间的重叠矩阵元。(4) 式中第一项为属于 ϕ_{r_k} 的净集居数, 第二项为与其他原子轨道重叠集居数, 相应的电子结构带能为 $E_i N(i)$, E_i 为分子轨道 Ψ_i 的能量

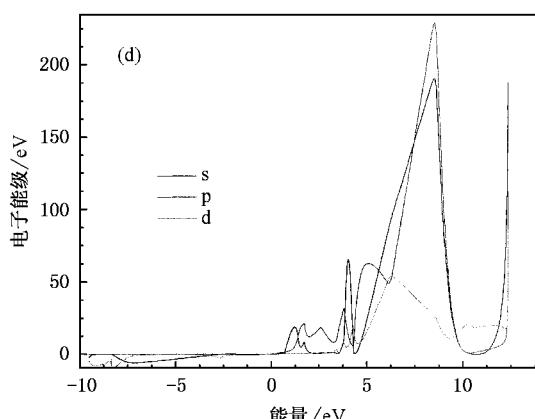
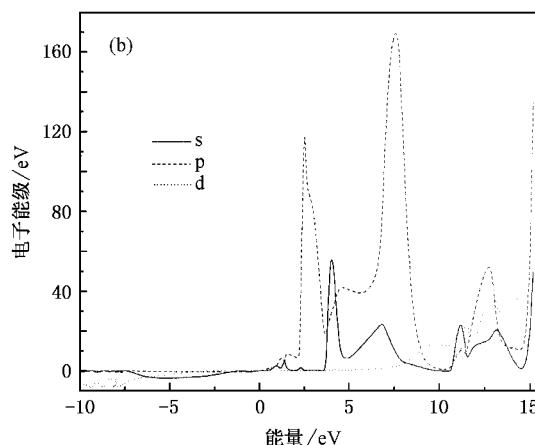
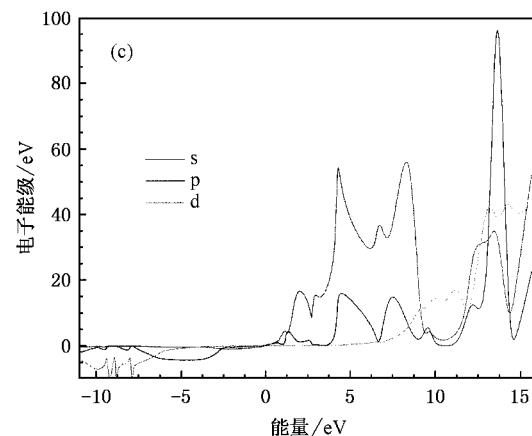
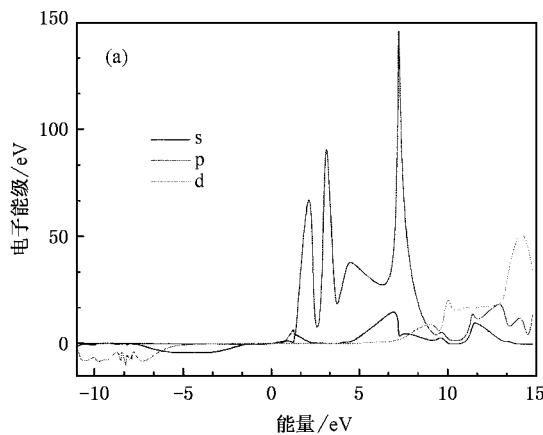


图 2 分子轨道的电子结构带能 (a) Au_4 (b) Au_3Cu (c) Au_3Al (d) Au_3Y

本征值.在所有被占据分子轨道中属于 ϕ_{r_k} 的总集居数为

$$N(r_k) = \sum_i N(i, k).$$

原子 k 的总集居数为

$$N(k) = \sum_i \sum_r N(i, r_k).$$

应用 Mulliken 集居数分析方法计算了 Au_4 , Au_3Cu , Au_3Al 和 Au_3Y 团簇中不同原子轨道的不同原子集居数(表 3).图 2 给出四种团簇中,各分子 s, p, d 轨

道的电子结构带能.

由 Mulliken 集居数分析发现(1)分子轨道的成键主要由 s, p 轨道电子贡献,在 Au_4 , Au_3Cu 和 Au_3Al 中 p 轨道电子贡献大于 s, d 轨道电子,而 Au_3Y 中 s, p 轨道电子的贡献几乎相同,但由于轨道杂化,s, p, d 轨道成分出现于所有的分子轨道.(2)在四种团簇中都发生了 s 轨道电荷向 p 轨道转移,这可能更有利形成具有方向性的键.(3)所有分子轨道均具有明显的分裂特征.

表 3 原子轨道的总集居数

Au_4			Au_3Cu			Au_3Al			Au_3Y		
s	p	d	s	p	d	s	p	d	s	p	d
3.2581	6.0593	9.8369	2.1711	6.1391	9.8869	1.4498	0.5344	0.0000	1.7105	5.8909	1.0989
2.7418	6.2177	9.8862	3.4227	6.0977	9.8454	3.4284	6.2134	9.8661	3.9027	6.1030	9.7608
2.7418	6.2177	9.8862	2.9484	6.2421	9.8808	3.0159	6.1043	9.8798	3.9030	6.1030	9.7608
3.2581	6.0593	9.8369	3.4227	6.0977	9.8454	3.4284	6.2422	9.8661	3.9027	6.1030	9.7608

4. 结 论

采用密度泛函理论,通过对 Au_4 团簇中分别掺入 Cu, Al 和 Y 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的分析,得出了一些二元混合团簇稳定性的初步规律.

(1) 元素可以任何比例形成较稳定的混合团簇,

异族元素只能按一定比例形成较稳定的混合团簇.

(2) 掺杂使团簇的结合能增大,混合团簇的稳定性增强.

(3) 单一成分团簇的能隙较小,化学活性较大,掺杂后能隙有所增加,团簇的稳定性增强.

(4) 分子轨道集居数分析表明,重叠集居主要由 p 轨道电子提供, Au 团簇及其混合小团簇具有较强方向性.

- [1] Wang H Y, Li C Y, Tang Y J et al 2004 *Chin. Phys.* **13** 677
- [2] Li X B, Wang H Y, Tang Y J et al 2004 *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* **21** 388 (in Chinese) 李喜波、王红艳、唐永建等 2004 原子与分子物理学报 **21** 388]
- [3] Mao H P, Wang H Y, Ni Y et al 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1766 (in Chinese) 毛华平、王红艳、倪 羽等 2004 物理学报 **53** 1766]
- [4] Wim B, Frederik V, Florin D et al 1999 *Chem. Phys. Lett.* **314** 227
- [5] Heinebrodt M, Malinowski N, Tast F et al 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 9915
- [6] Metadjer N, Laref A, Khelifa B et al 2001 *Superlat. Microsc.* **30** 21
- [7] Lopez M J, Marcos P A, Alonso J A 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 1056
- [8] Alexander B, Andrei S 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 3096
- [9] Vlasta B K, Jaroslav B, Roland M et al 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 3120
- [10] Wu Z J, Zhou S H, Shi J S et al 2003 *Chem. Phys. Lett.* **368** 153
- [11] Balasubramanian K, Feng P Y, Liao M Z 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 3561
- [12] Bauschlicher C H W, Langhoff J S R, Partridge H 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 8133
- [13] Ho J, Ervin K W, Lineberger W C 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 6987
- [14] Hay P J, Wadt W R 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 299
- [15] Labanowski J K, Andzelm J W 1991 *Density Functional Methods in Chemistry* (New York: Springer-Verlag)
- [16] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [17] Pople J A, Head-Gordon M, Fox D J et al 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 5622
- [18] Curtiss L A, Jones C, Trucks G W et al 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 2537

Structures and stabilities of Au_nX_m ($n + m = 4$, $X = \text{Cu}, \text{Al}, \text{Y}$) clusters^{*}

Wang Hong-Yan¹⁾ Li Xi-Bo^{1,2)} Tang Yong-Jian²⁾ Chen Xiao-Hong¹⁾ Wang Chao-Yang²⁾ Zhu Zheng-He¹⁾

²⁾*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

²⁾*Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*

(Received 5 November 2003, revised manuscript received 16 March 2005)

Abstract

The equilibrium geometries and electronic structure properties of mixed Au_nX_m ($n + m = 4$, $X = \text{Cu}, \text{Al}, \text{Y}$) have been obtained by using the B3LYP hybrid which is based on non-local density functional theory method. The binding energies, ionization potential, electron affinity, the highest occupied molecular orbital energy level, lowest unoccupied molecular orbital energy level and the energy gaps of them have been calculated. By analyzing the properties of electrons using the Mulliken population method, it is concluded that impurity increases the stabilities of Au cluster. When Cu, Al and Y doped in Au_4 cluster, the energy gaps reduce and the binding energies increase.

Keywords : mixed cluster, binding energy, energy gap, molecule orbital population

PACC : 3640, 3640B, 3210A, 3130J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10276028).