

Au_n (n = 2—9) 团簇的几何结构和电子特性^{*}

毛华平^{1,2)} 王红艳^{1)†} 倪羽¹⁾ 徐国亮¹⁾ 马美仲¹⁾ 朱正和¹⁾ 唐永建³⁾

¹⁾ 四川大学原子分子物理所, 成都 610065)

²⁾ 重庆三峡学院化学系, 万州 404000)

³⁾ 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2003 年 7 月 24 日收到, 2003 年 9 月 24 日收到修改稿)

采用密度泛函 DFT 中的 B3LYP 方法, 选择 LANL2DZ 基组, 对 Au_n (n = 2—9) 小团簇的各种可能结构进行优化, 得到了它们的基态平衡结构并计算出其原子化能. 研究表明, 随着团簇尺寸的增大, 单个原子的平均原子化能逐渐增大. 同时分析了团簇的能级分布、最高占据轨道与最低空轨道之间形成的能级间隙, 计算出了电子亲和能和电离势, 计算值与实验值非常接近. 最后分析了费米能级、电子亲和能和电离势形成“奇-偶”振荡效应的原因.

关键词: Au 团簇, 平衡几何结构, 能隙, 电子性质

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

1. 引言

原子团簇的结构和性质研究是当今物理学和材料学中的一个热门课题. 团簇的空间尺度为 10^{-8} — 10^{-8} m, 其性质既不同于单个原子、分子, 也不同于固体或液体. 它不能用两者性质作简单线性外延或内插得到. 因此人们把团簇看作是介于原子、分子与宏观固体之间物质结构的新层次或新凝聚态, 即介观层次, 是各种物质由原子、分子向体相 (bulk phase) 物质转变的中间过渡态, 或者说是代表了凝聚态物质的初始态.

过渡金属团簇特别是 Au 团簇, 是近年来令人感兴趣的团簇, 由于其独特的物理和化学性质而被广泛地应用于催化反应、材料吸附^[1-4]和光的吸收中^[5-7]. 近十年来, 人们用不同的理论方法研究金原子团簇. Ermiler 等^[8]用相对论有效原子势 (RECP) 的 MCSCF-CI 方法研究了 Au₂ 的基态; Garzón 等^[9, 10]采用半经验多体势计算 Au_n 团簇, 但是用 HF 和 post-HF 的从头计算方法研究团簇的尺寸大小不超过三聚物 (Au₃); Bauschlicher 等^[11, 12]采用 Hay 和 Wadt^[13, 14]的 11 个价电子 (5d¹⁰6s) 相对论有效势基集合对 Au₂, Au₃ 进行了深入研究; Balasubramanian

等^[15-17]采用赝势价电子的旋-轨耦合研究 Au₄-Au₆ 团簇, 这些对金团簇的计算与实验值相比, 不是很满意. 由于金团簇电子结构的复杂性, 对 Au 体系考虑旋-轨耦合和电子相关效应是很重要的, 这种计算的不确定性对 Au 的影响比 IB 族的其他金属团簇的影响更大, 对其研究需要考虑电子相关效应和几何异构体. 在简单金属和过渡金属团簇之间, 贵金属团簇是联系理论和计算方法的纽带. 在大多数情况下, 对团簇纳米尺度体系的结构和电子特性的研究是很困难的, 必须依靠对计算方法的探索. 密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 方法对于处理简单的金属团簇和较大一点金属团簇是很成功的. 本文用 DFT 方法, 采用 19 (5s²5p⁶5d¹⁰6s) 价电子壳层基集合的相对论有效势 (19-RECPs) 研究 Au₂-Au₉ 的小团簇. 用自旋极化梯度相关的 Becke^[18]-Lee-Yang-Parr^[19] (B3LYP) 方法, 选择 LANL2DZ 基组进行计算. 同时还讨论了团簇的电子性质: 电子亲和能 (EA), 电离势 (IP) 及其变化规律, 并与实验值进行比较. 为进一步研究 Au 的混合团簇提供参考.

2. 计算方法

采用 Gaussian 98 程序进行 DFT 计算, 用含有电

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10276028) 资助的课题.

[†] E-mail: wanghyxx @ 163.net

子相关效应校正的 DFT 中的 B3LYP 方法(由 Becke^[18]建议的杂化交换函数和 Lee-Yang-Parr 相关函数^[19]组成),选择 LANL2DZ 基组.自洽过程以体系的能量是否收敛为依据,能量收敛精度优于 10^{-6} a.u..对于 Au_n ($n = 2-9$) 的团簇结构,我们就各种不同的拓扑构型和可能的自旋多重性分别进行键长,键角优化.例如,对于 Au_4 团簇,研究了 $D_{\infty h}$, C_{2h} , C_{2v} , D_{2h} 和 T_d 构型,结合可能的自旋多重性为 1, 3 和 5 分别进行优化.为了节省机时,优化分两个步骤.首先任意给出某一构型的键长、键角的初始值,较小的收敛精度(一般为 10^{-4} a.u.)进行初优化.然后在第一步的基础上,以第一步优化出的键长、键角、二面角作为第二次优化的初始值,优化精度提高为 10^{-6} a.u..再进一步优化,能量最低的构型为平衡的基态结构.例如 Au_4 团簇通过优化后,基态构型为

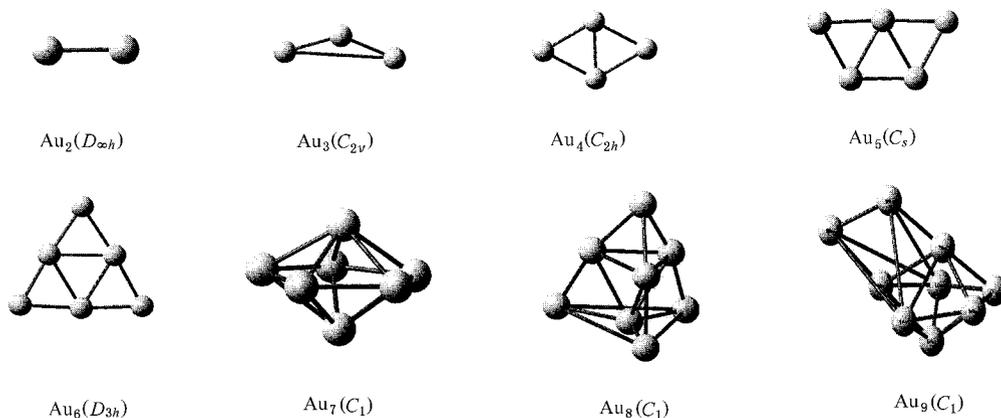


图1 Au_2-Au_9 团簇的基态结构及所属对称群

化平衡结构的键长为 0.25733nm,基电子态 $^1\Sigma_g^+$ 的振动频率 $\omega_e = 180.13477\text{cm}^{-1}$,与实验值^[20]键长为 0.24719nm、振动频率 $\omega_e = 190.9\text{cm}^{-1}$ 很接近. Au_3 团簇的基电子态为 2B_2 ,具有 C_{2v} 对称性,能量为 -406.420506a.u. ,离解能为 2.75eV, Au_3 的三个原子构成等腰三角形,其键长分别为 0.26404nm(腰)和 0.49736nm(底边),键角 $\theta = 140.723^\circ$;同时 Au_3 团簇分子还有两个与基态能量非常相近的低激发态结构,它们分别是 $D_{3h}(^4A_1')$,构型为等边三角形,键长为 0.30359nm,键角为 60.0° ,能量为 -406.333039a.u. 和 $D_{\infty h}(^2\Sigma_u)$ 构型为直线形,键长为 0.26522nm,键角为 180.0° ,能量为 -406.419556a.u. .基态 C_{2v} 构型与低激发态 $D_{\infty h}$ 构型的团簇能量仅相差 0.02585eV. $C_{2i}(^2B_2)$ 构型是 Jahn-Teller 畸

C_{2h} .图1为已优化的 Au_2 到 Au_9 小团簇基态结构.图2和图3分别为 Au_n ($n = 2-9$) 团簇的能级分布和电子特性.表1和表2分别列出了 Au_n ($n = 2-9$) 的几何结构参数(对称性、平均键长、平均配位数及原子化能等)和电子特性参数.

3. 计算结果与讨论

3.1. 平衡几何结构

采用 RECP 和 DFT 中的 B3LYP/LANL2DZ 方法对 Au_2-Au_9 团簇所有可能的几何结构进行键长和键角全面优化,根据能量最低的原理得到了 Au_2-Au_9 团簇的稳定基态结构,如图1所示(括号内为所属点群).

从图1可知, Au_2 是线性结构,属于 $D_{\infty h}$ 群;优

变所致,这个结构与 Howard 等人^[21]应用电子自旋共振谱(ESR)的研究结果相吻合.由于 Jahn-Teller 效应,在优化的几何结构中没有发现稳定的 $Au_4(T_d)$ 团簇分子构型存在, Au_4 最稳定的构型是平面菱形 $C_{2h}(^1A_g)$,它是由两个边长各为 0.2700nm 的等边三角形构成的. Au_5 为平面近似等腰梯形结构,基态构型是 $C_{2v}(^2A_1)$.六聚体 $Au_6(D_{3h}, ^1A_1')$ 的基态结构是由四个小等边三角形构成的一个大等边三角形,偶极矩为 0.0000Debye, Au_6 是完全对称的. Au_2-Au_6 基态是平面构型,这与 Bravo-Perez 等人^[22]的研究报告一致.表1列出了文献[22]中采用 11-RECP 基集合, MP2 方法,计算得到团簇的原子化能值与本文的计算结果的趋势相同,即随着团簇尺寸的增大,原子化能逐渐增大.虽然方法和基集合与本文不同,但基态

的构型是一致的.从 Au₇ 开始出现空间立体结构, Au₇(C₁)为八面体构型, Au₈ 和 Au₉ 都属于 C₁ 群.

在图 1 中,对于具有标准构型的团簇,标出不等价的键长是很容易的,由于大多数团簇的构型都是某一标准构型的变形,原子之间的键长一般是不相同的.定义平均键长 $\bar{R} = \frac{1}{N_b} \sum_i R_{ij}$, R_{ij} 是两个最近邻原子 i, j 之间的距离, N_b 是总键数.由于 R_{ij} 是变化的,将团簇中与某原子的距离不超过最小距离

15% 的原子视为该原子的最近邻,则平均配位数 CN = $\frac{1}{n} \sum_i in_i$, i 是具有 n_i 个最近邻的原子数.表 1 列出 Au₂-Au₉ 的电子状态、所属点群、能量、平均键长、平均配位数及原子化能.从表 1 中可以看出 Au₂ 和 Au₃ 的原子化能与实验值非常接近. Au₉ 的原子化能是 1.4122eV,与体相的原子化能(3.8eV)相比小了许多,这是因为 Au₉ 的平均数 4.67 比体相的平均配位数 12 小.

表 1 Au_n(n = 2—9)团簇的性质参数

团簇	对称性	E/a. u.	\bar{R}/nm	CN	AE/eV ^a	E _b /n(eV) ^[22]	实验值/eV ^[23]
Au ₂	D _{∞h}	- 270.9484	0.2573	1	1.8734(0.9367)		1.8802
Au ₃	C _{2v}	- 406.4205	0.2640	2	2.7525(0.9175)	1.05	2.7528
Au ₄	C _{2h}	- 541.9305	0.2751	2.5	4.6623(1.1656)	1.45	
Au ₅	C _{2v}	- 677.4343	0.2814	2.8	6.4064(1.2813)	1.59	
Au ₆	D _{3h}	- 812.9703	0.2769	2.7	9.0240(1.5040)	1.89	
Au ₇	C ₁	- 948.4230	0.2876	4.28	9.3760(1.3394)		
Au ₈	C ₁	- 1083.9580	0.2837	4.5	11.9660(1.4957)		
Au ₉	C ₁	- 1219.4251	0.2893	4.67	12.7095(1.4122)		
金体相(实验值)							
Au _∞			0.2880 ^[24]	12 ^[23]	3.8 ^[23]		

a 注: 括号里的值为每个原子的原子化能(AE).

3.2. 团簇的能级分布

Au 原子的 d 壳层有 10 个电子,是满壳层,价电子 s 层只有一个电子,在凝聚态中,由于 d 层的能量比费米能级低,因此这些价电子表现在壳层结构中就像自由电子.同时电子由于边界的限制,当金属的体积减小到纳米量级时能谱将分裂而不连续.我们用 B3LYP 方法研究 Au₂ - Au₉ 团簇的基态结构的能级.图 2 是能级的计算值,图中实线为占有轨道,虚线为空轨道.费米能级定义为最高占据轨道,为了与实验值进行比较,计算了 Au_n(n = 2—9)团簇最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)之间的能隙(HLG),电子亲和能和电离势,如表 2 所示.我们在 Au₂ - Au₉ 团簇优化结果的基础上,对 Au₂⁻ - Au₉⁻ 团簇负离子和 Au₂⁺ - Au₉⁺ 团簇正离子重新进行结构优化,加上正电荷或负电荷及对应的多重性,采用和 Au₂ - Au₉ 团簇优化时相同的 B3LYP 方法、相同的基集合和收敛精度.

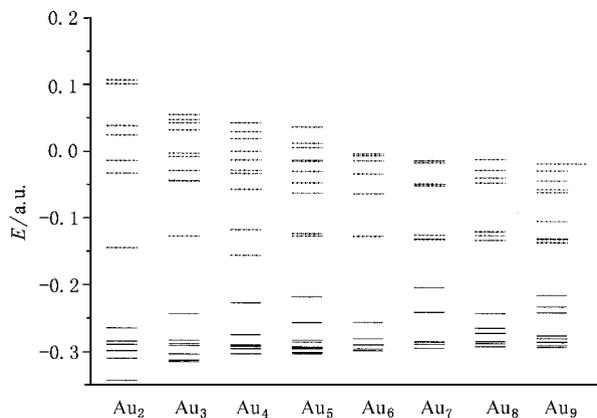


图 2 Au_n(n = 2—9)能级分布

3.3. 团簇的电子特性

图 3 中展示了费米能级和能隙随团簇大小的变化情况.在图 3(a)中费米能级具有显著的“奇-偶”振动效应,这是由于填充有两个电子最高占据轨道能级的团簇比只有一个电子最高占据轨道能级的团簇

更稳定而且有更低的能级. 能隙没有明显的“奇-偶”效应, 如图 3(b) 所示. EA 定义为基态的中性分子与

基态分子负离子的能量差. EA 的大小随团簇尺寸大小而变化, 如图 3(c) 所示.

表 2 Au_n(n = 2—9)团簇的 HOMO, LUMO, 费米能级, HLG, EA 和 IP

团簇	HOMO/a. u.	LUMO/a. u.	费米能级/eV	HLG/eV	EA/eV ^a	IP/eV
Au ₂	-0.26410	-0.14460	-5.5607	3.2518	2.0282 (2.02)	9.4284
Au ₃	-0.24241	-0.12645	-5.0186	3.1555	3.6804 (3.85)	7.2633
Au ₄	-0.22662	-0.15543	-5.1981	1.9372	2.6211 (2.77)	7.9428
Au ₅	-0.21719	-0.12595	-4.6687	2.4828	3.1786 (3.12)	7.1578
Au ₆	-0.25415	-0.12617	-5.1746	3.4825	2.1508	8.4553
Au ₇	-0.20288	-0.13064	-4.5378	1.9658	3.3173	6.4240
Au ₈	-0.24017	-0.13143	-5.0559	2.9590	2.3955	7.3331
Au ₉	-0.21358	-0.13461	-4.7374	2.1489	4.0274	5.6630
金体相(实验值)						
Au _∞	-0.18742 ^b				5.1 ^b	5.1 ^b

^a 括号内为实验值见文献 [25], ^b 见文献 [26]

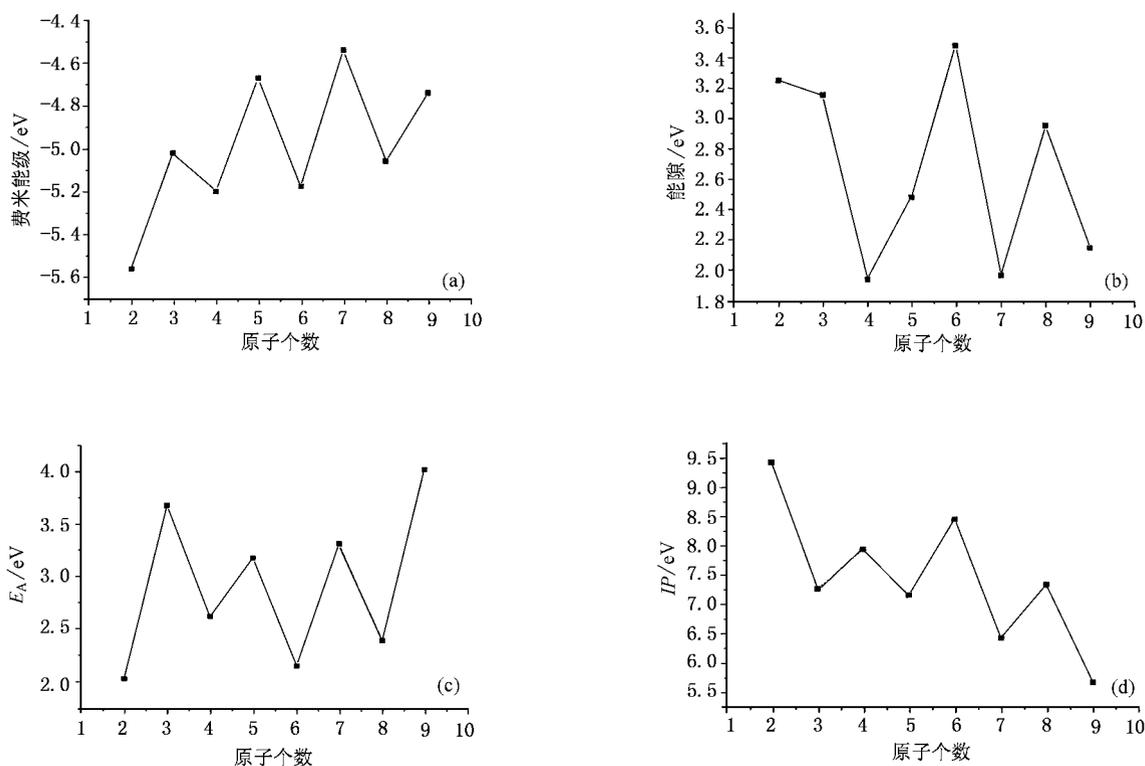


图 3 Au 团簇的费米能级、能隙、电离势和电子亲和能与团簇尺寸大小的关系

随着 Au_n 团簇中 n 的增大, 电子亲和能逐渐增大接近体相的亲和能 5.1 eV. 从 Au₂ 到 Au₉ 团簇电子亲和能有“奇-偶”振荡效应, 即奇数 Au_n 团簇的电子亲和能比邻近偶数团簇大, 电离势也有奇偶振荡效应, 与电子亲和能相反, 即偶数 Au_n 团簇的电离势比邻近奇数团簇大, 如图 3(d) 所示. Au₂ - Au₉ 电子

亲和能和电离势交替变化, 是由于电子配对效应引起的, 团簇中的每一个 Au 原子对成键轨道提供一个 s 价电子. n 为偶数的 Au_n⁻ 团簇有总数为奇数 (n + 1) 个价电子, 而最高占据轨道有一个单电子 (Au₂⁻, Au₄⁻, Au₆⁻ 和 Au₈⁻); 相反, 当 n 为奇数时, 团簇有偶数个电子, 最高占据轨道有两个电子. 最高

占据轨道有两个电子的满壳层 s 价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. 因此, 有奇数价电子团簇离子的结合能力比有偶数价电子强. 相反, n 为奇数, 即有开壳层电子的团簇, 其电离势比具有闭壳层团簇小.

4. 结 论

通过对 $Au_2 - Au_9$ 团簇计算数据进行系统地分析、比较、研究, 我们得到如下结论:

1. 金团簇与体相是不同的, 可以利用团簇的某一特性满足其特殊的需要.
2. IA 和 IB 簇金属晶体的结构不同, 金团簇与钠团簇的稳定结构也不同, 如金团簇 Au_n 的基态稳定结构是当 n 为 2—6 个原子时为平面结构, 大于 7 个为立体结构, 而 $n = 2—5$ 个钠原子组成的团簇是平

面结构, 6 个原子以上是立体结构.

3. 金团簇的一个显著特征是其费米能级、电子亲和能和电离势具有“奇-偶”效应. 最高占据轨道能级上有两个 s 电子的团簇比最高占据轨道能级只有一个 s 电子的团簇更稳定, 有较小的电子亲和能和较大的电离势, 这一“奇-偶”振荡效应在实验中也能观察到^[25, 26]. 我们还可以通过分析团簇的价电子是否可以填满 Au 的 s 价电子轨道来说明 Au_n 小团簇的稳定性. Au 的外层电子组态为 $5d^{10}6s$, 可以认为有 1 个价电子, 在 Au_n 小团簇中, 当 n 为偶数时, n 个价电子正好填满 $n/2$ 个 s 轨道, 因此 Au_n ($n =$ 偶数) 是稳定的, 有较小的电子亲和能和较大的电离势; 反之, 当 $n =$ 奇数时, Au_n 稳定性较差, 有较大的电子亲和能和较小的电离势. 我们对团簇的电子特性研究, 与单纯地计算团簇的能量相比, 能够对团簇的研究提供更为可靠的化学和物理信息, 为进一步研究混合团簇提供帮助.

-
- | | |
|---|--|
| [1] Enustun B V and Turkevich J 1963 <i>Am. Chem. Soc.</i> 85 3317 | [16] Balasubramanian K and Das K K 1991 <i>Chem. Phys. Lett.</i> 186 577 |
| [2] Weiz D A, Lin M A and Sandroff C J 1985 <i>Surface Science</i> 158 147 | [17] Liao D W and Balasubramanian K 1992 <i>Chem. Phys.</i> 97 2548 |
| [3] Hu X Y and Chen H Y 2001 <i>Chemical Journal of Chinese Universities</i> 17 (2) 159 | [18] Becke A D 1992 <i>Chem. Phys.</i> 96 2155 |
| [4] Valden M, Lai X and Goodman D W 1998 <i>Science</i> 281 1647 | [19] Gill P M W <i>et al</i> 1992 <i>Chem. Phys. Lett.</i> 197 499 |
| [5] Link S and El-Sayed M A 1999 <i>Phys. Chem. B</i> 103 4212 | [20] Huber K P and Herzberg G 1979 <i>Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules</i> (New York: Van Nostrand Reinhold Company) p198 |
| [6] Kreibitz U and Vollmer M 1995 <i>Optical Properties of Metal Clusters</i> (Berlin Springer) | [21] Howard J A, Sutcliffe R and Mile B 1985 <i>Surf. Sci.</i> 156 214 |
| [7] Persson N J 1993 <i>Surf. Sci.</i> 28 153 | [22] Bravo-Perez G, Garzon I L and Novaro O 1999 <i>Molecular Structure</i> 493 225 |
| [8] Ermler W C, Lee Y S and Pitzer K S 1979 <i>Chem. Phys.</i> 70 293 | [23] CRC Handbook of Chemistry and Physics, edited by R. C. Weast 65 ed, 1984 (CRC Press, Boca Raton; FL, 1984) |
| [9] Garzon I L <i>et al</i> 1998 <i>Phys. Rev. Lett.</i> 81 1600 | [24] CRC Handbook of Chemistry and Physics, edited by R. C. Weast 64 ed, 1983 (CRC Press, Boca Raton; FL, 1983) |
| [10] Garzon I L and Posada - Amarillas A 1996 <i>Phys. Rev. B</i> 54 (11) 796 | [25] Taylor K J, Pettiette - Hall C L, Cheshnovsky O and Smalley R E 1992 <i>Chem. Phys.</i> 96 3319 |
| [11] Bauschlicher Jr C W, Langhoff S R and Partridge H 1990 <i>Phys. Chem.</i> 94 8378 | [26] Jackschath C <i>et al</i> 1992 <i>Phys. Chem.</i> 86 1200 |
| [12] Partridge H, Bauschlicher Jr C W and Langhoff S R 1990 <i>Chem. Phys. Lett.</i> 175 531 | |
| [13] Hay P J and Wadt W R 1985 <i>Chem. Phys.</i> 82 270 | |
| [14] Hay P J and Wadt W R 1985 <i>Chem. Phys.</i> 82 299 | |
| [15] Balasubramanian K and Liao D W 1991 <i>Chem. Phys.</i> 94 5233 | |

Geometry and electronic properties of Au_n(n = 2—9) clusters^{*}

Mao Hua-Ping^{1,2)} Wang Hong-Yan^{1)†} Ni-Yu¹⁾ Xu Guo-Liang¹⁾ Ma Mei-Zhong¹⁾ Zhu Zheng-He¹⁾ Tang Yong-Jian³⁾

¹⁾(Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 ,China)

²⁾(Department of Chemistry , Chongqing Three-Gorge College , Chongqing Wanzhou 404000 , China)

³⁾(Research Center of Laser Fusion , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 ,China)

(Received 24 July 2003 ; revised manuscript received 24 September 2003)

Abstract

The possible geometrical and electronic structures of small Au_n(n = 2—9) clusters are optimized by mean of density functional theory (DFT). The effects of electron correlation is included in these calculations. The ground state equilibrium geometries and the atomization energies of Au_n(n = 2—9) clusters have been calculated. It is shown that the atomization energy per atom increases with the cluster size. The energy level distribution , the Fermi levels and HOMO-LUMO gaps are investigated. Meanwhile , the electron affinities (EAs) and the ionization potentials (IPs) are calculated. The results are in excellent agreement with those of experiment. The even-odd effects of Fermi energy levels , IPs and EAs with the cluster size are explained.

Keywords : gold cluster , equilibrium geometries , HOMO-LUMO gap , electronic properties

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

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

[†] E-mail : wanghyxx @ 163.net