

密度泛函理论研究 Hg 与 Au_n^q ($n=1-6, q=0, +1, -1$) 团簇的相互作用*

孙路石^{1)‡} 张安超^{1)†} 向军¹⁾ 郭培红²⁾ 刘志超²⁾ 苏胜¹⁾

1) (华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

2) (河南理工大学机械与动力工程学院, 焦作 454003)

(2010年10月8日收到; 2010年11月25日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的广义梯度近似对 Hg 与小团簇 Au_n^q ($n=1-6, q=0, +1, -1$) 的相互作用进行了系统研究. 结果表明, 除 Au_5^{+1} 团簇外, 前线分子轨道理论可以成功预测大部分 Au_nHg^q 复合物的最低能量结构. Au_n 团簇对 Hg 的吸附受团簇尺寸大小和团簇所携带电荷的影响较大. 随着团簇尺寸的增加, 中性 Au_n 团簇对 Hg 的吸附能是先增加后减小; $n=4$ 时吸附能达到最大值 (0.661 eV). 阳离子团簇的吸附能随着团簇尺寸的增加逐渐减小; 但在 $n=5$ 处有一突起现象. 阴离子 Au_n 团簇中, 除 $n=3$ 外, 其吸附能随团簇尺寸的增加亦是逐渐减小的. 与中性和阴离子 Au_n 团簇相比, 阳离子团簇对 Hg 的吸附能力更强. 对于最低能量结构的 Au_nHg^q 复合物, Hg 的 Mulliken 电荷与吸附能的线性关系较明显. 根据电荷转移的多少, 可以较为准确地判断 Au_n^q 团簇对 Hg 的吸附强弱.

关键词: 密度泛函理论, 汞, 金团簇, 吸附能

PACS: 31.15.E- , 31.15.es , 36.40.Cg

1. 引言

汞是一种在生物体内和食物链中具有永久性累积的有毒物质, 对人类的生存健康威胁较大^[1]. 大气环境中的汞污染是全球循环性问题, 已在世界范围内引起广泛关注. 燃煤汞排放已成为第一人为汞污染源^[2]. 加强燃煤电站等相关领域的汞污染控制势在必行. 燃煤烟气中汞的存在形式主要为单质汞 (或气态汞, Hg)、二价汞 (Hg^{2+}) 和颗粒态汞 (Hg^0)^[3]. Hg 熔点低、易挥发且难溶于水, 与 Hg^{2+} 相比更难从烟气中除去, 是当今汞去除的一大难题.

近年来, 除传统的脱汞吸附剂 (如活性炭、矿物类及其改性吸附剂等) 外, 贵金属及其负载吸附剂 (如银^[4-6]、金^[7]、钯^[8]等) 以其优良的吸附性能和再生能力越来越受到研究者的重视. Yan^[4], Liu^[5] 和 Dong^[6] 等利用分子筛和沸石独特的结构属

性分别制备出 Ag 负载分子筛、Ag 负载沸石和磁性沸石基银改性吸附剂 (MagZ-Ag), 结果表明该类吸附剂脱汞效率高, 可再生能力强, 是未来颇具竞争力的吸附剂之一. Poulston 等^[8] 研究了 2%—9% Pt 和 Pd 负载 Al_2O_3 吸附剂的脱 Hg 性能, 发现与 Pt/ Al_2O_3 吸附剂相比, Pd/ Al_2O_3 显示出良好的脱 Hg 能力. Zhao 等^[7] 以 Au 作为催化剂研究了烟气成分对 Hg 的催化氧化, 结果表明, 与 Cl_2 相比, HCl 表现出较弱的 Hg 氧化能力; NO 的加入会抑制 Hg 的氧化, 而 H_2O 的加入会促进 Hg 的氧化.

为了解贵金属吸附剂对 Hg 的吸附机理, 利用量子化学手段研究其吸附问题也得到了极大重视, 该研究可为吸附剂的选择和改进提供前瞻性预测. Sasmaz 和 Wilcox 等^[9,10] 利用密度泛函理论 (DFT) 研究了 Hg 在 Pd, Au, Ag, Cu 及其合金上的吸附, 发现相对于其他贵金属, Pd 具有最高的吸附活性; 在 Ag 和 Au 表面镀上 Pd, 可以提高其活性. Steckel^[11]

* 国家重点基础研究发展计划项目 (批准号: 2010CB227003), 国家自然科学基金 (批准号: 50976038) 和河南省重点学科 (批准号: 507907) 资助的课题.

† E-mail: anchao.zhang@yahoo.com.cn

‡ E-mail: sunls_hust@163.com

应用平面波 DFT 方法研究了 Hg 在 Ag, Au, Cu, Ni, Pd 和 Pt(001) 及(111) 表面的吸附,发现这六种金属对 Hg 的反应活性顺序为 Pd > Pt > Ni > Cu > Au > Ag. 一般地,对于贵金属吸附剂,纳米级吸附剂往往比体相吸附剂更有活性. 以上文献均是研究较大贵金属团簇或体相吸附剂对 Hg 的吸附,小团簇贵金属的研究主要集中在对 O₂^[12], CO^[13,14], H₂^[15], NO^[16], H₂S^[17] 和丙烯^[18,19] 等的吸附及催化方面,而系统地考察较小贵金属团簇对 Hg 的吸附研究还很少见;因此开展该方面的理论研究是很必要的,该研究可为制备更优良的贵金属脱汞吸附剂提供重要的指导意义.

本文采用 DFT 方法研究了小团簇贵金属 Au_n^q (n = 1—6, q = 0, +1, -1) 的几何结构及其与单原子 Hg 的相互作用. 利用前线分子轨道理论 (FMOT) 预测了其吸附 Hg 的最低能量结构. 给出了不同电荷下 Au_nHg 复合物的最低能量结构和亚稳态结构,讨论了 Au_n^q 团簇对 Hg 的吸附强度及其与 Mulliken 电荷的关系. 以期对贵金属 Au_n^q 团簇吸附 Hg 的本质进行深入了解.

2. 计算方法

为了寻找 Au_n^q (n = 1—6, q = 0, +1, -1) 的最低能量结构,对每一尺寸的团簇,我们考虑了大量的可能初始结构,重点考察了文献 [12, 15—17, 20—21] 中的所用构型. 对于每一个可能的团簇结构都进行了不同自旋多重度下的全优化和频率分析,能量最低且没有虚频的构型作为最低能量结构. 本文所有计算均在 Dmol³ [22, 23] 中完成. 考虑到

Au 和 Hg 分别拥有 79 和 80 个核外电子,对内核的计算采用有效核赝势,所有计算均采用自旋非限制且没有设置任何对称性限制. 在广义梯度近似 (GGA) 中,交换关联势采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方法. 对于核轨道的处理采用密度泛函经验核赝势 (DFT Semi-core Pseudopotentials, DSPP) 方法;采用带极化的双数值原子基组 (DNP) 对原子的价轨道计算. DNP 基组相当于 Gaussian 中的 6-31G^{**},对全电子的计算,该基组要比相同大小基组的计算精确,研究表明该基组可以产生较小的基组重叠误差 (BSSE)^[24]. 结构优化以梯度、位移和能量是否收敛为判据,最大梯度、最大位移和最大能量的收敛精度均分别优于 10⁻⁴ a. u. /Å, 10⁻⁴ Å 和 10⁻⁵ a. u. .

为验证本文所选方法的可靠性,我们首先计算了 Hg₂, AuHg⁺, Au₂, Au₂⁺ 和 Au₂⁻ 的键长和振动频率等参数,其结果见表 1. 由表知,BLYP 计算得到的键长 r_{Hg-Hg} 和频率 ω_(Hg-Hg) 与实验值相差较大,故 BLYP 方法不适应含重原子 Hg 的精确计算^[25]. 与 ECP 方法相比,PW91 和 PBE 的 DSPP 方法均可以得到较接近实验值的结果;与 Au₂ 的 IP(电离势) 实验值(9.16) 相比,PBE/DSPP 方法得到的 IP 更接近实验值. 由表 1 知,PBE/DSPP 方法的计算值与实验值符合均较好,说明本文所选用的计算方法是较合适的.

吸附能 (E_{ads}) 的计算公式^[15] 为

$$E_{ads} = E(\text{adsorbate}) + E(\text{cluster}) - E(\text{adsorbate} + \text{cluster}), \quad (1)$$

式中,E(adsorbate), E(cluster) 和 E(adsorbate + cluster) 分别代表吸附质 (Hg)、裸簇 (Au_n^q 团簇) 和吸附质与裸簇的总电子能. 吸附能越大,表明该团簇对 Hg 的吸附能力越强.

表 1 不同基组下 Hg₂, AuHg⁺, Au₂, Au₂⁺ 和 Au₂⁻ 的键长 (r) 和振动频率 (ω) 等参数的对比 (键长单位: Å, 振动频率单位: cm⁻¹)

团簇参数	PW91		PBE		BLYP		Expt.
	ECP	DSPP	ECP	DSPP	ECP	DSPP	
r _{Hg-Hg}	3.708	3.674	3.722	3.674	4.483	4.510	3.63 ± 0.04 ^{c)}
ω _(Hg-Hg)	23.8	21.7	22.6	22.4	10.2	10.0	19.6 ± 0.3 ^{c)}
r _(Au-Hg) ⁺	2.682	2.637	2.685	2.640	2.726	2.679	2.581 ^{d)}
ω _(Au-Hg) ⁺	132.7	144.5	130.5	143.7	126.3	131.9	139 ^{d)}
r _(Au-Au) ⁰	2.624	2.561	2.627	2.564	2.661	2.598	2.472 ^{c)}
r _(Au-Au) ⁺	2.703	2.626	2.706	2.629	2.737	2.660	—
r _(Au-Au) ⁻	2.835	2.718	2.851	2.725	2.935	2.786	—
ω _(Au-Au) ⁰	157.9	169.4	155.5	168.7	146.4	158.5	191.1 ^{c)}
ω _(Au-Au) ⁺	132.1	139.5	130.2	138.1	122.4	132.9	—
ω _(Au-Au) ⁻	91.0	123.9	92.8	122.2	78.3	104.3	—
IP ^{a)} _(Au-Au)	9.22	9.33	9.15	9.25	9.08	9.19	9.16 ⁰⁾
EA ^{b)} _(Au-Au)	1.66	1.70	1.61	1.64	1.59	1.62	2.01 ⁰⁾

a) IP 为电离势 (ionization potential); b) EA 为电子亲和势 (electron affinity); c) 文献 [26]; d) 由 CCSD(T) /SRPP 计算得到^[27]; e) 文献 [21]; f) 文献 [12].

3. 结果与讨论

3.1. Au_n^q 团簇的几何构型

考察大量可能的不同自旋多重度下几何构型并进行参数全优化,得到了 Au_n^q ($n=1-6$, $q=0, +1, -1$) 团簇的最低能量结构及其对称性,如图 1 所示. 由图知,中性、阳离子和阴离子二聚物和六聚物的最低能量结构是一样的. 二聚物为具有 $C_{\infty h}$ 和

$D_{\infty h}$ 对称性的线性结构,六聚物均为具有 D_{3h} 对称性的金字塔结构. 三聚物中,中性和阴离子的最低能量结构均为直线型 ($C_{\infty h}$ 或 $D_{\infty h}$ 对称性),其阳离子为等边三角形. 四聚物和五聚物的中性和阴离子团簇均为具有 C_{2v} 对称性的 Y 形和等腰梯形结构,而阳离子四聚物和五聚物分别为具有 D_{2h} 对称性的菱形和 X 形结构. 以上 Au_n^q 团簇均为平面结构. 本文优化得到的 Au_n^q ($n=1-6$, $q=0, +1, -1$) 团簇最低能量结构及相关参数与其他文献^[12, 15, 16] 基本一致,这里不再一一叙述.

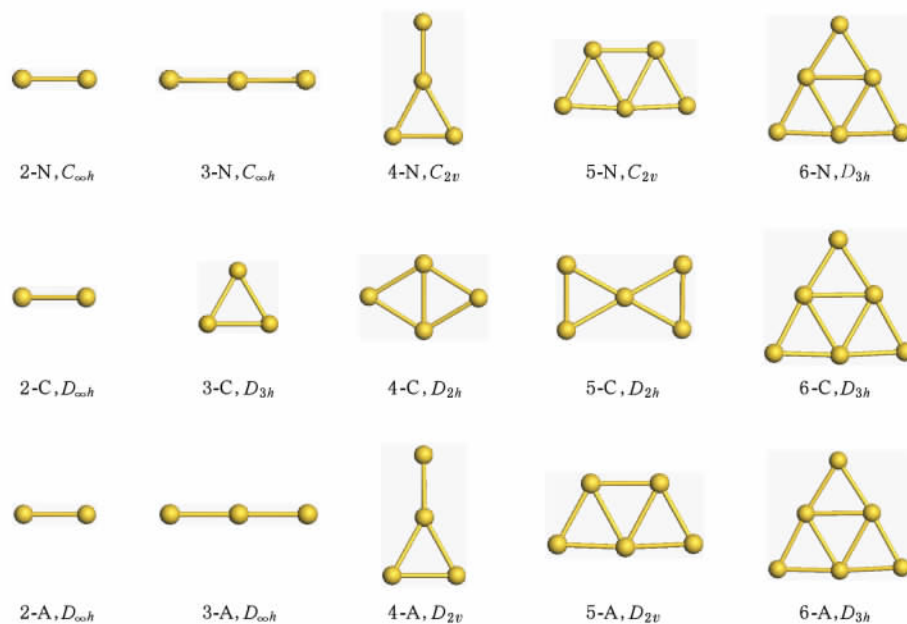


图 1 Au_n^q 团簇的最低能量结构及其对称性 (N 表示中性团簇, C 表示阳离子团簇, A 表示阴离子团簇)

3.2. Au_nHg^q 团簇最低能量结构预测

对于较小贵金属团簇,提前预测它们对吸附质的活性位和其可能的最低能量结构是很重要的. 这样既可以节省量子化学的计算时间,还可以利用该性质较好的了解吸附机理并以此来设计催化剂或吸附剂^[19]. Fukui 发展的前线分子轨道理论 (FMOT) 认为: 分子间发生反应时,分子轨道发生相互作用,优先起作用的是前线分子轨道,电子从分子的最高占据分子轨道 (HOMO) 转移到另一种分子的最低非占据分子轨道 (LUMO),反应条件和方式主要取决于前线轨道的对称性^[28]. 另外,两个原子的轨道要有效地组合成分子轨道,必须满足对称性匹配 (要点 1)、能级相近 (要点 2) 和轨道最大重叠

(要点 3) 三个条件,其中对称性匹配是先决条件,其他条件影响成键的效率^[28]. 基于以上要点的前线分子轨道理论 (FMOT) 已经成功地应用到团簇活性位及最低能量结构的预测上. Wells 等^[29] 发现 O_2 在 Au_{10}^- 团簇的最强吸附位在该团簇的 HOMO 附近. Joshi 等^[30] 详细地研究了 O_2 在二维合金上的吸附,研究发现 FMOT 可以较好的预测 O_2 在大多数二维合金上的吸附方位. Poater 等^[14] 利用 LUMO 理论讨论了 CO 分子在 Cu_n 团簇上的吸附. Chrétien 等^[18, 19] 将最低 α 非占据分子轨道 (α -LUMO) 作为标准来预测裸簇 Ag_n 和 Au_n 对丙烯的吸附方位和最低能量结构,并总结了一些规则: 一些吸附质倾向于被吸附在裸团簇中 LUMO 突出最多的位置; 假如一个裸团簇有几个较低的非占据分子轨道,那么它们

均对吸附质的吸附有贡献; 能量最低的非占据分子轨道将与吸附质形成最低能量结构. 很明显, 这些规则和 Fukui 的 FMOT 是一致的^[19, 28].

表 2 为 Au_n^q 团簇的 HOMO, LUMO, LUMO + 1 及其与 Hg 的能级差. 由表可以看出, 对于中性 Au_n 团簇, 能级差 $E_{Au_n(LUMO)} - E_{Hg(HOMO)}$ 均小于能级差 $E_{Hg(LUMO)} - E_{Au_n(HOMO)}$ 和能级差 $E_{Au_n(LUMO+1)} - E_{Hg(HOMO)}$, 这说明中性 Au_n 团簇的 LUMO 与 Hg 的 HOMO 符合前线轨道理论的要点 2, 即能级相近. 对于阳离子 Au_n^+ 团簇, 当 $n = 1, 3$ 和 5 时, 能级差 $E_{Au_n(LUMO)} - E_{Hg(HOMO)}$ 小于能级差 $E_{Hg(LUMO)} -$

$E_{Au_n(HOMO)}$; $n = 2, 4$ 和 6 时, 能级差 $E_{Au_n(LUMO+1)} - E_{Hg(HOMO)}$ 的绝对值小于能级差 $E_{Hg(LUMO)} - E_{Au_n(HOMO)}$ 的绝对值和能级差 $E_{Au_n(LUMO)} - E_{Hg(HOMO)}$; 这说明奇数 Au_n^+ 团簇的 LUMO 与 Hg 的 HOMO 符合前线轨道理论的要点 2; 偶数 Au_n^+ 团簇的 LUMO + 1 与 Hg 的 HOMO 符合前线轨道理论的要点 2. 阴离子 Au_n^- 团簇中, 能级差 $E_{Hg(LUMO)} - E_{Au_n(HOMO)}$ 最小, 即 Au_n^- 团簇的 HOMO 与 Hg 的 LUMO 符合前线轨道理论的要点 2. 根据前线轨道理论的三个要点和 Chrétien 所提出的规则^[19] 即可预测 Au_n 团簇吸附 Hg 的最低能量结构.

表 2 Au_n^q 团簇的 HOMO、LUMO 和 LUMO + 1 及其与 Hg 的能级差

团簇	自旋多重度	HOMO / a. u.	LUMO / a. u.	LUMO + 1 / a. u.	$E_{Au_n(LUMO+1)} - E_{Hg(HOMO)} / eV$	$E_{Au_n(LUMO)} - E_{Hg(HOMO)} / eV$	$E_{Hg(LUMO)} - E_{Au_n(HOMO)} / eV$
Hg	1	-0.2424	0.0220	—	—	—	—
Au ₁	2	-0.2132	-0.1863	-0.0346	5.6546	1.5268	6.4012
Au ₂	1	-0.2052	-0.1348	—	—	2.9267	6.1798
Au ₃	2	-0.2284	-0.2180	-0.1312	3.0259	0.6641	6.8149
Au ₄	1	-0.2015	-0.1645	—	—	2.1201	6.0828
Au ₅	2	-0.1876	-0.1767	-0.1288	3.0912	1.7881	5.7045
Au ₆	1	-0.2102	-0.1302	—	—	3.0536	6.3196
Au ₁ ⁺	1	-0.5616	-0.4852	—	—	-6.6080	15.8833
Au ₂ ⁺	2	-0.4713	-0.4557	-0.3778	-3.6845	-5.8052	13.4257
Au ₃ ⁺	1	-0.4289	-0.3518	—	—	-2.9774	12.2717
Au ₄ ⁺	2	-0.3835	-0.3753	-0.3431	-2.7402	-3.6170	11.0361
Au ₅ ⁺	1	-0.3757	-0.3226	—	—	-2.1827	10.8238
Au ₆ ⁺	2	-0.3761	-0.2850	-0.2826	-1.0939	-1.1594	10.8347
Au ₁ ⁻	1	0.0697	0.3129	—	—	15.1130	-1.2982
Au ₂ ⁻	2	0.0450	0.0695	0.2080	12.2561	8.4887	-0.6260
Au ₃ ⁻	1	-0.0378	0.0486	—	—	7.9199	1.6275
Au ₄ ⁻	2	-0.0022	0.0141	0.0400	7.6846	6.9809	0.6586
Au ₅ ⁻	1	-0.0190	0.0321	—	—	7.4708	1.1159
Au ₆ ⁻	2	-0.0010	0.0083	0.0110	6.8954	6.8231	0.6260

图 2, 图 A1 和图 A2 (见附录) 给出了由以上理论预测得到的中性、阳离子和阴离子 Au_n 团簇吸附 Hg 的最低能量结构. 对于团簇 $Au_1^{0,+,-}$, $Au_2^{0,+,-}$ 和 $Au_3^{0,-}$, 它们吸附 Hg 的最低能量结构均为以头对头 (σ^* 键) 的形式结合. 等边三角形 Au_3^+ 团簇吸附 Hg 的最低能量结构为 LUMO 最突出的 Au 原子与 Hg 以 σ^* 键形式结合. Au_4 吸附 Hg 的最低能量结构为 Y 形三角底脚的一个 Au 与 Hg 结合; 菱形 Au_4^+ 吸附 Hg 的最低能量结构为短对角线上的 Au 原子

吸附 Hg; 而 Y 形 Au_4^- 吸附 Hg 的最低能量结构为 Y 形三角底脚的两个 Au 原子与 Hg 的 LUMO 进行对称性匹配 (π^* 键) 或者 Y 形三角底脚的一个 Au 与 Hg 以 σ^* 键形式结合. 等腰梯形 $Au_5^{0,-}$ 吸附 Hg 的最低能量结构为短底侧; 而 X 形 Au_5^+ 吸附 Hg 的最低能量结构为 Hg 吸附在边端 Au 原子附近. $Au_6^{0,+,-}$ 团簇吸附 Hg 的最低能量结构均为 Hg 位于 Au_6 顶端 Au 原子的正上方.

团簇	HOMO	LUMO	最低能量结构 Au _n Hg 预测
Hg			—
Au ₁			
Au ₂			
Au ₃			
Au ₄			
Au ₅			
Au ₆			

图2 中性 Au_n 团簇的 HOMO 和 LUMO 轨道及其与 Hg 结合时可能的最低能量结构

3.3. Au_nHg^q 的几何结构及最低能量结构预测验证

图3给出了优化得到的中性 Au_n 团簇吸附 Hg 的最低能量结构、部分亚稳态结构、对称性及其吸附能。图中 a 表示最低能量结构, b, c 和 d 表示它们的亚稳态结构, 括号内的数字为该团簇对 Hg 的吸附能(单位为 eV, 下同)。吸附能越大, Au_n 团簇对 Hg 的吸附能力越强; 反之, Au_n 团簇对 Hg 的吸附能力越弱。为进一步研究 Au_n 团簇对 Hg 的吸附作用, 图中还给出了各原子的 Mulliken 电荷及部分 Au—Hg 键长。一般来说, 对于同一吸附类型(如同为顶位吸附), 键长越短, 吸附能力越强。对于 Hg 与中性 Au_n 团簇的相互作用, 首先考察 Hg 原子与一个 Au 原子的相互作用。它们仅有一种吸附方式, 即 Hg 和 Au 以任意方式靠近。计算表明 Au—Hg 的键长为 2.781 Å, Hg 的 Mulliken 电荷为 0.132e。二聚物 Au₂ 对 Hg 的吸附仅得到一种具有 C_{∞v} 对称性的最低能量结构, 即 Hg 原子位于 Au—Au 的端侧, 且三个原子成直线型; Au—Hg 的键长为 2.740 Å, Hg 的 Mulliken 电荷为 0.172e。吸附 Hg 后, 直线型三聚物

Au₃ 的结构发生了弯曲, 其最低能量结构为 Hg 以顶位的形式吸附在钝角三角形的一个角上; 其亚稳态结构以桥位方式吸附 Hg。Au₃Hg 的最低能量结构和亚稳态结构均具有 C_s 对称性。比较 3-N-a 和 3-N-b 结构中 Hg 的吸附能和 Mulliken 电荷发现, 3-N-b 结构中 Hg 的吸附能较小, 但 Hg 的 Mulliken 电荷却较大。四聚物 Au₄Hg 有两个稳态结构, 均为顶位吸附。Au—Hg 的键长分别为 2.740 和 2.803 Å, Hg 原子的 Mulliken 电荷分别为 0.193 和 0.121e。对于五聚物, 我们得到四个稳态的复合物构型, 分别具有 C₁, C_s, C_s 和 C_{2v} 对称性。四个稳态结构中, 5-N-d 中 Au₅ 的结构变化最大。对比发现, 虽然 5-N-d 是四种吸附复合物中吸附 Hg 能力最小的; 但由于 Hg 同时靠近三个 Au 原子, 使其得到的 Mulliken 电荷最多。六聚物 Au₆ 对 Hg 的吸附有三个稳定态, 分别为顶位和桥位吸附。值得注意的是, 6-N-b 和 6-N-c 两结构对 Hg 的吸附能相同, Hg 的电荷也基本相同。

图4给出了优化得到的阳离子 Au_nHg 团簇的最低能量结构、部分亚稳态结构、对称性及其吸附能。由图知, 阳离子 Au 与 Hg 亦仅有一种吸附方式, 其最低能量结构中 Au—Hg 的键长为 2.640 Å, 较中性 AuHg 复合物的键长短了 0.141 Å, 说明阳离子 Au 对 Hg 具有较强的吸附能力。阳离子二聚物中, 除在顶位的吸附外, 桥位吸附也是其稳态结构。它们分别具有 C_{∞v} 和 C_{2v} 对称性。最低能量结构与亚稳态结构的能量差为 0.046 eV。对于等边三角形的阳离子三聚物, 计算仅得到一个具有 C_{2v} 对称性的稳态结构, 其中 Au—Hg 的键长为 2.713 Å, Hg 的电荷为 0.380e。均具有 C_s 对称性的 Au₄Hg⁺ 团簇中, 最低能量和亚稳态复合物的 Au—Hg 键长分别为 2.722 和 2.738 Å, Hg 的 Mulliken 电荷分别为 0.345 和 0.343e; 且短对角线方向上 Au—Hg 的键长较短, 说明短对角线方向上 Hg 的吸附能较大, 该结论与所计算的吸附能是一致的。阳离子五聚物的最低能量结构与复合物 5-N-d 的结构类似。但与中性五聚物 5-N-d 不同的是亚稳态 5-C-b 中 Hg 的电荷较其最低能量结构(5-C-a)的电荷高。阳离子六聚物吸附 Hg 的最低能量结构和中性团簇结构一致。与中性 Au_nHg 团簇相比, 发现在吸附位基本一致的情况下, 阳离子团簇中 Au—Hg 的键长更短, Hg 得到的电荷更多, 该现象说明阳离子团簇对 Hg 具有较强的吸附能力。

图5为优化得到的阴离子 Au_nHg 团簇的最低

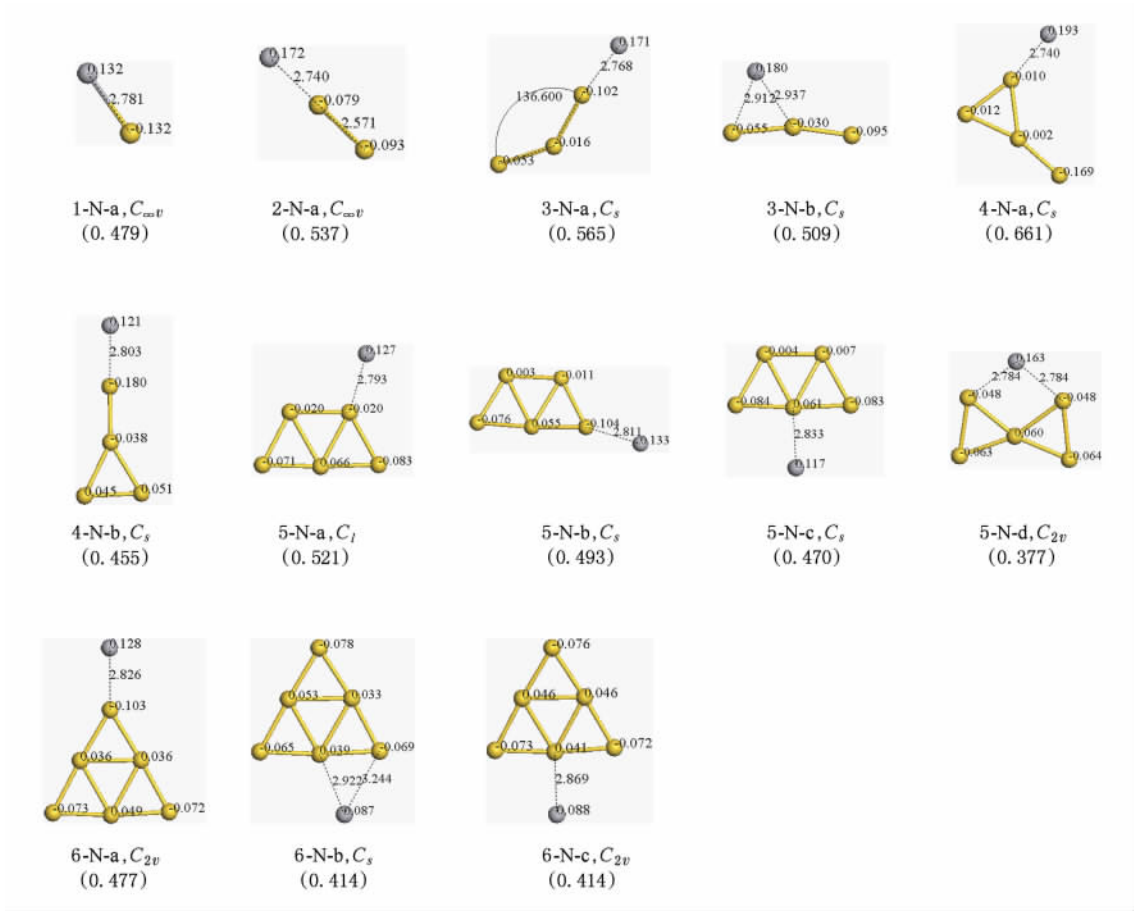


图 3 中性 Au_nHg 团簇的最低能量结构、部分亚稳态结构、对称性及其吸附能(括号内数字为计算得到的吸附能, 吸附能单位: eV. 下同)

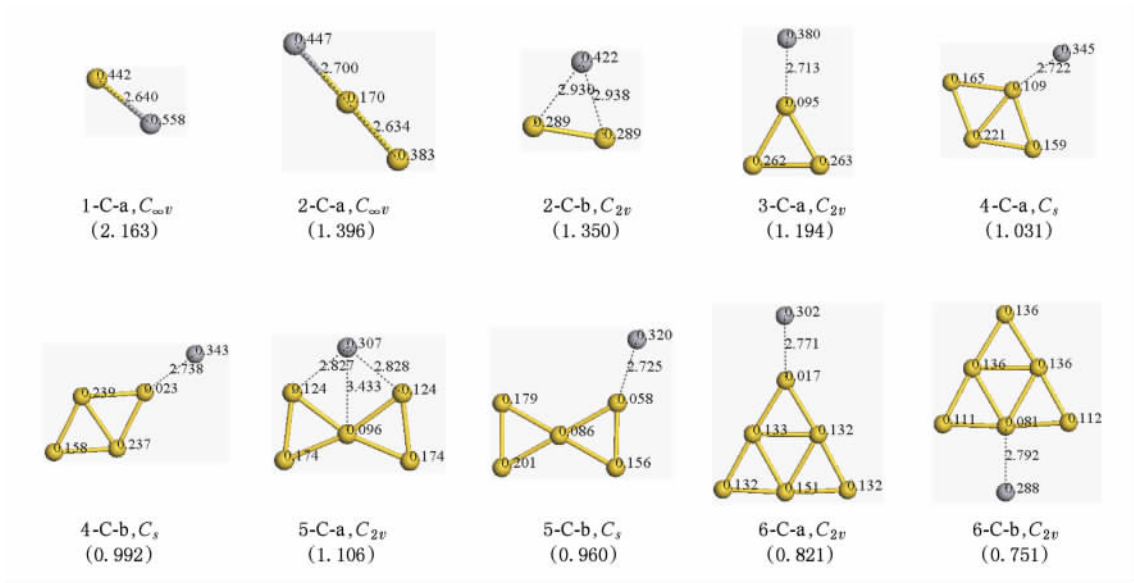


图 4 阳离子 Au_nHg 团簇的最低能量结构、部分亚稳态结构、对称性及其吸附能

能量结构、部分亚稳态结构、对称性及其吸附能. 对比发现, $n = 1, 2, 3$ 和 6 时, 其吸附结构与以上所

讨论的中性或阳离子 Au_n 团簇基本一致, 这里不再叙述. 需要注意的是: $n = 4$ 时, 得到了四种稳态

的阴离子 Au_4Hg 复合物. 最低能量结构 4-A-a 的吸附能与其亚稳态结构 4-A-b 几乎相同, 该计算与预测的结构符合, 证实了阴离子 Au_4 可能有两个最低能量结构. 阴离子 Au_5Hg 的最低能量结构是 Hg 位于等腰梯形的一腰上, 其他亚稳态结构如图

5 所示. 观察以上所得到的中性、阳离子和阴离子 Au_nHg 复合物的最低能量结构可以发现: 除 Au_5Hg^+ , Au_4Hg^- 和 Au_5Hg^- 三个复合物外, 其他复合物均以顶位吸附为主. 和 Au_n^q 团簇一样, 吸附 Hg 后的团簇均为平面结构.

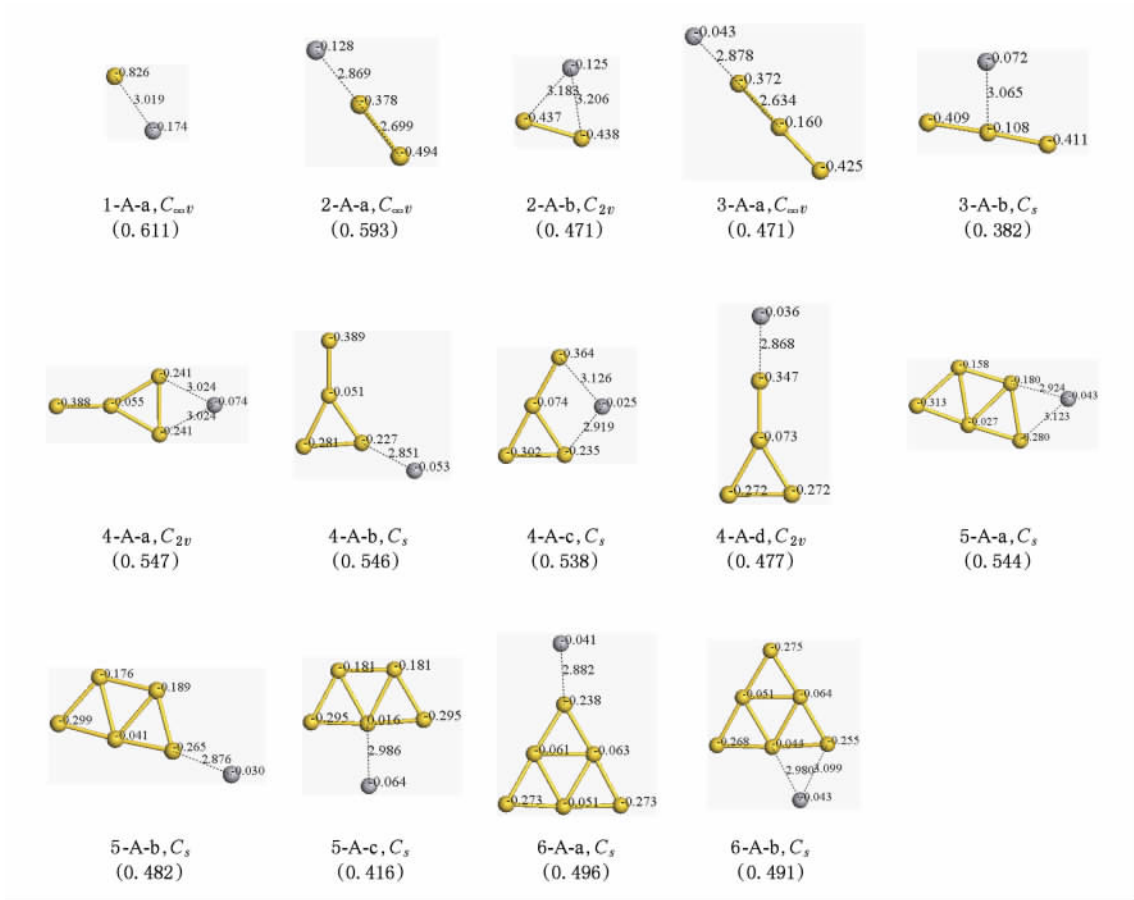


图 5 阴离子 Au_nHg 团簇的最低能量结构、部分亚稳态结构、对称性及其吸附能

为验证利用前线分子轨道理论 (FMOT) 预测的准确性, 现将预测结构与以上计算结果进行对比. 团簇 $Au_2^{0,+}$ 的 LUMO (LUMO + 1) 主要分布在 Au-Au 的两端, 预测的结构是 Hg 与其中的一个 Au 结合. 事实上, 计算也得到了这样的最低能量结构. 预测得到的 Au_2Hg^- 的最低能量结构也与计算得到的结果一致. 对比发现 FMOT 可以成功预测大部分复合物 ($Au_3Hg^{0,+,-}$, $Au_4Hg^{0,+,-}$, Au_5Hg 和 $Au_6Hg^{0,+,-}$) 的最低能量结构. 然而, 与 $Ag_5^{[18]}$, $Au_5^{[19]}$ 吸附丙烯和 $Cu_5^{[14]}$ 吸附 CO 的结果类似, FMOT 在预测 Au_5 团簇吸附 Hg 的最低能量结构方面也存在例外, 即也不能成功预测团簇 $Au_5^{+,-}$ 吸附 Hg 的最稳态构型. 影响 FMOT 预测准确性的因素

是多种的, 如团簇的 HOMO 和吸附质的 LUMO 并不总是匹配的, 比 HOMO 能量低的轨道或比 LUMO 能量高的轨道或许更符合 FMOT 的对称性原则; 对于电荷转移较少的系统, 相关轨道的库仑力也会影响吸附质的吸附方位; 另外, 电子反贡献作用也可以导致 FMOT 预测的失败^[30].

3.4. 吸附强度及其与 Mulliken 电荷相关性分析

为研究 Au_n^q 团簇与 Hg 相互作用的强弱, 下面给出它们相互作用的吸附能. 图 6 给出了 Au_nHg^q ($n = 1-6$, $q = 0, +1, -1$) 最低能量结构的吸附能与团簇尺寸的关系. 由图知, 对于中性 Au_n 团簇, 随着团簇尺寸的增加, 吸附能是先增加后减小; $n = 4$

时,吸附能达到最大值(0.661 eV). 阳离子 Au_n 团簇中,单原子 Au 对 Hg 的吸附能最大,约为 2.163 eV. 随着团簇尺寸的增加其吸附能逐渐减小;在 $n = 5$ 处,其吸附能有一突起现象,但其总体趋势是减小的. 对于阴离子团簇,除 $n = 3$ 外,其吸附能随团簇尺寸的增加亦是逐渐减小的. 可以看出,中性和阴离子 Au_n 团簇对 Hg 吸附能的变化不大,均位于 0.470—0.611 eV 之间. 与中性和阴离子团簇相比,阳离子 Au_n 团簇对 Hg 的吸附能力更强.

图 7 为中性 Au_nHg 团簇中 Hg 的 Mulliken 电荷与吸附能的关系. 由图知,电荷与吸附能的线性关系较明显,但其相关度仅为 0.689. 其原因为 Hg 在同一构型不同吸附位吸附时,所得到的电荷不同. 仔细对比图 3 和图 7 的数据发现,由于较特殊的吸附构型 5-N-d 结构对应的点距离拟合曲线最远. 如果我们仅考虑最低能量 Au_nHg 复合物的吸附能和 Hg 的 Mulliken 电荷,发现其相关度约为 0.946. 说明在以顶位方式吸附的构型中, Mulliken 电荷的转移对 Hg 的吸附起主要作用. 由此知,同一类型的吸附方式中, Mulliken 电荷与吸附能之间具有明显的线性关系:即电荷转移越多,吸附能越大. 但对于一个较复杂的吸附体系,吸附能的大小不仅仅与电荷的转移有关,还与库伦吸引力、电子贡献与反贡献、相关轨道的重叠程度等有关;它们同电荷的转移一样,均对吸附的强弱产生影响,要准确判断出它们对吸附能的贡献大小是比较困难的^[30].

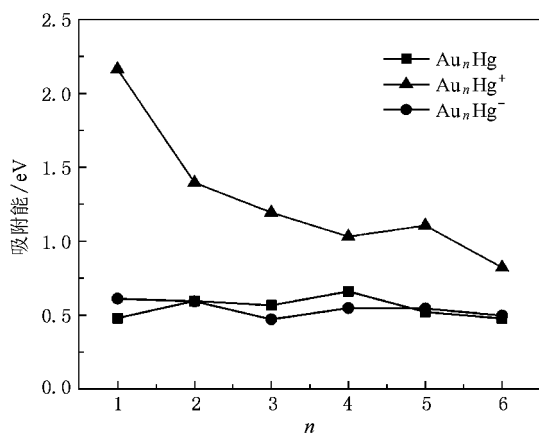


图 6 Au_nHg^q 最低能量结构的吸附能与团簇尺寸的关系

图 8 为阳离子 Au_nHg 团簇中 Hg 的 Mulliken 电荷与吸附能的关系. 可以看出,不论 Hg 位于哪个吸

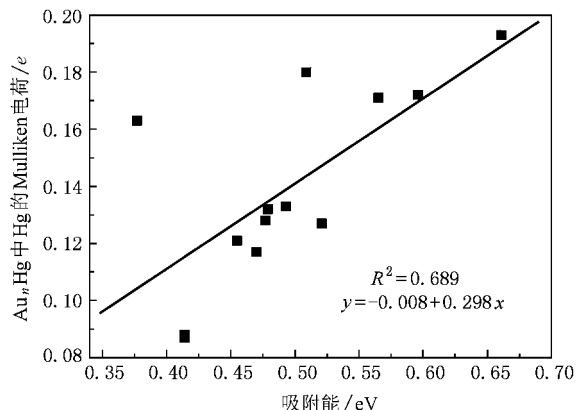


图 7 中性团簇中 Hg 的 Mulliken 电荷与吸附能的关系

附位(顶位或桥位),Hg 的 Mulliken 电荷与吸附能均具有很好的线性关系,其相关度约为 0.966. 该关系表明 Hg 向 Au_n 团簇转移的电荷越多, Au_n 团簇吸附 Hg 的能力越强,这说明阳离子 Au_n 团簇吸附 Hg 时,相对影响吸附能的多种因素(如库伦吸引力、部分轨道的重叠和电子贡献与反贡献等)来说,电荷转移在吸附过程中起重大作用. 图 9 为阴离子 Au_nHg 团簇中 Hg 的 Mulliken 电荷与吸附能的关系. 在得到的最低能量和亚稳态结构中,因为其较复杂的吸附构型(不同的吸附位),Hg 的 Mulliken 电荷与吸附能线性关系较差,其相关度仅为 0.411. 然而,当仅取阴离子最低能量结构中 Hg 的 Mulliken 电荷及其吸附能时,发现吸附能与 Mulliken 电荷的线性关系较好(相关度约为 0.885),如图 9 的插图所示. 由以上分析知,对于最低能量 Au_nHg^q 复合物来说,可以根据电荷转移的多少较为准确的判断其对 Hg 吸附的强弱.

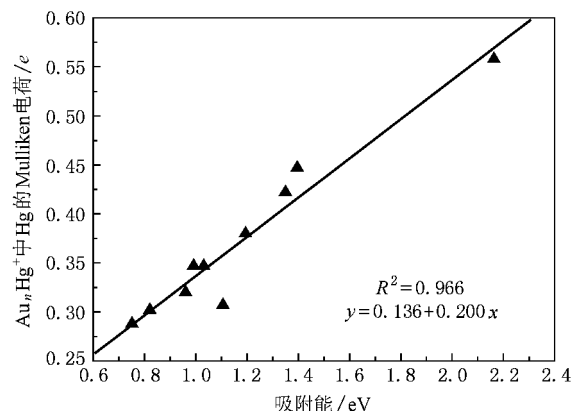


图 8 阳离子团簇中 Hg 的 Mulliken 电荷与吸附能的关系

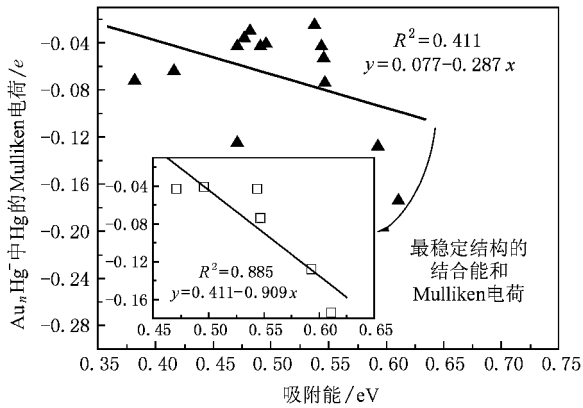


图9 阴离子团簇中 Hg 的 Mulliken 电荷与吸附能的关系

3.5. 团簇的稳定性和化学活性

为了研究吸附前后团簇的相对稳定性和化学活性,图 10 给出了 Au_n^q 与 $Au_n Hg^q$ 团簇最低能量结构的平均结合能、二阶能量差分 and 能隙. 平均结合能 E_b 的计算公式详见文献 [31], 该能量值越高, 团簇的相对稳定性就越高 [32]. 由图 10(a) 知, 对于中性 Au_n 团簇, $n=2$ 时出现物理意义上的局域最大值或局域是比较突出的, 说明 Au_2 比它相邻的团簇更稳定. 对于阳离子和阴离子 Au_n 团簇, $n=3$ 时出现物理意义上的局域最大值, 说明 $Au_3^{+,-}$ 比它相邻的团簇更稳定. $AuHg^{0,+,-}$ 和 Au_2Hg^- 团簇的平均结合能大于其相应的裸团簇, 表明吸附 Hg 后其稳定性有所提高; 之后随着团簇尺寸的增加, 团簇的平均结合能比 Au_n^q 的平均结合能小, 表明吸附 Hg 后其

稳定性有所降低. 另外, 随着团簇尺寸的增大, $Au_n Hg$ 和 $Au_n Hg^+$ 的平均结合能 E_b 是不断增加的, 说明团簇在生长的过程中能继续获得能量. 在团簇的物理学科中, 二阶能量差分是一个更能反映团簇稳定性的量, 其计算方法见文献 [33]. 二阶能量差分越大, 团簇的稳定性越强; 反之, 其稳定性越弱 [33, 34]. 图 10(b) 给出了中性、阳离子和阴离子 Au_n 与 $Au_n Hg$ 的二阶能量差分随团簇尺寸大小的变化规律. 对于中性 Au_n 团簇, 可以看出: $n=2$ 时, 其二阶能量差分达到极大值; 而对于阳离子和阴离子 Au_n 团簇, $n=3$ 时的二阶能量差分最大, 这说明 Au_2, Au_3^+ 和 Au_3^- 分别为所研究团簇中最稳定的结构. 同样地, 吸附 Hg 后的复合物也有相同的稳定性.

图 10(c) 给出了中性、阳离子和阴离子 Au_n 与 $Au_n Hg$ 团簇的能隙, 该值可以反映电子被激发所需能量的多少, 其值越大, 说明该团簇越难激发, 活性越差 [32]; 反之, 活性越高. 由图知, 对于中性团簇, 偶数原子 Au_n 团簇的能隙值大于奇数原子的能隙, 说明偶数原子的稳定性高于奇数原子的团簇. 阴离子 Au_n 团簇的稳定性则与中性团簇相反. 对于阳离子 Au_n 团簇, 除 $n=6$ 外, 其稳定性与阴离子一致. 它们的能隙值均随团簇尺寸大小奇偶振荡变化, 其变化趋势和文献 [35] 基本一致. 吸附 Hg 后, $Au_n Hg^q$ 团簇的活性与吸附前团簇类似且大小变化不大, 这表明吸附后体系的化学活性几乎没有变化.

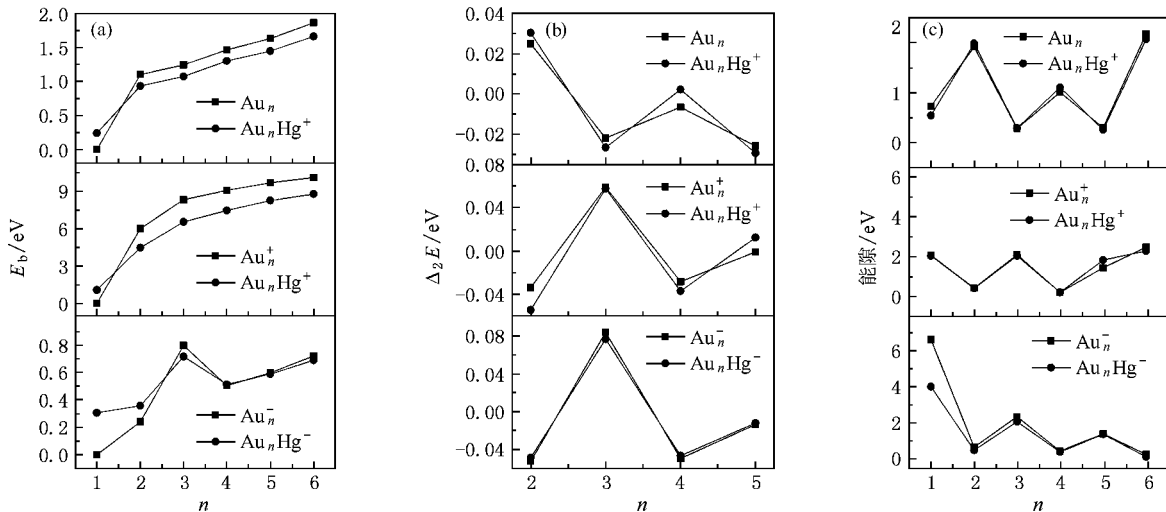


图 10 Au_n 与 $Au_n Hg$ 最低能量结构的平均结合能 (E_b)、二阶能量差分 ($\Delta_2 E$) 和能隙

4. 结 论

Au_n 团簇对 Hg 的吸附能受团簇尺寸大小和团簇所携带电荷的影响较大. 随着团簇尺寸的增加, 中性 Au_n 团簇对 Hg 的吸附能是先增加后减小; 在 $n = 4$ 时, 吸附能达到最大值. 对于阳离子 Au_n 团簇, 随着团簇尺寸的增加吸附能的总体趋势是减小的. 阴离子 Au_n 团簇中, 除 $n = 3$ 外, 其吸附能随团簇尺寸的增加亦是逐渐减小的. 与中性和阴离子 Au_n 团簇相比, 阳离子 Au_n 团簇对 Hg 的吸附能力更强. 对于最低能量结构的 Au_nHg^q 复合物, Hg 的 Mulliken

电荷与吸附能的线性关系较明显. 根据电荷转移的多少, 可以较为准确的判断 Au_n^q 团簇对 Hg 的吸附能大小. 除 $Au_5^{+/-}$ 外, 前线分子轨道理论可以成功预测大部分 Au_nHg^q 复合物的最低能量结构. 二阶能量差分表明 Au_2 和 $Au_3^{+/-}$ 分别为所研究团簇中最稳定的结构. 中性、阳离子和阴离子 Au_n 与 Au_nHg 团簇的能隙差随团簇尺寸大小奇偶振荡变化.

感谢西北工业大学高性能计算研究与发展中心提供计算条件.

附录

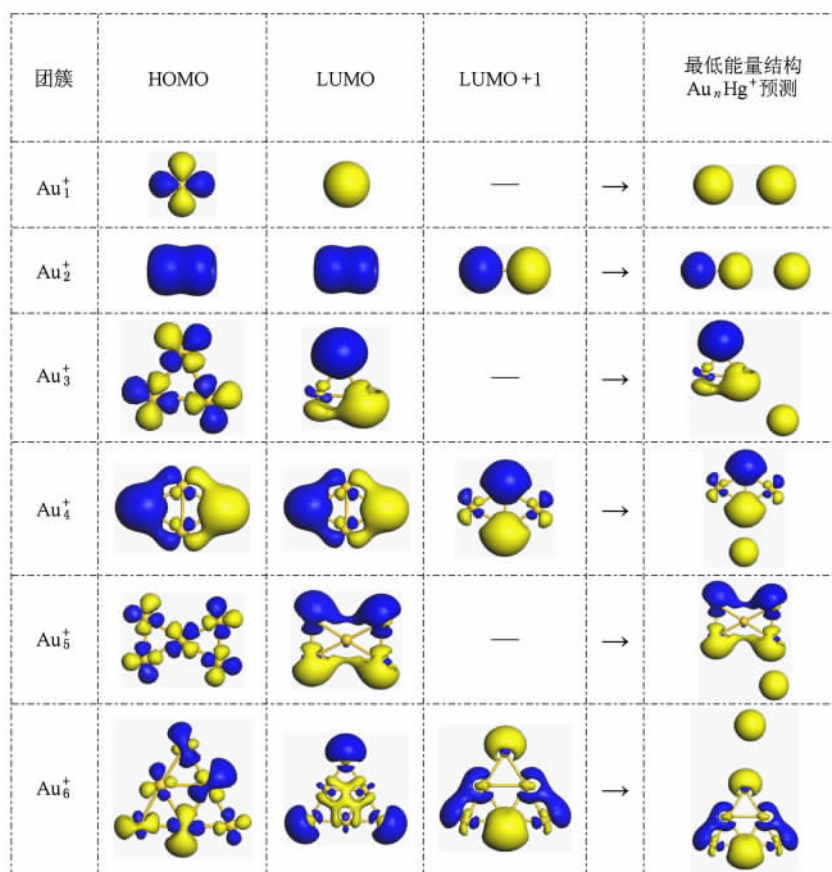
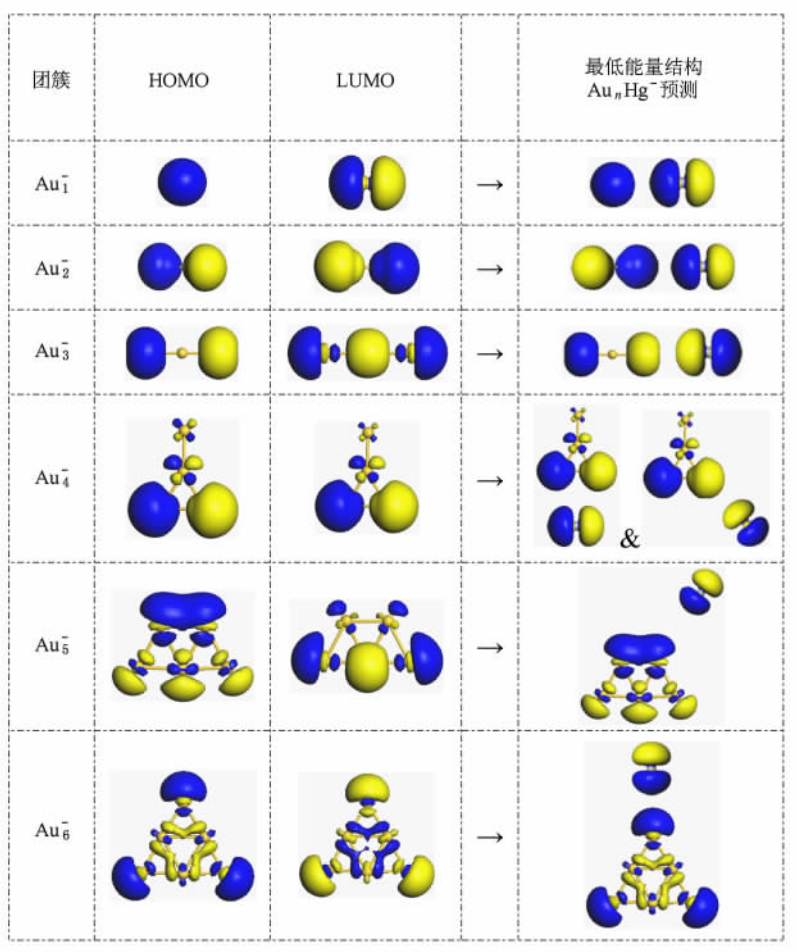


图 A1 阳离子 Au_n 团簇的 HOMO 和 LUMO 轨道及其与 Hg 结合时可能的最低能量结构

图 A2 阴离子 Au_n 团簇的 HOMO 和 LUMO 轨道及其与 Hg 结合时可能的最低能量结构

- [1] Ren J L, Zhou J S, Luo Z Y, Zhong Y J, Zhang X M 2006 *Proceedings of the CSEE* **26** 1 (in Chinese) [任建莉、周劲松、骆仲决、钟英杰、张雪梅 2006 中国电机工程学报 **26** 1]
- [2] Zhou J S, Wang Y, Hu C X, He S, Luo Z Y, Ni M J, Cen K F 2008 *Journal of Power Engineering* **28** 625 (in Chinese) [周劲松、王岩、胡长兴、何胜、骆仲决、倪明江、岑可法 2008 动力工程 **28** 625]
- [3] Guo X, Zheng C G, Jia X H, Lin Z, Liu Y N 2004 *Proceedings of the CSEE* **24** 185 (in Chinese) [郭欣、郑楚光、贾小红、林钊、刘亚男 2004 中国电机工程学报 **24** 185]
- [4] Yan T Y 1994 *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** 3010
- [5] Liu Y, Kelly D J A, Yang H Q, Lin C C H, Kuznicki S M, Xu Z H 2008 *Environ. Sci. Technol.* **42** 6205
- [6] Dong J, Xu Z H, Kuznicki S M 2009 *Environ. Sci. Technol.* **43** 3266
- [7] Zhao Y X, Mann M, Pavlish J, Mieck B F, Dunham G, Olson E 2006 *Environ. Sci. Technol.* **40** 1603
- [8] Poulston S, Granite E J, Pennline H W, Christina R, Myers C R, Stanko D P 2007 *Fuel* **86** 2201
- [9] Sasmaz E, About S, Wilcox J 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 7813
- [10] About S, Sasmaz E, Wilcox J 2008 *Main Group Chemistry* **7** 205
- [11] Steckel J A 2008 *Physical Review B* **77** 115412
- [12] Ding X L, Li Z Y, Yang J L, Hou J G, Zhu Q S 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 9594
- [13] Zhou J, Li Z H, Wang W N, Fan K N 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 7167
- [14] Poater A, Duran M, Jaque P, Toro-Labbé A, Solà M 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 6526
- [15] Kang G J, Chen Z X, Li Z, He X 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 034701
- [16] Ding X L, Li Z Y, Yang J L, Hou J G, Zhu Q S 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2558
- [17] Ghebriel H W 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 244705
- [18] Chrétien S, Gordon H, Metiu H 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 9925
- [19] Chrétien S, Gordon H, Metiu H 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 3756

- [20] Mao H P, Wang H Y, Sheng Y 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2110
- [21] Deka A, Deka R C 2008 *Journal of Molecular Structure: Theochem* **870** 83
- [22] Delly B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [23] Delly B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [24] Elanany M, Koyama M, Kubo M, Selvam P, Miyamoto A 2004 *Microporous and Mesoporous Materials* **71** 51
- [25] Jennifer W, Joe R, David C J, Marsden P B 2003 *Environ. Sci. Technol.* **37** 4199
- [26] Peterson K A, Puzzarini C 2005 *Theor. Chem. Acc.* **114** 283
- [27] Wesendrup R, Laerdahl J K, Schwedtfegera P 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 9458
- [28] Li Q, Huang Y H, Chen G J 2008 *Structural Chemistry* (Beijing: Beijing Normal University Press) (in Chinese) [李奇、黄元河、陈光巨 2008 结构化学(北京: 北京师范大学出版社)]
- [29] Wells D H, Delgass W N, Thomson K T 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10597
- [30] Joshi A M, Delgass W N, Thomson K T. 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 23373
- [31] Ge G X, Yang Z Q, Cao H B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6128 (in Chinese) [葛桂贤、杨增强、曹海滨 2009 物理学报 **58** 6128]
- [32] Ge G X, Yang Z Q, Jing Q, Luo Y H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8236 (in Chinese) [葛桂贤、杨增强、井群、罗有华 2009 物理学报 **58** 8236]
- [33] Lei X L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 107103
- [34] Zhao W J, Lei X L, Yan Y L, Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5210 (in Chinese) [赵文杰、雷雪玲、闫玉丽、杨致、罗有华 2007 物理学报 **56** 5210]
- [35] Fernández E M, Soler J M, Garzón I L, Balbás L C 2004 *Physical Review B* **70** 165403

Density functional study of interaction of Hg with small gold clusters^{*}

Sun Lu-Shi^{1)‡} Zhang An-Chao^{1)2)†} Xiang Jun¹⁾ Guo Pei-Hong²⁾ Liu Zhi-Chao²⁾ Su Sheng¹⁾

1) (State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

2) (School of Mechanical and Power Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

(Received 8 October 2010; revised manuscript received 25 November 2010)

Abstract

Elemental mercury (Hg) adsorptions on small neutral, cationic and anionic gold clusters, Au_n^q ($n = 1-6$, $q = 0, +1, -1$), are systematically investigated by using the density functional theory (DFT) in the generalized gradient approximation. The result shows that the frontier molecular orbital theory (FMOT) is useful for predicting the favorable binding configurations of Hg adsorbed on neutral and charged Au_n clusters. Most of the lowest energy Au_n Hg complexes can be successfully predicted. The size and the charge state of the clusters have strong influence on the adsorption of Hg on gold clusters. The adsorption energy on the neutral clusters reaches a local maximum at $n = 4$, which is about 0.661 eV. The adsorption energies for cationic clusters decrease with cluster size increasing, although there is a local peak at $n = 5$. Similarly, for anionic clusters, the adsorption energies decrease with cluster size, except for $n = 3$. The adsorption energies on the cationic clusters are generally stronger than those on the neutral and anionic clusters. For the lowest energy Au_n Hg complexes, an approximate linear correlation between the adsorption energy and the Mulliken charge on adsorbed Hg is found. The more the charges transfer to the cluster, the higher the adsorption energy is.

Keywords: density functional theory, mercury, gold cluster, adsorption energy

PACS: 31.15.E- , 31.15.es, 36.40.Cg

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2010CB227003), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50976038), and the Key Discipline Fund of Henan Province (Grant No. 507907).

† E-mail: anchao.zhang@yahoo.com.cn

‡ E-mail: sunls_hust@163.com