

铂金团簇结构与稳定性的密度泛函研究

吴珊, 王怀谦, 李嘉琪, 李颖钰, 余逸男, 韩佳

(华侨大学 工学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用随机踢球全局优化模型结合密度泛函理论系统,研究了 Pt_n^{λ} ($2 \leq n \leq 9, \lambda = 0, -1$) 团簇的几何结构等微观性质,以及这些性质随着团簇尺寸变化的关系与演化规律. 通过对计算结果理论的分析发现:中性与阴性团簇的基态构型在所研究的尺寸范围内更倾向于具有低对称性的三维立体结构;体系的平均结合能均随着铂金原子个数的增多而增大,阴性团簇平均结合能比相应的中性大;所有电荷态下团簇的离解能、二阶拆分能都随着铂金原子个数的增加呈现出明显的奇偶交替现象. 结果表明:阴性的奇数团簇的稳定性要强于与之相邻的偶数团簇的稳定性;相反,中性团簇下偶数团簇的稳定性比奇数团簇强.

关键词: 铂金团簇; 密度泛函理论; 几何结构; 稳定性

中图分类号: O 469

文献标志码: A

过渡金属团簇以其量子尺寸效应而展现出各种独特的物理和化学性质已越来越被重视. 近年来,由于理论化学计算方法的改进,使得对过渡金属团簇的高精度量子化学计算的研究成为可能^[1]. 铂金作为一种过渡金属,在纳米技术、材料科学、催化作用、生物科学和医学中有巨大的应用潜力,其微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了一条新的途径. 张材荣等^[2]利用遗传算法研究了 Pt_n ($n=2 \sim 20$, n 代表原子个数) 团簇的基态结构. 叶子燕^[3]对低能 Pt 原子及原子团簇与 Pt (100) 表面作用的分子动力学模型进行了研究. 张秀荣等^[4-5]对 Pt_n^{λ} ($n=2 \sim 6, \lambda=0, -1, +1, \lambda$ 表示电荷) 团簇的基态结构、稳定性以及电子性质进行了详细系统的理论研究; Sebetci 等^[6]利用分子动力学结合嵌埋原子模型 (EAM) 势研究了 Pt_n ($n=2 \sim 21$) 团簇的结构及大量能量近简并的低能异构体. Wei 等^[7]采用密度泛函理论 BPM/Lanl2dz 方法计算 Pt_n ($n=2 \sim 6$) 的稳定结构. Xiao 等^[8]采用密度泛函理论 PW91 (平面波基组) 方法在 VASP 软件包上对 Pt_n ($n=2 \sim 13, 19, 55$) 是立体结构还是平面结构更稳定进行了研究. 本文采用密度泛函 B3LYP/SDD 计算水平,对 Pt_n^{λ} ($2 \leq n \leq 9, \lambda=0, -1$) 团簇的几何结构、稳定性等微观性质进行了系统的研究.

1 理论方法

基于密度泛函理论方法,选取杂化密度泛函 (Becke 三参数交换函数与 Lee-Yang-Parr 相关函数组成的 B3LYP^[9] 杂化泛函) 交换相关泛函,并选取使用 Stuttgart-Dresden 赝势相对论基组 (SDD). 该基组通过有效核势,进行标量相对论效应的修正,适合重金属元素的计算. 所有的计算是在 Gaussian 09 程序包下完成的. 团簇几何构型的初始猜测对寻找全局最小的基态结构非常重要,初始猜测的结构越合理得到的结果越可靠,并且还可以减少不必要的计算量. 利用 Saunders 的“随机踢球”方法^[10]搜寻出 Pt_n^{λ} ($2 \leq n \leq 9, \lambda=0, -1$) 团簇的最低能结构,该随机搜寻的方法比手工搭建的方法更方便、更合理. “随

收稿日期: 2014-03-05

通信作者: 王怀谦 (1981-), 男, 副教授, 博士, 主要从事纳米金属材料电磁结构和光电子能谱理论的研究. E-mail: hqwang@hqu.edu.cn.

基金项目: 中央高校基本科研业务费, 国家自然科学基金培育计划专项项目 (JB-ZR1201); 福建省高校杰出青年科研人才项目 (JA13009); 福建省自然科学基金资助项目 (2012J05005); 福建省新世纪优秀人才支持计划项目 (2014 年度)

机踢球”方法的基本思想是把一定尺寸下所有团簇的原子放进一个足够大的球腔里(半径为 R),在 B3LYP/SDD 理论水平下,进行不少于 500 次的随机搜寻,直到没有新的最小能量的结构出现为止,并根据它们的总能量对这些异构体进行自动排序,将能量最低的结构作为基态.在用“随机踢球”方法优化过程中,伴随着频率分析计算,确保得到的异构体为极小结构或局域最小结构.此外,自旋多重度对结构的影响也被考虑在内.为了比较铂金团簇尺寸增长的稳定性,分别定义了平均结合能 $E_b(n)$ 、离解能 $\Delta_1 E(n)$ 和二阶差分能 $\Delta_2 E(n)$.

平均结合能定义为

$$E_b(n) = [(n-1)E(\text{Pt}) + E(\text{Pt}^\lambda) - E(\text{Pt}_n^\lambda)]/n.$$

(1)

离解能定义为

$$\Delta_1 E(n) = E(\text{Pt}) + E(\text{Pt}_{n-1}^\lambda) - E(\text{Pt}_n^\lambda).$$

(2)

二阶差分能定义为

$$\Delta_2 E(n) = E(\text{Pt}_{n-1}^\lambda) + E(\text{Pt}_{n+1}^\lambda) - 2E(\text{Pt}_n^\lambda).$$

(3)

2 结果和讨论

2.1 $\text{Pt}_n^\lambda (2 \leq n \leq 9, \lambda = 0, -1)$ 团簇的几何结构

对每个尺寸下团簇的可能存在的情况,以及文献[2-8]所报道的结构都给予充分的考虑,2~9 各个团簇尺寸下的 3 个最优异异构体的基本信息,如表 1 所示.表 1 中:A 表示阴性 Anion;N 代表中性 Neutral.

表 1 $\text{Pt}_n^\lambda (2 \leq n \leq 9, \lambda = 0, -1)$ 团簇基本信息

Tab. 1 Basic information of $\text{Pt}_n^\lambda (2 \leq n \leq 9, \lambda = 0, -1)$ clusters

团簇	对称性	自旋多重度	$\Delta E/\text{eV}$	团簇	对称性	自旋多重度	$\Delta E/\text{eV}$
3N-A	C _s	3	0	3A-A	C _{2v}	4	0
3N-B	C _s	3	1.04	3A-B	C _{∞v}	2	0.01
3N-C	C ₁	3	1.19	3A-C	C _s	4	0.01
4N-A	C ₁	3	0	4A-A	C _s	2	0
4N-B	C _s	1	0.44	4A-B	C ₁	4	0.33
4N-C	C _s	3	1.27	4A-C	C _{∞v}	2	1.09
5N-A	C ₁	3	0	5A-A	C ₁	4	0
5N-B	C _{2v}	1	0.22	5A-B	C _s	2	0.47
5N-C	C ₁	1	0.22	5A-C	D _{2h}	2	1.00
6N-A	C ₁	3	0	6A-A	C ₁	2	0
6N-B	C ₁	1	0.44	6A-B	C ₁	4	0.30
6N-C	C _{2v}	3	0.63	6A-C	C _{2v}	2	3.02
7N-A	C ₁	1	0	7A-A	C ₁	4	0
7N-B	C ₁	1	0	7A-B	C ₁	2	0.23
7N-C	C ₁	1	0	7A-C	C ₁	2	0.29
8N-A	C ₁	1	0	8A-A	C _s	2	0
8N-B	C ₁	3	0.01	8A-B	C ₁	4	0.11
8N-C	C ₁	1	0.56	8A-C	C ₁	4	0.39
9N-A	C ₁	1	0	9A-A	C ₁	4	0
9N-B	C ₁	3	0.24	9A-B	C _s	4	0.51
9N-C	C _s	3	0.30	9A-C	C _{3v}	4	0.55

由表 1 可以看出:无论是中性还是阴性的基态铂金团簇均倾向于低的自旋多重度.对于中性基态铂金团簇而言,当 $n=2\sim 6$ 时,自旋多重度为 3 的原子结构稳定性更高;而当 $n=7\sim 9$ 时,自旋多重度为 1 的原子结构稳定性更高.对于阴性基态铂金团簇而言,不难看出当原子个数为偶数时,稳定性更高的原子结构更趋向于最低自旋多重度 2;当原子个数为奇数时,自旋多重度为 4 的原子结构更稳定.随着团簇尺寸的增加,结构的对称性降低.

Pt_n^{λ} ($2 \leq n \leq 9, \lambda = 0, -1$) 团簇基态构型, 如图 1 所示. 从图 1 不难发现: 不同的电荷态对团簇基态结构的影响非常重要, 中性和阴性的 Pt_2 团簇的最低能异构体均具有 $D_{\infty H}$ 直线型结构; 中性和阴性的 Pt_3 团簇的最低能异构体均具有等边三角形结构, 但显然阴性团簇的对称性 C_{2V} 比中性团簇的 C_s 更高.

阴性的 Pt_4 团簇的最低能异构体是一个 C_s 对称的菱形结构, 中性团簇显然是一个具有低对称性 C_1 的三角锥结构. 中性和阴性 Pt_5 团簇最低能异构体类似于一个畸变了的梯形结构. 阴性的 Pt_6 团簇的最低能异构体是一个五角锥形, 中性的则为双锥结构, 两者具有相同的 C_1 对称性. 对于 Pt_7 团簇, 中性和阴性的最低能异构体具有相同的结构和对称性, 可以看成把一个额外的 Pt 原子放置在 Pt_6 的低能异构体中, 对称性为 C_1 . 阴性的 Pt_8 团簇的最低能异构体可看成一个具有 C_s 的对称截掉顶角的棱台结构, 而中性的基态结构则是一个具有 C_1 的不规则多边形. 阴性的 Pt_9 团簇的最低能异构体是 C_1 的不规则梯形, 中性的则为一个 C_1 的七角双锥结构.

对于中性基态铂金团簇而言, 当 $n > 3$ 时, 结构都具有 C_1 的低对称性, 而阴性原子在原子数大于 4 的结构上具有 C_1 对称性; 但当 $n = 8$ 时是例外, 它的对称性是 C_s . 此外, 为了讨论铂金团簇的稳定性随着原子个数的变化关系, 还计算了团簇的平均键长、平均结合能 E_b 、离解能、二阶差分能 $\Delta_2 E$.

2.2 平均键长

为了更好地比较铂金团簇随着尺寸的变化, 选择每个尺寸的中性与阴性基态构型下的 Pt_n^{λ} ($2 \leq n \leq 9, \lambda = 0, -1$) 团簇进行比较. 各种电荷态下 Pt_n^{λ} 团簇的平均键长随着铂金原子个数增加的变化趋势, 如图 2 所示. 图 2 中: L 表示平均键长. 由图 2 可知: 中性情况下, Pt_2 (0.238 nm) 到 Pt_5 (0.310 nm) 的平均键长发生了明显的增长, 而从 Pt_5 到 Pt_6 , 平均键长几乎没有发生变化, 到 Pt_7 (0.358 nm) 取到最大平均键长, 到了 Pt_8 (0.348 nm) 却出现了反常的减小, Pt_9 (0.352 nm) 出现了增长, 但比 Pt_7 小; 阴性的铂金团簇 Pt_2^- (0.247 nm) 到 Pt_7^- (0.365 nm) 的平均键长发生了明显的增长, 且 Pt_7^- 取到最大值, Pt_8^- (0.359 nm) 和 Pt_9^- (0.356 nm) 依次缩短, 阴性团簇的平均键长大于相应的中性团簇的平均键长. 总之, 不论是中性团簇还是阴性团簇, 平均键长均先随着团簇尺寸的增加而增大, 表明了 Pt-Pt 键强逐渐减弱, 而当键长达到 0.035 nm 时, 平均键长逐渐趋于稳定, 但无法排除是否存在畸变的情况.

2.3 平均结合能、离解能、二阶差分能

Pt_n^{λ} ($2 \leq n \leq 9, \lambda = 0, -1$) 团簇基态结构下所有原子的平均结合能随着团簇尺寸的增加而变化的关系, 如图 3 所示. 由图 3 可知: 中性和阴性的团簇基态结构的平均结合能均随着团簇尺寸的增加而增加, 这与大多数团簇的结合能都是随着团簇变大而增大相同; 从增长趋势看, 铂金团簇在增长过程中可以继续获得能量, 基态铂金团簇的稳定性在增强; 当原子数超过 2 个时, 中性体系的平均结合能小于相应的阴性体系, 表明团簇在得到电子后结构更稳定. 由图 3 的曲线趋势推测: 当能量到达 2.5 eV 时, 平均结合能趋于稳定.

通过计算团簇的离解能 $\Delta_1 E$ 和二阶差分能 $\Delta_2 E$ 也可以反映团簇的稳定性随着团簇尺寸的变化趋

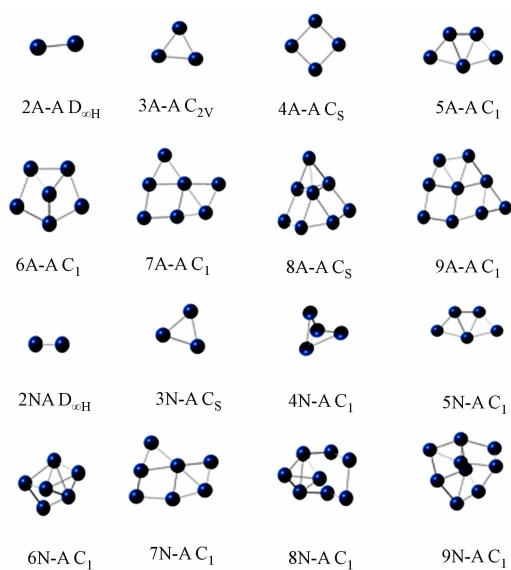


图 1 Pt_n^{λ} ($2 \leq n \leq 9, \lambda = 0, -1$) 团簇基态构型

Fig. 1 Ground state configuration

Pt_n^{λ} ($2 \leq n \leq 9, \lambda = 0, -1$) clusters

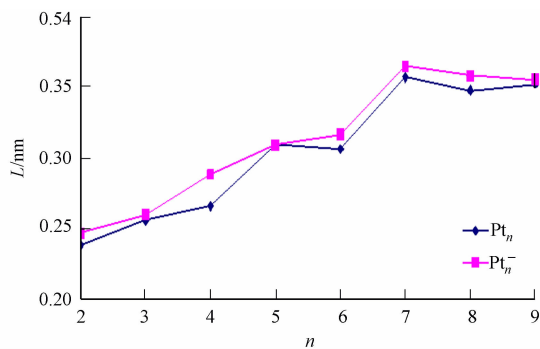


图 2 铂金团簇的平均键长

Fig. 2 Average nearest-neighbor distance

势. 离解能对于团簇的相对稳定性非常敏感, 离解拆分所需的能量越大, 团簇的稳定性越高. 离解能随着铂原子个数的增加的变化关系, 如图 4 所示.

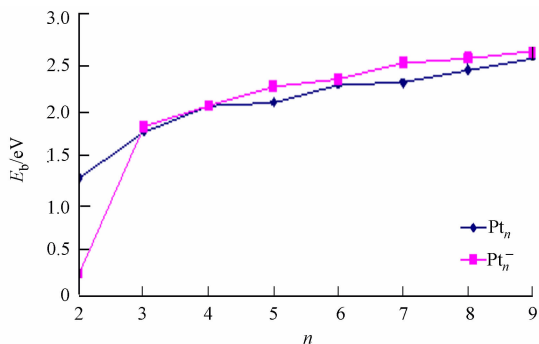


图 3 铂金团簇的平均结合能

Fig. 3 Average binding energy for platinum clusters

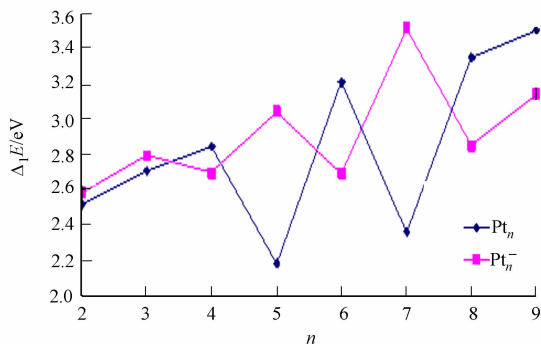


图 4 铂金团簇的离解能

Fig. 4 Dissociation energy for platinum cluster

由图 4 可知: 离解能随着尺寸增加表现出明显的奇偶性. 对于中性铂金团簇而言, 偶数个原子团簇的稳定性要明显高出相邻的奇数团簇, 但 Pt_9 例外, Pt_9 是研究的中性铂金团簇中最稳定的构型, 这与团簇的每个原子的平均结合能的结果是一致的, 其次是 Pt_8 的离解能, Pt_6 和 Pt_4 依次次之. 对于阴性的铂金团簇而言, 随着团簇尺寸的增大也呈现出明显的奇偶交替现象, 奇数个原子的团簇带电荷团簇的离解能要大于相应中性团簇的离解能; 相反, 偶数个原子的体系阴性团簇的离解能却要小于相应的中性团簇的离解能. 总之, 无论是中性还是阴性的铂金团簇离解能的大小都随着铂原子个数的增加而呈现出了明显的奇偶交替现象. 奇偶交替现象可能归因于团簇的电子层结构, 对于闭壳层电子结构体系, 其稳定性大于临近的开壳层体系.

二阶拆分能 $\Delta_2 E$ 的大小同样也是表征团簇与相邻两个团簇的相对稳定性, 随着铂原子数目增加各种电荷态下团簇的二阶差分能的变化趋势, 如图 5 所示. 由图 5 可知: 随着尺寸的增加, 无论是中性的铂金团簇还是阴性的铂金团簇, $\Delta_2 E$ 表现出明显的奇偶性; 对于中性铂金团簇而言, 偶数团簇的值更高, 表明偶数团簇要比其相邻的奇数团簇更稳定; 阴性的铂金团簇表现出了与其相反的计算结果, 由奇数个原子组成的团簇要比其相邻的偶数个原子组成的团簇更稳定. 该结果与前面离解能的分析是一致的, 这表明团簇电荷态的不同对其稳定性的影响是异常明显的.

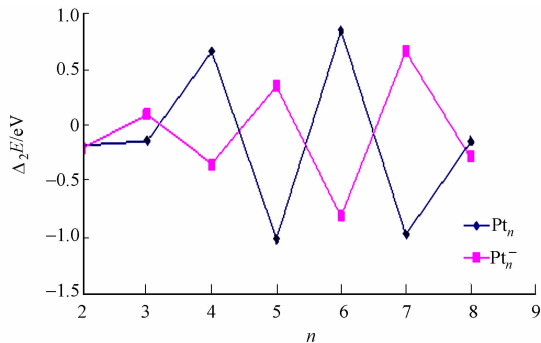


图 5 铂金团簇的二阶差分能

Fig. 5 Second difference energy for platinum clusters

3 结论

采用密度泛函 B3LYP/SDD 方法, 分别研究了中性、阴性 Pt_n^λ ($2 \leq n \leq 9, \lambda = 0, -1$) 团簇的基态结构、结合能、二阶差分能, 以及随着团簇尺寸增加相应的演变规律. 研究结果主要归纳为以下 3 点.

- 1) 中性与阴性团簇的基态构型在所研究的尺寸范围内更倾向于具有低对称性的三维立体结构.
- 2) 体系的平均结合能均随着铂原子个数的增多而增大, 阴性团簇平均结合能比相应的中性大.
- 3) 所有电荷态下团簇的离解能、二阶拆分能都随着铂原子个数的增多而呈现出明显的奇偶交替现象. 结果表明: 阴性的奇数团簇的稳定性要强于与之相邻的偶数团簇的稳定性; 相反, 中性团簇下偶数团簇的稳定性比奇数团簇强.

参考文献:

- [1] 李春森, 曹泽星, 吴玮, 等. Pd_n ($n=2 \sim 13$) 团簇的密度泛函理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(1): 116-120.
- [2] 张材荣, 陈宏善, 王广厚. Rh_n, Pt_n ($n=2 \sim 20$) 团簇基态结构的遗传算法[J]. 原子与分子物理学报, 2004, 4(1): 235-

- 239.
- [3] 叶子燕. 低能 Pt 原子及原子团簇与 Pt(100)表面作用的分子动力学模拟[D]. 大连:大连理工大学,2001:6.
- [4] 张秀荣,洪伶俐. Pt_n 团簇的结构和稳定性的密度泛函理论研究[J]. 江苏科技大学学报:自然科学版,2009,23(1):86-90.
- [5] 张秀荣,崔彦娜,洪伶俐,等. $M_n^{0\pm}$ ($M=Os, Ir, Pt$)团簇结构与性质的密度泛函理论研究[J]. 分子科学学报,2009,25(2):109-115.
- [6] SEBETCO A, GUVENG Z B. Energetics and structures of small clusters: Pt_N ($N=2\sim 21$)[J]. J Surf Sci,2003,525(1/2/3):66-84.
- [7] TIAN Wei-quan, GE Mao-fa, SAHU R, et al. Geometrical and electronic structure of the cluster: A density functional study[J]. J Phys Chem A,2004,108(17):3806-3812.
- [8] XIAO Li, WANG Li-chang. Structures of platinum clusters: Planar or spherical[J]. J Phys Chem A,2004,108(41):8605-8614.
- [9] BECKE A D. Density-functional thermochemistry III: The role of exact exchange[J]. J Chem Phys,1993,98(7):5648-5652.
- [10] SAUNDERS M. Stochastic search for isomers on a quantum mechanical surface[J]. J Comput Chem,2004,25(5):621-626.

Density Functional Theory Study of the Structures and Relative Stabilities of Platinum Clusters

WU Shan, WANG Huai-qian, LI Jia-qi,
LI Ying-yu, YU Yi-nan, HAN Jia

(College of Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Based on the combination of saunders kick global minimum stochastic search and density functional theory, the structures, relative stabilities, as well as the relationship of these properties along with the cluster size have been systematically investigated for small bare platinum clusters Pt_n^λ ($2 \leq n \leq 9$, $\lambda = 0, -1$). We found that, with the theoretical analysis of the calculating results; neutral and negative ground state configuration of the cluster in the size of the study in this article are more likely to have low symmetry within the framework of three-dimensional structure; the average binding energy of the system will increase with the increase in the number of platinum atoms, in addition, the average binding energy of negative clusters larger than the corresponding neutral; calculated dissociation energy and the second difference energy as a function of the cluster size exhibit a pronounced even-odd alternation phenomenon, indicating that odd-numbered clusters keep higher stability compared with their neighboring even-numbered clusters for charged platinum clusters, and the stability of even-numbered clusters is higher than that of the adjacent odd-numbered clusters for neutral platinum clusters.

Keywords: platinum cluster; density functional theory; geometrical structure; stability

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 吴逢铁)