O 与 O₂ 在 Au 团簇上吸附的密度泛函理论研究

郭晓伟 滕波涛* 袁金焕 赵 云 赵 越 刘 莎

(浙江师范大学物理化学研究所, 浙江 金华 321004)

摘要: 采用基于密度泛函理论(DFT)的Dmol³程序系统研究了O原子与O₂在Au₁₉与Au₂₀团簇上的吸附反应行为. 结果表明: O在Au₁₉团簇顶端洞位上的吸附较Au₂₀强; 在侧桥位吸附强度相近. O与O₂在带负电Au团簇上吸附较强, 在正电团簇吸附较弱. 从O—O键长看, 当金团簇带负电时, O—O键长较长, 中性团簇次之, 正电团簇中O—O键长较短, 因而O₂活化程度依次减弱. 电荷布居分析表明, Au团簇带负电时, O与O₂得电子数较中性团簇多, 而团簇带正电时, 得电子数较少. 差分电荷密度(CDD)表明, O₂与Au团簇作用时, 金团簇失电子, O₂的 π^* 轨道得电子, 使O—O键活化. O₂在Au₁₉团簇上解离反应活化能为1.33 eV, 较中性团簇低0.53 eV; 而在Au₂₀上活化能为2.27 eV, 较中性团簇高0.41 eV, 这与O₂在不同电性Au₁₉团簇O—O键活化规律相一致.

关键词: O与O₂; 吸附; 反应; Au团簇; 密度泛函理论

中图分类号: O641; O647

Density Functional Theory Study of Atomic and Molecular Oxygen Adsorption on Au Clusters

GUO Xiao-Wei TENG Bo-Tao* YUAN Jin-Huan ZHAO Yun ZHAO Yue LIU Sha

(Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang Province, P. R. China)

Abstract: The adsorption behaviors of O and O₂ on charged and neutral Au₁₉ and Au₂₀ clusters were systematically investigated by density functional theory (DFT) with Dmol³ program. Our results indicate that the adsorption energies of O on the hollow sites of Au₁₉ are higher than those on Au₂₀; while those on the side-bridge sites of the Au₁₉ and Au₂₀ clusters are similar. For negatively charged clusters, the adsorption energies of O and O₂ are higher than those for neutral and positive clusters. The O—O bond lengths of the adsorbed O₂ on the Au₁₉ and Au₂₀ clusters with different charges show a similar trend to the adsorption energy, that is, the O—O bond lengths on Au₁₉ are longer than those on the Au₁₉ and Au₂₀ clusters. Population analysis shows that more electrons transfer to the adsorbed O and O₂ from the Au₁₉ and Au₂₀ clusters, which indicates stronger interactions compared with the neutral or positive clusters. Charge density difference (CDD) analysis for O₂ on the Au₁₉ and Au₂₀ clusters suggests that electrons of the Au₁₉ and Au₂₀ clusters transfer to the π^* orbital of O₂, upon which the O—O bonds are activated. The dissociation reaction barrier of O₂ on Au₁₉ is 1.33 eV, which is lower than those on Au₁₉ (1.86 eV) and Au₂₀ (2.27 eV).

Key Words: Oxygen atom and molecule; Adsorption; Reaction; Au cluster; Density functional theory

1 引言

自Haruta等^{1,2}发现沉积在金属氧化物上的纳米

金颗粒对CO具有较高的低温氧化活性以来, 金催化成为多相催化的研究热点之一.³⁻⁵ 其中O与O₂在

Received: November 4, 2010; Revised: January 19, 2011; Published on Web: March 18, 2011.

* Corresponding author. Email: tbt@zjnu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20903081) and Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Y407163).

国家自然科学基金(20903081)和浙江省自然科学基金(Y407163)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

金催化剂上的吸附与反应行为是深入理解金催化剂具有较高低温氧化活性的重要基础。

目前, 金催化的实验与理论研究主要集中在金团簇的大小、⁶ 电性、^{7,8} 团簇与载体间的相互作用等⁹⁻¹¹对催化反应性能的影响, 而 O、O₂ 与金团簇的相互作用研究较少. Saliba 等¹²用俄歇电子能谱(AES)和低能电子衍射(LEED)研究了 O 原子在 Au(111)表面的吸附行为. Goodman 等¹³利用扫描隧道显微镜(STM)研究并阐述了金团簇的量子效应. Cox 等¹⁴利用 X 射线光电子能谱(XPS)研究了 O₂ 在金团簇上吸附行为, 发现 Au_n (n 为偶数)、Au_n⁺ 与 O₂ 反应的活性较高. Huang 等¹⁵利用光电子谱(PES)系统研究了 O₂ 在 Au_n ($1 \leq n \leq 7$) 上的吸附行为, 从实验上证明了 O₂ 在金团簇上吸附所表现出的奇偶变化规律。

理论研究方面, 毛华平等¹⁶计算了 Au_n ($2 \leq n \leq 9$) 团簇结构, 结果表明: 随着团簇尺寸增大, 单个原子的平均原子化能逐渐增大, 团簇费米能级、电子亲和能与电离势呈奇偶震荡. 曾振华等¹⁷利用密度泛函理论(DFT)研究了 O 在 Au(111)表面的吸附行为, 发现 O 原子在 fcc 洞位吸附最稳定, 其吸附能随着覆盖度的增加而降低. Lopez 等¹⁸亦得到了相似的结果. Franceschetti 等¹⁹研究了 O₂ 在 Au_n ($3 \leq n \leq 6$) 上的吸附行为, 结果表明 O₂ 在带负电 Au 团簇上吸附较中性团簇强; O₂ 在中性金团簇上易形成 O—Au—O 线桥结构. Mills 等²⁰用相似的方法研究了 O₂ 在 Au_n ($2 \leq n \leq 5$) 上的吸附行为, 亦得到相似的结果. Fernández 等²¹利用 DFT 理论研究了 O₂ 与 CO 在中性 Au_n ($5 \leq n \leq 10$) 的吸附, 发现其吸附性质取决于 Au 团簇结构与大小, 吸附能随金团簇原子数 n 呈奇偶变化规律。

以上研究加深了 O 与 O₂ 在金团簇上吸附行为的认识. 但由于金团簇较小, 模型多采用平面构型, 而金团簇负载在氧化物载体表面多呈三维结构, 因此需要进一步研究 O 与 O₂ 在三维金团簇上的吸附

行为. 另一方面, O₂ 在金团簇上解离反应的研究较少. 文献报道, 具有金字塔结构的 Au₁₉ 与 Au₂₀ 团簇为稳定的三维构型,²²⁻²⁵ 其中 Au₁₉ 团簇三角形顶端金原子均为 5 配位, Au₂₀ 团簇顶端金原子为 3 配位, 侧桥位原子为 6 配位, 侧面中心原子为 9 配位. 本文选择金字塔结构的 Au₁₉ 与 Au₂₀ 团簇为模型催化剂, 系统地研究了 O 与 O₂ 在金团簇上的吸附与解离反应行为, 同时考察了金团簇带正电与负电对其吸附反应行为的影响。

2 计算方法与模型

计算工作采用基于密度泛函理论的 Dmol³ 软件包^{26,27}完成. Au 采用有效势(ECP)方法描述, 电子交换关联势采用基于广义梯度近似(GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函.²⁸ 计算选取双数值极化基组(DNP), 未限制电子自旋. 计算精度设置为 Medium. 计算优化构型的频率, 以确认其没有虚频, 为稳定结构. 为了验证所选方法的合理性, 在相同条件下计算了 O₂ 的键长为 0.1225 nm, 与实验值(0.1210 nm)²⁹相一致, 说明计算方法是可靠的。

O 与 O₂ 在金团簇上的吸附能的定义为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate/cluster}} - E_{\text{cluster}} - E_{\text{adsorbate}}$$

其中 $E_{\text{adsorbate/cluster}}$ 为金团簇吸附 O 或 O₂ 后的总能量; E_{cluster} 与 $E_{\text{adsorbate}}$ 分别为 Au 团簇和吸附质的能量. 据此定义, E_{ads} 为负值, 为放热吸附, 其绝对值越大, 吸附越强; 反之亦然。

优化的 Au₁₉ 与 Au₂₀ 团簇结构及其最高占据轨道(HOMO)如图 1 所示. O 与 O₂ 在金团簇上可能的吸附位置有顶端与侧面的桥位(1 与 1')、顶位(2 与 2')与洞位(3、3' 与 3''). 为研究 O、O₂ 与 Au₁₉、Au₂₀ 团簇间相互作用, 本文详细计算了其中性、带正电荷与负电荷金团簇上的吸附反应行为。

图 1 Au₁₉、Au₂₀ 团簇的优化结构及其 HOMO 图

Fig.1 Optimized structures of Au₁₉, Au₂₀ clusters and corresponding HOMO

(a) Au₁₉, (b) Au₂₀, (c) Au₁₉ HOMO, (d) Au₂₀ HOMO; 1: bridge, 2: top, 3: hollow; HOMO: the highest occupied molecular orbital

图2 O在Au₁₉与Au₂₀团簇上的吸附的优化构型Fig.2 Optimized structures of O adsorption on Au₁₉ and Au₂₀ clusters

3 结果与讨论

3.1 吸附结构和吸附能

在Au₁₉和Au₂₀中性、带正电与带负电团簇结构优化的基础上分别计算了O在以上优化团簇上可能的吸附构型. 相应稳定构型见图2(因O在不同电性团簇上的结构相似, 图中仅给出其在中性团簇上的吸附结构), 相应吸附能与结构参数列于表1.

表1 O在Au₁₉与Au₂₀团簇上的吸附能及结构参数
Table 1 Adsorption energies and structure parameters of O adsorption on Au₁₉ and Au₂₀ clusters

Cluster	Adsorption site	E_{ads}/eV	$d_{\text{Au-O}}/\text{nm}$
Au ₁₉	hollow-3	-3.59	0.2188, 0.2191, 0.2196
	bridge-1'	-3.17	0.2036, 0.2043
Au ₁₉ ⁺	hollow-3	-3.15	0.2183, 0.2184, 0.2185
	bridge-1'	-3.04	0.2020, 0.2042
Au ₁₉ ⁻	hollow-3	-4.04	0.2199, 0.2199, 0.2200
	bridge-1'	-3.34	0.2038, 0.2063
Au ₂₀	top-2	-2.04	0.1903
	hollow-3	-2.44	0.2030, 0.2246, 0.2245
	hollow-3''	-1.91	0.2087, 0.2322, 0.2344
	bridge-1'	-3.10	0.2025, 0.2026
Au ₂₀ ⁺	top-2	-1.74	0.1886
	hollow-3	-2.39	0.1998, 0.2253, 0.2253
	hollow-3''	-1.96	0.2075, 0.2300, 0.2324
	bridge-1'	-3.08	0.2019, 0.2019
Au ₂₀ ⁻	top-2	-3.16	0.1924
	hollow-3	-3.21	0.2153, 0.2192, 0.2209
	hollow-3''	-2.70	0.2103, 0.2343, 0.2343
	bridge-1'	-3.43	0.2050, 0.2053

如图2所示, O吸附在Au₁₉顶端洞位(hollow-3), 形成三个Au—O键长, 相应键长为0.2188、0.2191与0.2196 nm, 吸附能为-3.59 eV; 其吸附在Au₁₉的侧桥位(bridge-1')时, Au—O键长为0.2036, 0.2043 nm, 吸附能为-3.17 eV. 当金团簇带正电时, O在Au₁₉⁺团簇洞位与侧桥位的吸附能分别下降为-3.15与-3.04 eV. 当团簇带负电时, O在Au₁₉⁻的吸附能增加为-4.04与-3.34 eV. 当O吸附在Au₂₀顶位(top-2), 形成一个Au—O键(0.1903 nm), 吸附能为-2.04 eV; 亦可吸附在Au₂₀顶端洞位(hollow-3), 三个Au—O键长在0.2030–0.2245 nm之间, 吸附能为-2.44 eV; 当其吸附在侧面洞位(hollow-3'')时, 其相应的吸附能为-1.91 eV, Au—O键长在0.2087–0.2344 nm之间; 而其在侧桥位(bridge-1')吸附能较大(-3.10 eV), Au—O键长分别为0.2025与0.2026 nm. 当Au₂₀带正电时, O在Au₂₀⁺洞位吸附能分别为-2.39 eV (hollow-3)与-1.96 eV (hollow-3''), 顶位与侧桥位的吸附能分别为-1.74与-3.08 eV. 当Au₂₀带负电时, O在Au₂₀⁻的吸附能分别为-3.16 eV (top-2)、-3.21 eV (hollow-3)、-2.70 eV (hollow-3'')及-3.43 eV (bridge-1'), 略高于其在中性团簇吸附能.

综合比较吸附能结果可知, O在Au₁₉中性及带电团簇洞位的吸附能均强于相应的Au₂₀团簇, 而在侧桥位吸附能相近. 这是由于O原子为强电子接受体(原子轨道为1s²2s²2p⁴), 在金团簇上吸附时, 接受金团簇最高占据轨道(HOMO)上的电子, 其HOMO

图3 O₂在Au₁₉与Au₂₀团簇上的吸附结构Fig.3 Optimized structures of O₂ adsorbed on Au₁₉ and Au₂₀ clusters(a-b) Au₁₉, (c-d) Au₁₉⁺, (e-f) Au₁₉⁻, (g-h) Au₂₀

轨道电子云密度越高, 其吸附作用越强, 反之亦然. 由图1可知, Au₁₉团簇的HOMO轨道(图1c)在顶端电子云密度较Au₂₀团簇(图1d)高, 而侧面电子云密度相近, 因此, O在Au₁₉团簇洞位的吸附能强于具有相同电性的Au₂₀团簇, 而侧桥位吸附能相近. 另一方面, O在相同的吸附位置, 不同电性的Au团簇上吸附强弱依次为Au₁₉⁻>Au₁₉⁺>Au₁₉, Au₂₀⁻>Au₂₀⁺>Au₂₀, 即O在带负电荷团簇吸附强于中性团簇, 团簇带正电时吸附最弱. 这亦是由于O原子为强电子接受体, 当金团簇带负电时, O可接受电子较中性团簇多, 而当团簇带正电时, 接受电子少, 因此产生相应的吸附强弱规律.

图3为O₂在Au₁₉与Au₂₀团簇上的吸附结构. 相应吸附能与结构参数列于表2. 如图3a所示, O₂吸附在Au₁₉的桥位, 形成两个Au—O键, 键长为0.2185与

表2 O₂在Au₁₉与Au₂₀团簇上的吸附能及结构参数Table 2 Adsorption energies and structure parameters of O₂ adsorption on Au₁₉ and Au₂₀ clusters

Cluster	Adsorption site	E_{ads}/eV	$d_{\text{Au-O}}/\text{nm}$	$d_{\text{O-O}}/\text{nm}$
Au ₁₉	bridge-1	-0.27	0.2185, 0.2179	0.1353
	hollow-3	-0.37	0.2160, 0.2322, 0.2324	0.1382
Au ₁₉ ⁺	bridge-1	-0.04	0.2216, 0.2219	0.1312
	hollow-3	-0.06	0.2196, 0.2366, 0.2369	0.1339
Au ₁₉ ⁻	top-2	-0.13	0.2228, 0.3028	0.1295
	hollow-3	-0.53	0.2120, 0.2251, 0.2252	0.1463
Au ₂₀	top-2	-0.65	0.2194, 0.3048	0.1309
	bridge-1'	-0.32	0.2331, 0.2332	0.1326

0.2179 nm, O—O键长为0.1353 nm, 吸附能为-0.27 eV. 当其吸附在洞位时(图3b), Au—O间距在0.2160–0.2324 nm之间, O—O键长为0.1382 nm, 吸附能为-0.37 eV. 当Au₁₉团簇带正电时(图3(c-d)), O₂在Au₁₉⁺洞位与桥位吸附能分别为-0.06与-0.04 eV, 是典型的弱物理吸附, 相应的Au—O间距较其中性团簇吸附时略长, 而O—O键长则小于中性团簇. 如图3(e-f)所示, 当Au₁₉团簇带负电时, O₂在Au₁₉⁻顶位与洞位吸附能分别为-0.13与-0.53 eV, 与团簇带正电相反, 其洞位Au—O间距较其中性团簇吸附时略小, 而O—O键长则大于中性团簇. 与O原子吸附相似, O₂亦为强吸电子分子, 其在负电金团簇上接受电子多于中性团簇, 而在正电团簇接受电子最少, 因此造成以上吸附能结果. 从O₂在不同构型、不同电性团簇吸附的O—O间距来看, 在桥位吸附的O—O键长小于洞位, 在带负电团簇吸附时大于中性团簇, 而在正电团簇吸附时最小. O₂的分子轨道为 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{px})^2(\pi_{py})^2(\pi_{pz})^2(\pi_{py}^*)^1(\pi_{pz}^*)^1(\sigma_{px}^*)^0$, 当其与金团簇相互作用时, 金团簇电子进入O₂的反键轨道, O₂接受电子越多, O—O间距就越大, 使O₂分子得到一定程度的活化. 这一结果可从下面的电荷分析得到进一步的验证. 当O₂吸附在Au₂₀的顶位时, 形成一个Au—O键, 键长为0.2194 nm, 相应吸附能为-0.65 eV, O—O键长为0.1309 nm; 当其吸附在侧桥位时, 相应吸附能为-0.32 eV, 两个

Au—O 与 O—O 键长分别为 0.2331、0.2332 与 0.1326 nm. 未获得 O₂ 在 Au₂₀ 中性及带正电团簇上的稳定吸附构型.

3.2 电子结构分析

3.2.1 电荷分析

为了更进一步地研究 O、O₂ 与 Au 团簇相互作用的电子机制, 表 3、表 4 分别列出了 O 及其相邻 Au 原子的 Mulliken 电荷.

由表 3 可知, O 与金团簇相互作用时, O 得电子带负电, 而金团簇失电子带正电. 当 O 在 Au₁₉⁻、Au₁₉ 与 Au₁₉⁺ 顶端洞位吸附时, 其电荷分别为 -0.557、-0.502 与 -0.456 a.u., 而相应金团簇的正电荷数值依次增加, 说明 O 原子与带负电、中性及正电团簇相互作用依次减弱, 这与其在 Au₁₉ 团簇上的吸附能结果相一致. 当其吸附在 Au₁₉ 侧桥位时, O 原子电荷值略低于其在洞位吸附结构. O 在 Au₂₀ 团簇上的吸附规律与 Au₁₉ 相似, 但 O 原子电荷数值均低于 Au₁₉ 洞位构型, 这与 O 在 Au₁₉ 团簇上吸附强于 Au₂₀ 的结果相一致.

由表 4 可以看出, O₂ 吸附在 Au₁₉ 团簇洞位时, 团簇带负电, O 原子负电荷数值明显高于中性团簇, 而当团簇带正电时, 其负电荷值最小. 与 O₂ 相邻的金原子电荷数值表现出相反的规律, 即当团簇带负电时, 与 O₂ 相邻的 Au 原子电荷小于中性团簇, 当团簇

表 3 O 在 Au₁₉ 和 Au₂₀ 团簇上吸附结构的电荷(a.u.)分析
Table 3 Charge (a.u.) analysis of the structures of O adsorption on Au₁₉ and Au₂₀ clusters

Cluster	Adsorption site	Au	O
Au ₁₉	hollow-3	0.118, 0.119, 0.120	-0.502
	bridge-1'	0.137, 0.161	-0.440
Au ₁₉ ⁺	hollow-3	0.172, 0.172, 0.172	-0.456
	bridge-1'	0.192, 0.192	-0.392
Au ₁₉ ⁻	hollow-3	0.066, 0.066, 0.066	-0.557
	bridge-1'	0.076, 0.129	-0.488
Au ₂₀	top-2	0.002, 0.003, 0.005, 0.173	-0.403
	hollow-3	-0.012, 0.085, 0.085, 0.158	-0.435
	hollow-3''	0.129, 0.132, 0.162	-0.431
	bridge-1'	0.166, 0.166	-0.433
Au ₂₀ ⁺	top-2	0.034, 0.037, 0.038, 0.243	-0.317
	hollow-3	0.024, 0.123, 0.123, 0.276	-0.403
	hollow-3''	0.171, 0.175, 0.194	-0.388
	bridge-1'	0.209, 0.209	-0.375
Au ₂₀ ⁻	top-2	-0.026, -0.026, -0.025, 0.092	-0.497
	hollow-3	-0.048, -0.021, 0.063, 0.063	-0.491
	hollow-3''	0.093, 0.093, 0.116	-0.491
	bridge-1'	0.122, 0.122	-0.484

表 4 O₂ 在 Au₁₉ 与 Au₂₀ 团簇上吸附结构的电荷(a.u.)分析
Table 4 Charge (a.u.) analysis of the structures for O₂ adsorbed on Au₁₉ and Au₂₀ clusters

Cluster	Adsorption site	Au	O ₂
Au ₁₉	bridge-1	0.041, 0.069, 0.069	-0.182, -0.181
	hollow-3	0.076, 0.082, 0.082	-0.222, -0.199
Au ₁₉ ⁺	bridge-1	0.057, 0.101, 0.101	-0.104, -0.099
	hollow-3	0.110, 0.115, 0.116	-0.159, -0.125
Au ₁₉ ⁻	top-2	-0.070, -0.079, 0.075	-0.192, -0.162
	hollow-3	0.040, 0.057, 0.057	-0.306, -0.299
Au ₂₀	top-2	-0.016, -0.015, -0.006, -0.005	-0.218, -0.196
	bridge-1'	0.071, 0.073	-0.205, -0.205

带正电时, 金原子上正电荷最高. 另一方面, O₂ 在洞位吸附时, 其负电荷数值高于相应桥位结构. 以上电荷分析表明, 金团簇带负电时, O₂ 与之作用最强, 中性其次, 团簇带正电时 O₂ 吸附最弱, 洞位吸附强于桥位, 这与吸附能结果相一致.

3.2.2 O₂ 在 Au 团簇上吸附结构的电子差分密度

为对 O₂ 与金团簇相互作用的电子机制做进一步的直观描述, 图 4 给出了其在 Au₁₉ 与 Au₂₀ 团簇上吸附的差分电荷密度图. O₂ 在金团簇上吸附的差分电荷密度定义为: $\Delta\rho = \rho_{\text{O}_2/\text{cluster}} - \rho_{\text{cluster}} - \rho_{\text{O}_2}$, 其中 $\rho_{\text{O}_2/\text{cluster}}$ 为 O₂ 在金团簇上吸附的电荷密度, ρ_{cluster} 与 ρ_{O_2} 分别表示金团簇与 O₂ 的电荷密度. 图中蓝色表示失电子, 红色表示得电子, 其颜色越深表示得失电子数越多. 由图 4 可知, O₂ 与 Au 团簇作用时, O₂ 的 π^* 轨道得电子, 而金团簇失去电子, 这与电荷分析结果相一致.

3.3 O₂ 在 Au 团簇上解离反应

O₂ 在 Au 团簇上吸附表明, 金团簇电子进入 O₂ 的 π^* 反键轨道, 削弱了 O—O 键, 使 O₂ 分子得到一定程度的活化. 为进一步研究 O₂ 在不同电性金团簇上的活化, 本文采用线性同步与二次同步变换(LST/QST)方法计算了其在不同电性 Au₁₉ 团簇上的解离

图 4 O₂ 在 Au₁₉ (a) 和 Au₂₀ (b) 团簇上吸附结构的差分电荷密度图

Fig.4 Charge density difference (CDD) of O₂ adsorption on Au₁₉ (a) and Au₂₀ (b) clusters

图5 O₂在Au₁₉团簇上的反应物、过渡态(E_{TS}/E_{IS})及产物结构图Fig.5 Reactants, transition states (E_{TS}/E_{IS}), and products of O₂ on Au₁₉ clusters

反应活化能, 相应反应物、过渡态及解离产物见图5. 反应活化能 E_{act} 定义为过渡态和反应物间的能量差: $E_{act}=E_{TS}-E_{IS}$, 其中 E_{TS} 与 E_{IS} 分别为过渡态与反应物能量.

如图5所示, 吸附在Au₁₉团簇洞位的O₂发生旋转, 同时O—O键伸长, 经图5a所示的过渡态结构, 生成两个解离吸附的O原子, 其中一个O吸附在Au₁₉顶部的洞位上, 另一个吸附在侧棱的桥位上, 解离活化能为1.86 eV. 当Au₁₉团簇带电时, 其过渡态结构与中性团簇相似, 相应活化能为1.33 eV (Au₁₉⁻)与2.27 eV (Au₁₉⁺). 频率计算表明, O₂解离过渡态均只有一个虚频, 说明过渡态结构是可靠的. 从O₂解离反应活化能看, Au₁₉带负电时, 活化能最低, 较中性团簇低0.53 eV, 而Au₁₉带正电时, 活化能最高, 较中

性团簇高0.41 eV, 这一结果与O₂在不同电性Au₁₉团簇吸附能、O—O键活化规律是一致的.

4 结 论

采用密度泛函理论系统地研究了O与O₂在Au团簇上的吸附行为. 从吸附能看, O在Au₁₉团簇顶端洞位上的吸附较Au₂₀强; 而在侧桥位上两者吸附能接近. Au团簇带负电时, O原子与O₂的吸附较其在中性Au团簇上强; Au团簇带正电时, 其吸附强度较中性团簇减弱. 从O—O键长看, 当金团簇带负电时, O—O键长较长, 中性团簇次之; 当金团簇带正电时, O—O键长最短, O₂的活化程度较小. 电荷分析表明, 在相同吸附位上, 当金团簇带负电时, O与O₂得电子最多, 相应负电荷数值最高; 而当团簇带

正电时, O 与 O₂ 得电子较少, 负电荷数值较小. 差分电荷密度分析表明, O₂ 与 Au 团簇作用时, 金团簇失电子, O₂ 的 π^* 轨道得电子, 使 O—O 键活化. O₂ 在 Au₁₉ 团簇上的解离反应活化能为 1.33 eV, 较中性团簇低 0.53 eV, 而 Au₁₉⁺ 上的活化能为 2.27 eV, 较中性团簇高 0.41 eV, 这一结果与 O₂ 在不同电性 Au₁₉ 团簇吸附能、O—O 键活化规律相一致.

References

- (1) Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301.
- (2) Haruta, M. *Catal. Today* **1997**, *36*, 153.
- (3) Debeila, M. A.; Coville, N. J.; Scurrrell, M. S.; Hearne, G. R. *Catal. Today* **2002**, *72*, 11.
- (4) Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science* **1998**, *281*, 1647.
- (5) Kozlov, A. I.; Kozlova, A. P.; Asakura, K.; Matsui, Y.; Kogure, T.; Shido, T.; Iwasawa, Y. *J. Catal.* **2000**, *196*, 56.
- (6) Qian, K.; Lv, S. S.; Xiao, X. Y.; Sun, H. X.; Lu, J. Q.; Luo, M. F.; Huang, W. X. *J. Mol. Catal. A* **2009**, *306*, 40.
- (7) Qian, K.; Fang, J.; Huang, W. X.; He, B.; Jiang, Z. Q.; Ma, Y. S.; Wei, S. Q. *J. Mol. Catal. A* **2010**, *320*, 97.
- (8) Okumura, M.; Kitagawa, Y.; Haruta, M.; Yamaguchi, K. *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 37.
- (9) Zhang, C. J.; Michaelides, A.; King, D. A.; Jenkins, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2175.
- (10) Okazawa, T.; Fujiwara, M.; Nishimura, T.; Akita, T.; Kohyama, M.; Kido, Y. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1331.
- (11) Cheng, D. J.; Lan, J. H.; Wang, W. C.; Cao D. P. *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 881.
- (12) Saliba, N.; Parker, D. H.; Koel, B. E. *Surf. Sci.* **1998**, *410*, 270.
- (13) Min, B. K.; Wallace, D. W.; Goodman, D. W. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 7.
- (14) Cox, D. M.; Brockman, R.; Creegan, K.; Kaldor, A. *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 353.
- (15) Huang, W.; Zhai, H. J.; Wang, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4344.
- (16) Mao, H. P.; Wang, H. Y.; Ni, Y.; Xu, G. L.; Ma, M. Z.; Zhu, Z. H.; Tang, Y. J. *Acta. Phys. Sin.* **2004**, *53*, 1766. [毛华平, 王红艳, 倪羽, 徐国亮, 马美仲, 朱正和, 唐永建. 物理学报, **2004**, *53*, 1766.]
- (17) Zeng, Z. H.; Deng, H. Q.; Li, W. X.; Hu, W. Y. *Acta Phys. Sin.* **2006**, *55*, 3157. [曾振华, 邓辉球, 李微雪, 胡望宇. 物理学报, **2006**, *55*, 3157.]
- (18) Lopez, N.; Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Bligaard, T.; Nørskov, J. K. *J. Catal.* **2004**, *223*, 232.
- (19) Franceschetti, A.; Pennycook, S. J.; Pantelides, S. T. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 471.
- (20) Mills, G.; Gordon, M. S.; Metiu, H. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *359*, 493.
- (21) Fernández, E. M.; Ordejón, P.; Balbós, L. C. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *408*, 252.
- (22) Wang, S.; Wang, W. N.; Lu, J.; Chen, G. H.; Fan, K. N. *Acta Chim. Sin.* **2007**, *65*, 2085. [王顺, 王文宁, 陆靖, 陈冠华, 范康年. 化学学报, **2007**, *65*, 2085.]
- (23) Li, J.; Li, X.; Zhai, H. J.; Wang, L. S. *Science* **2003**, *299*, 864.
- (24) Zhao, L. X.; Lei, Y. M.; Zhang, M.; Feng, X. J.; Luo, Y. H. *Physica B* **2009**, *404*, 1705.
- (25) Fa, W.; Luo, C. F.; Dong, J. M. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 205428.
- (26) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7756.
- (27) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508.
- (28) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (29) Xu, Y. L.; Yan, X. L.; Jia, Y. M.; Luo, J. H.; Cao, Q. X. *Introduction to Material Physics*; University of Electronic Science and Technology of China Press: Chengdu, 1995; pp 20–62. [徐毓龙, 闫西林, 贾宇明, 罗佳慧, 曹全喜. 材料物理导论. 成都: 电子科技大学出版社, 1995: 20–62.]