

# 吸附在TiO<sub>2</sub>(110)表面的Au<sub>n-1</sub>Ag(*n*=1-5)团簇的第一性原理研究

杨广丽, 岳瑞英, 赵 健, 朱小蕾

(南京工业大学化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

**[摘要]** 采用第一性原理对Au<sub>n-1</sub>Ag(*n*=1-5)团簇所有异构体吸附在TiO<sub>2</sub>(110)表面的负载构型进行了结构优化, 并分析了负载团簇的最稳定结构的电子性质. 研究表明: 在较稳定的吸附构型中, 团簇都与TiO<sub>2</sub>表面的两配位的氧(O<sub>2c</sub>)相连接. 将不稳定的Au<sub>3</sub>Ag异构体负载在TiO<sub>2</sub>表面后稳定性明显提高. 能量分析表明, 负载的Au<sub>3</sub>Ag为最稳定体系. 根据bader电荷和DOS分析, 吸附Au<sub>n-1</sub>Ag(*n*=1-5)团簇后, 有电子从金属团簇转移到吸附基底上. Au<sub>n-1</sub>Ag(*n*=4, 5)团簇吸附后的TiO<sub>2</sub>(110)表面不再具有半导体性质. AuAg和Au<sub>2</sub>Ag团簇与TiO<sub>2</sub>表面的作用较弱, 它们与TiO<sub>2</sub>表面之间的电荷转移较少.

**[关键词]** 双金属团簇, TiO<sub>2</sub>表面, 吸附, 密度泛函理论, 态密度

**[中图分类号]** O641.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2016)02-0038-06

## A First Principles Study on Au<sub>n-1</sub>Ag(*n*=1-5) Clusters Adsorbed on TiO<sub>2</sub>(110) Surface

Yang Guangli, Yue Ruiying, Zhao Jian, Zhu Xiaolei

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** All possible isomers of Au<sub>n-1</sub>Ag(*n*=1-5) supported on TiO<sub>2</sub> surface are optimized and electronic properties of the supported most-stable metal clusters are analyzed based on the first-principles density functional theory. The results show that in the most stable configurations, the metal clusters combine with the two-coordinated oxygen(O<sub>2c</sub>) of the TiO<sub>2</sub> surface. The stability of unstable Au<sub>3</sub>Ag isomer is significantly improved by supporting it on the TiO<sub>2</sub> surface. Energy analyses demonstrate that the supported Au<sub>3</sub>Ag is most stable cluster among the supported Au<sub>n-1</sub>Ag(*n*=1-5) clusters. The analyses of charge and density of state(DOS) reveal that there is obvious charge transfer from metal cluster to substrate after the cluster adsorption on the surface of TiO<sub>2</sub>. The TiO<sub>2</sub>(110) surfaces don't have the semiconducting character for TiO<sub>2</sub>-Au<sub>n-1</sub>Ag(*n*=4, 5) systems. There are weaker interactions and few charge transfer between AuAg/Au<sub>2</sub>Ag and the TiO<sub>2</sub> surface.

**Key words:** bimetallic clusters, TiO<sub>2</sub> surface, adsorption, DFT, DOS

TiO<sub>2</sub>是一种重要的半导体材料<sup>[1]</sup>, 具有很强的化学吸附性能, 在多相催化领域、光催化领域和气体传感器<sup>[2-4]</sup>中均具有广泛的应用前景. 二氧化钛晶体中金红石(110)切面是热力学中最稳定的表面, 已经被充分地研究和证明<sup>[3]</sup>.

在微电子、催化剂、光伏电子和金属保护层等领域<sup>[5]</sup>中过渡金属吸附在金属氧化物上都起着至关重要的作用. 前人<sup>[6]</sup>研究了Au的催化活性, Au的吸附能和反应活化性主要依赖于Au的尺寸(可以划分为块体、颗粒、团簇和原子), 而金的催化活性主要依赖于吸附时Au的分散形式和吸附的基底. 利用红外光谱实验, 探究CO在Au/TiO<sub>2</sub>(110)表面吸附和氧化的最适宜温度, 实验结果表明, 在90 K时CO吸附在Au/TiO<sub>2</sub>(110)上与O<sub>2</sub>催化生成CO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>. Wang<sup>[8]</sup>等人利用第一性原理研究CO吸附在Au<sub>n</sub>/TiO<sub>2</sub>(110)上, 结果表明CO最有利的吸附位点为低配位的Au原子. Yang<sup>[9]</sup>等人研究了Au吸附在TiO<sub>2</sub>(110)表面的结构和电

收稿日期: 2014-12-03.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276122, 21136001, 91434109).

通讯联系人: 朱小蕾, 教授, 博士生导师, 研究方向: 分子模拟. E-mail: xlzhu@njtech.edu.cn

子性质,结果表明: Au-基底相互作用导致了  $\text{Au}/\text{TiO}_2(110)$  体系中 Au 的位置具有较大活性. Ag 团簇吸附在  $\text{TiO}_2(100)$  表面上<sup>[10]</sup>的电荷转移和离子相互作用主要源于 Ag 团簇的前线轨道与表面的  $\text{O}_{2c}$  原子轨道相互作用. 这与 Ag 团簇吸附在  $\text{TiO}_2(110)$  表面上<sup>[11]</sup>是一致的.  $\text{Ag}/\text{TiO}_2(110)$ <sup>[11]</sup>具有填充能级的带隙是拥有很强的光催化性的重要原因. 同样地, Ag 团簇吸附在  $\text{TiO}_2(101)$  也具有光催化性能,主要由于  $d$ -带中心偏移,导致子带隙的形成<sup>[12]</sup>.

金纳米团簇能够很好地吸附 CO 分子,但是却不能很好地吸附和活化  $\text{O}_2$  分子<sup>[13]</sup>,而 Iizuka 等人<sup>[14]</sup>发现银掺杂在金属中能够有助于 CO 的氧化. 同样地, Liu 等人<sup>[15]</sup>利用 X-射线衍射(XRD)、紫外-可见(UV-VIS)光谱和透射电子显微镜(TEM)研究 Ag-Au 合金,其结果显示 Ag-Au 合金表现了很强的催化活性,并且 Ag 在活化  $\text{O}_2$  中起到重要的作用. 为此,本文利用第一性原理系统地研究了 Au-Ag 混合团簇吸附在红晶石  $\text{TiO}_2(110)$  上吸附能和电子结构的变化情况. 我们的研究将为 Au-Ag/ $\text{TiO}_2(110)$  体系的催化活性提供理论依据.

## 1 计算方法和模型

本文采用密度泛函理论<sup>[16]</sup>对 Au-Ag 团簇在  $\text{TiO}_2(110)$  表面的构型进行优化和能量计算,计算中交换相关能包含了由 Perdew-Burke-Ernzerhof<sup>[17]</sup>提出的广义梯度近似功能函数即 PBE-GGA,在构型优化中选用了 3 个 O-Ti-O 层,即平板厚度为 9 层,来模拟  $\text{TiO}_2(110)$  表面,真空层厚度为 17 Å,从而保证平板间不存在明显的相互作用. 选用  $P(2 \times 2)$  的周期性超单胞,吸附后构型优化采用  $5 \times 5 \times 1$  的 K 点网络对布里渊区,态密度采用  $7 \times 7 \times 1$  的 K 点网络对布里渊区,气相中团簇结构优化采用  $11 \times 11 \times 11$  的 K 点网络对布里渊区. 平面波截止能量为 30 Ry,总能收敛性判据为  $1\text{E-}5$  Ry/atom,原子力的收敛判据为 0.001 Ry/Å. 在构型优化过程中,固定  $\text{TiO}_2(110)$  底部两层 O-Ti-O 原子,放开最上层的 O-Ti-O 原子和金属团簇. 所有的计算均采用 Quantum-ESPRESSO 程序<sup>[18]</sup>完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构优化

气相中  $\text{Au}_{n-1}\text{Ag}(n=2-5)$  团簇: 图 1 中显示了  $\text{Au}_{n-1}\text{Ag}$  混合团簇的基态结构,同时也显示了  $\text{Au}_3\text{Ag}$  和  $\text{Au}_4\text{Ag}$  能量最低的空间结构. 本文采用赝势平面波基组的 PBE 方法得到的 Au-Ag 结构,计算得到 Au-Ag 键长为 2.55 Å,这与 Lee 等人<sup>[19]</sup>采用 BPW/SDB 基组计算 Au-Ag 的键长 2.55 Å 相一致,然而 PBE 计算得到的键长略长于实验值 2.50 Å<sup>[20]</sup>,由于差值在 0.1 Å 内,所以是在合理的误差范围内.  $\text{Au}_2\text{Ag}$  和  $\text{Au}_3\text{Ag}$  的基态结构(以总能为依据)分别为三角形和菱形,这与 Lee 等人<sup>[19]</sup>的计算相一致. 而  $\text{Au}_3\text{Ag}$  唯一的空间结构为高对称性的三角锥形,比  $\text{Au}_3\text{Ag}$  的基态结构能量高 1.46 eV,表明三角锥形的  $\text{Au}_3\text{Ag}$  团簇在气相中是极不稳定的.  $\text{Au}_4\text{Ag}$  团簇的基态结构为平面结构,即平面四边形和 1 个原子的支链,这与先前 Lee 等人<sup>[19]</sup>的计算不一致,其为平面五边形. 然而  $\text{Au}_4\text{Ag}$  的亚稳定结构为五边形,与基态结构相差 0.78 eV.  $\text{Au}_4\text{Ag}$  的空间结构为正方形的金字塔形状,比基态结构能量高 1.47 eV.

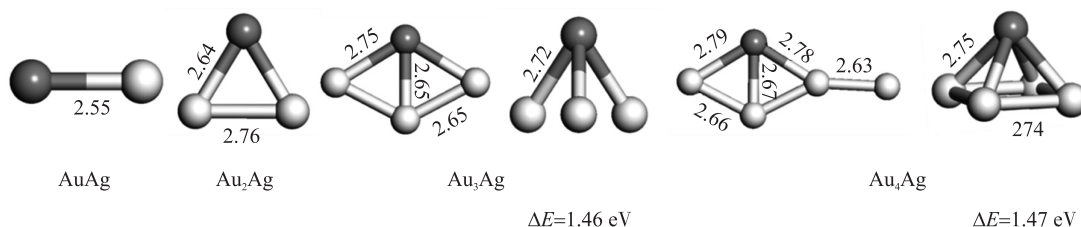


图 1 气相中  $\text{Au}_{n-1}\text{Ag}(n=2-5)$  混合团簇的基态结构和能量最低的空间结构(金原子和银原子分别用浅灰色球和深灰色球表示),团簇中邻近原子的键长以 Å 为单位

Fig.1 Ground-state structures of  $\text{Au}_{n-1}\text{Ag}(n=2-5)$ , in some cases, the lowest energy of spatial structure is also shown (the Au and Ag atoms are denoted by light gray and dark gray spheres, respectively). Bond lengths between the neighboring atoms in the vicinity of the clusters are given in angstroms

Au 和 Ag 原子在  $\text{TiO}_2(110)$  表面的吸附:  $\text{TiO}_2(110)$  表面有 6 个吸附位点,分别是:六配位的钛原子( $\text{Ti}_{6c}$ )、五配位的钛原子( $\text{Ti}_{5c}$ )、三配位的氧原子( $\text{O}_{3c}$ )、二配位的氧原子( $\text{O}_{2c}$ )、五元环和四元环. 我们研究了

1个Au原子和1个Ag原子吸附在TiO<sub>2</sub>(110)表面,计算过程中采用2×2表面胞可以防止团簇之间的相互作用.各种可能吸附位置的寻找是为了Au和Ag原子吸附在最稳定的吸附位点,为了探究团簇吸附的稳定性,我们定义了Au<sub>n</sub>Ag<sub>m</sub>团簇的吸附能的公式:

$$E_{\text{ads}} = E(\text{Au}_n\text{Ag}_m) + E(\text{TiO}_2) - E(\text{TiO}_2 - \text{Au}_n\text{Ag}_m).$$

在公式中, $E[\text{Au}_n\text{Ag}_m]$ , $E(\text{TiO}_2)$ ,和 $E(\text{TiO}_2 - \text{Au}_n\text{Ag}_m)$ 分别表示吸附质Au<sub>n</sub>Ag<sub>m</sub>团簇、吸附基底2×2的TiO<sub>2</sub>(110)和TiO<sub>2</sub>-Au<sub>n</sub>Ag<sub>m</sub>体系的总能,这里的 $n$ 和 $m$ 分别表示金属团簇中Au和Ag的数目.吸附能越大,表明团簇吸附在基底越稳定.如图2(a)所示,1个单独的Au原子吸附在O<sub>2c</sub>上,与O<sub>2c</sub>之间的距离为2.33Å,并且吸附能为0.8 eV.Ag原子吸附在TiO<sub>2</sub>(110)表面的Ti<sub>6c</sub>的上方,距离为3.11 Å,Ag原子与Ti<sub>6c</sub>相邻的两个O<sub>2c</sub>原子相连,距离都为2.33 Å,且4个原子(Ag,Ti<sub>6c</sub>,2×O<sub>2c</sub>)在1个平面上.Ag-TiO<sub>2</sub>(110)最稳定体系的吸附能为1.49 eV.

**AuAg团簇:**AuAg团簇吸附在TiO<sub>2</sub>(110)表面的最稳定体系的吸附能为1.38 eV,如图2(c)所示Au和Ag原子分别吸附在Ti<sub>5c</sub>和O<sub>2c</sub>上,距离分别为2.67 Å和2.33 Å.相比于自由状态下的AuAg团簇之间的距离由2.55 Å伸展为2.59 Å.

**Au<sub>2</sub>Ag团簇:**三角形的Au<sub>2</sub>Ag吸附在TiO<sub>2</sub>(110)表面,优化后的构型显示在图2(d)中,Ag原子分别与Ti<sub>6c</sub>和两个O<sub>2c</sub>相连,距离分别为3.06 Å(Ag-Ti<sub>6c</sub>),2.44 Å(Ag-O<sub>2c</sub>)和2.41 Å(Ag-O<sub>2c</sub>).而Au原子只与Ag相连,距离为2.72 Å,相比于自由状态下的Au<sub>2</sub>Ag团簇中Au-Ag(2.64 Å)略为拉长.而最稳定Au<sub>2</sub>Ag/TiO<sub>2</sub>(110)体系的吸附能则增加到2.69 eV.

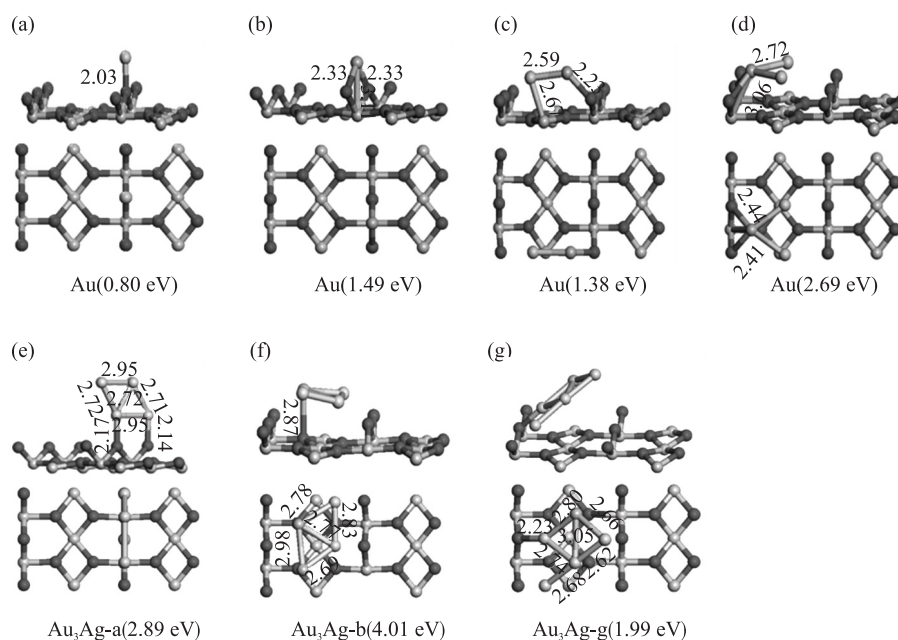


图2 Au、Ag和Au<sub>n-1</sub>Ag( $n=2-5$ )基态团簇以及空间结构Au<sub>3</sub>Ag吸附在TiO<sub>2</sub>(110)表面最稳定结构的侧视和俯视图.团簇中邻近原子的键长以Å为单位,括号里的数值为团簇吸附在表面的吸附能(浅灰、白色、深灰色和黑色的颜色分别代表Ti、O、Au和Ag原子)

Fig.2 Side and top views of lowest-energy structures of Au, Ag, the ground state of Au<sub>n-1</sub>Ag( $n=2-5$ ) clusters and spatial Au<sub>3</sub>Ag cluster adsorbed on partially TiO<sub>2</sub>(110) surface. Bond lengths between the neighboring atoms in the vicinity of the clusters are given in angstroms. The number in the parenthesis is the adsorption energy of the system. (light gray, white, dark gray and black colors represent Ti, O, Au and Ag atoms, respectively)

**Au<sub>3</sub>Ag团簇:**Au<sub>3</sub>Ag团簇吸附在TiO<sub>2</sub>(110)表面的不同的吸附点,寻找最稳定的吸附体系.从图2(e)侧视图和俯视图可以看出,优化后的Au<sub>3</sub>Ag/TiO<sub>2</sub>(110)结构中的Au<sub>3</sub>Ag团簇垂直于表面,呈现平行四边形,通过Ag和Au<sub>1</sub>与表面的O<sub>2c</sub>相连,距离分别为2.17 Å和2.14 Å.相比于气相中呈现C<sub>2v</sub>对称的四边形Au<sub>3</sub>Ag,吸附后的团簇转变为平行四边形,Ag-Au<sub>1</sub>, Ag-Au<sub>2</sub>和Ag-Au<sub>3</sub>之间的距离由2.75 Å、2.65 Å和2.75 Å分别变为2.95 Å、2.72 Å和2.72 Å. Au<sub>1</sub>-Au<sub>2</sub>和Au<sub>2</sub>-Au<sub>3</sub>之间的距离由2.65 Å分别延长到2.71 Å和2.95 Å.吸附能为2.89 eV. Au<sub>3</sub>Ag团簇的空间结构呈现三角锥形,比基态结构能量高出1.46 eV,吸附在TiO<sub>2</sub>(110)表面,如图2(f)所示,优化后最稳定的构型中团簇几乎平行于平面,只通过Ag-O<sub>3c</sub>与平面相连,键长为2.87 Å,

Ag-Au 的键长也由原来的 2.72 Å 拉伸为 2.98 Å、2.77 Å 和 2.78 Å. 而吸附能则为 4.01 eV, 明显大于基态团簇吸附在表面最稳定体系的吸附能, 说明气相中不稳定的团簇吸附在  $\text{TiO}_2$  表面变得更加稳定, 这意味着稳定气相中的不稳定构型可以通过沉积在合适的固体表面来稳定.

**Au<sub>4</sub>Ag 团簇:** 如图 2(g) 所示, 吸附后的 Au<sub>4</sub>Ag 团簇呈现平面结构, 类似于 Au<sub>3</sub>Ag 团簇上伴随着 1 个 Au 原子的支链. 团簇通过 Au-O<sub>2c</sub> 与平面相连, 键长为 2.23 Å. 相比于气相中的 Au<sub>4</sub>Ag 团簇, 支链 Au 由与 Ag 相邻的 Au 相连转变为与 Ag 相对的 Au 相连. 在这个体系中, 我们计算的吸附能为 1.99 eV.

总之, 最稳定的混合团簇吸附在  $\text{TiO}_2(110)$  表面都要通过团簇中 Ag 与表面 O<sub>2c</sub> 相连, 除了 Au<sub>4</sub>Ag/ $\text{TiO}_2(110)$  体系中 Au 与 O<sub>2c</sub> 相连. 气相中最稳定的菱形 Au<sub>3</sub>Ag 团簇比三角锥结构稳定得多, 但三角锥构型负载到  $\text{TiO}_2(110)$  表面后更为稳定. Au<sub>n-1</sub>Ag( $n=2-5$ ) 团簇吸附在表面后呈现 2D 构型.

## 2.2 热力学稳定性

为了描述 Au<sub>n-1</sub>Ag 团簇和  $\text{TiO}_2$  表面的相互作用, 我们定义了几种能量,

吸附能:

$$E_{\text{ads}} = E(\text{Au}_{n-1}\text{Ag}) + E(\text{TiO}_2) - E(\text{TiO}_2 - \text{Au}_{n-1}\text{Ag}).$$

结合能:

$$E_{\text{coh}} = \{(n-1)E(\text{Au}) + E(\text{Ag}) + E(\text{TiO}_2) - E(\text{TiO}_2 - \text{Au}_{n-1}\text{Ag})\}/n.$$

键能:

$$E_{\text{bin}} = E(\text{TiO}_2 - \text{Au}_{n-2}\text{Ag}) + E(\text{Au}) - E(\text{TiO}_2 - \text{Au}_{n-1}\text{Ag}).$$

这里的  $E(\text{Au})$ 、 $E(\text{Ag})$ 、 $E(\text{Au}_{n-1}\text{Ag})$ 、 $E(\text{TiO}_2)$  和  $E(\text{TiO}_2 - \text{Au}_{n-1}\text{Ag})$  分别表示气相中 Au、Ag、Au<sub>n-1</sub>Ag 团簇、 $\text{TiO}_2$  基底和 Au<sub>n-1</sub>Ag 负载在  $\text{TiO}_2$  表面的总能量.  $E_{\text{ads}}$  表示 Au<sub>n-1</sub>Ag 团簇与  $\text{TiO}_2$  表面的相互作用, 即整个团簇的吸附能, 由图 3(a) 可知  $n=4$  时, 吸附能数值达到最高值.  $E_{\text{coh}}$  表示每个原子的平均结合能, 如图 3(b) 所示,  $E_{\text{coh}}$  随着团簇的尺寸增加而增加, 当  $n=4$  时, 平均结合能达到最大值, 由于形成强大的 Au-Ag 和 Au-Au 键, 形成稳定的吸附体系.  $E_{\text{bin}}$  表示成键能, 表明第  $(n-1)$  Au 吸附在  $\text{TiO}_2 - \text{Au}_{n-2}\text{Ag}$  体系上的吸附能, 如图 3(c) 所示, 第三个 Au (即  $n=4$  时) 吸附  $\text{TiO}_2 - \text{Au}_2\text{Ag}$  时键能最大. 由  $E_{\text{ads}}$  (吸附能)、 $E_{\text{coh}}$  (结合能) 和  $E_{\text{bin}}$  (成键能) 图可知,  $\text{TiO}_2 - \text{Au}_3\text{Ag}$  为最稳定的体系.

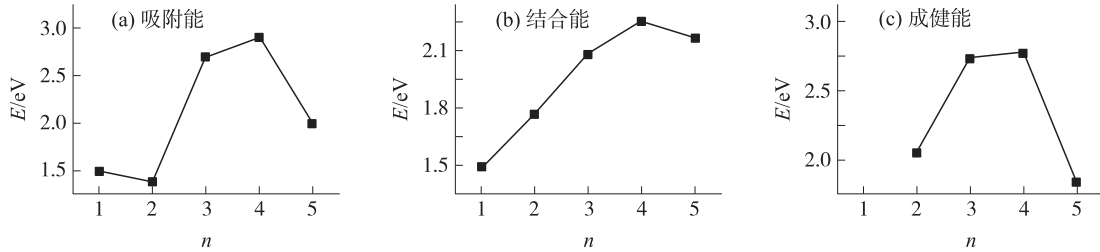


图3 Au<sub>n-1</sub>Ag/ $\text{TiO}_2(110)$  ( $n=1-5$ ) 体系的 (a) 吸附能 ( $E_{\text{ads}}$ )、(b) 平均结合能 ( $E_{\text{coh}}$ ) 和 (c) 成键能 ( $E_{\text{bin}}$ ) 随  $n$  的变化关系

Fig.3 The adsorption energy ( $E_{\text{ads}}$ ) in (a), cohesive energy per atom ( $E_{\text{coh}}$ ) in (b), and binding energy ( $E_{\text{bin}}$ ) in (c) versus  $n$  for Au<sub>n-1</sub>Ag/ $\text{TiO}_2(110)$  ( $n=1-5$ )

## 2.3 电子态密度

为了解  $\text{TiO}_2(110)$  表面与金属成键的本质, 我们分析了清洁表面和最稳定吸附体系的 DOS 图. 费米能级对应于能量的零点, 且位于价带的顶部, 表明  $\text{TiO}_2(110)$  清洁表面是 1 个典型的半导体表面, 并且价带和导带分别由 O<sub>2p</sub> 和 Ti<sub>3d</sub> 占主导地位. 图 4(a) 表示的是 Au 吸附在  $\text{TiO}_2(110)$  表面的态密度, 其中 Au 的偏态密度扩大了 5 倍. 由于 Au 的吸附,  $\text{TiO}_2(110)$  表面不再保持半导体性质, 并且导致费米能级由  $\text{TiO}_2$  的价带顶向右移动, 最终落在 Au 的导带处, 意味着有电子从 Au 转移到  $\text{TiO}_2$  表面. 利用 bader 电荷分析可知, 吸附前 Au 所带的电荷为 11, 即 Au 原子的价电子数为 11, 吸附 Au 后, 所带电荷数为 10.6330, 因此, 由 bader 电荷可知, 吸附后的 Au 原子带有明显的正电荷, 为 +0.37 e, 即 0.37 e 从 Au 转移达到  $\text{TiO}_2$  表面. 由图 2(a) 可知, Au 通过 O<sub>2c</sub> 与表面相连, 因此电子的转移通过 Au-O<sub>2c</sub> 进行的. Ag/ $\text{TiO}_2(110)$  最稳定吸附体系的 DOS 如图 4(b) 所示, 费米能级向右转移, 穿过  $\text{TiO}_2(110)$  导带, 最终停留在 Ag 导带底的边缘处, 与 Au 原子吸附一样, 电子由 Ag 转移到表面, 从而导致费米能级的增加. 由 bader 电荷可知, 有 0.68 e 由 Ag 转移到表面, 这与



费米能级的变化相一致. Ag吸附在表面与 $\text{Ti}_{6c}$ 以及相邻的两个 $\text{O}_{2c}$ 原子相连(如图2(c)),因此,相比于Au/ $\text{TiO}_2(110)$ 体系,有更多的电子在Ag与表面转移.

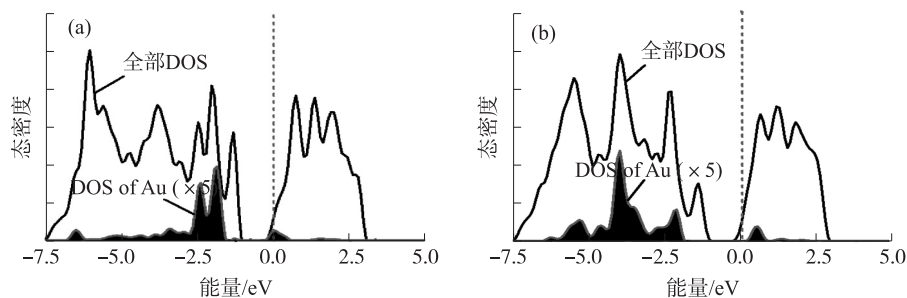


图4 Au-TiO<sub>2</sub>(110)和Ag-TiO<sub>2</sub>(110)的DOS图(虚线为费米能级)

Fig.4 Total DOS of Au-TiO<sub>2</sub>(110) and Ag-TiO<sub>2</sub>(110) (the Fermi level is shown by a dotted-dashed line)

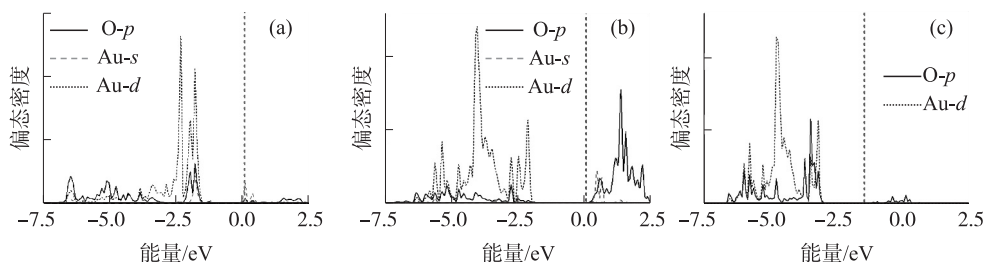


图5 吸附后的Au、Ag以及与Au、Ag相连O和Ti的PDOS(虚线为费米能级)

Fig.5 PDOS of adsorbed Au, Ag, O and Ti (the Fermi level is shown by a dotted-dashed line)

由图5(a)中Au和 $\text{O}_{2c}$ 的PDOS可知,在-7.5 eV至-2.5 eV能量区间内,Au的 $d$ 轨道和O的 $p$ 轨道产生杂化,并且Au的 $s$ 和 $d$ 轨道和O的 $p$ 轨道在-2.5 eV至-1.5 eV能量区间内重叠,因此,Au的 $5s$ 和 $4d$ 轨道与O的 $2p$ 轨道参与成键.并且费米能级处的尖峰是由Au的 $s$ 和 $d$ 轨道共同导致的.由图5(b)和图5(c)所示,在价带-7.5 eV~-2.0 eV能量区域内,Ag的 $d$ 轨道和Ti的 $d$ 轨道以及O的 $p$ 轨道分别产生重叠,而Ag的 $s$ 轨道只与Ti的 $d$ 轨道杂化在导带0.0~1 eV能量区域内.因此,参加成键的轨道为Ag的 $s, d$ 轨道,Ti的 $d$ 轨道以及O的 $p$ 轨道.

由图6可知,负载AuAg团簇后,费米能级右移,由 $\text{TiO}_2$ 的价带位置转移到体系导带底边缘的位置,表明有电子从AuAg团簇转移到表面,由bader电荷分析可知,AuAg团簇带+0.28 e.而Au带+0.01 e,Ag带电荷+0.27 e.吸附 $\text{Au}_2\text{Ag}$ 团簇后,费米能级由 $\text{TiO}_2$ 的价带顶位置转移到体系导带底的位置,同样地, $\text{Au}_2\text{Ag}$ 团簇带+0.28 e.不同之处在于Au分别带电荷-0.12 e和-0.14 e,而Ag带电荷数为+0.54 e.随着团簇原子数目的增加,吸附体系具有金属的行为,费米能级由 $\text{TiO}_2$ 的价带顶位置转移到团簇导带底,并且 $\text{Au}_3\text{Ag}/\text{TiO}_2(110)$ 体系中费米能级的增加比 $\text{Au}_4\text{Ag}/\text{TiO}_2(110)$ 体系中增加得多,通过Bader电荷分析, $\text{Au}_3\text{Ag}$ 和 $\text{Au}_4\text{Ag}$ 团簇分别向表面转移0.50 e和0.39 e,因此费米能级停留在导带位置与导带底的距离与bader电荷的转移成正比.

### 3 结论

本文利用密度泛函理论研究了 $\text{Au}_n\text{Ag}$  ( $n=1-5$ )团簇吸附在 $\text{TiO}_2(110)$ 表面的负载构型、稳定性和电子结构.我们发现最稳定的混合团簇吸附在 $\text{TiO}_2(110)$ 表面都要通过团簇中Ag与表面 $\text{O}_{2c}$ 相连,除了 $\text{Au}_4\text{Ag}/$

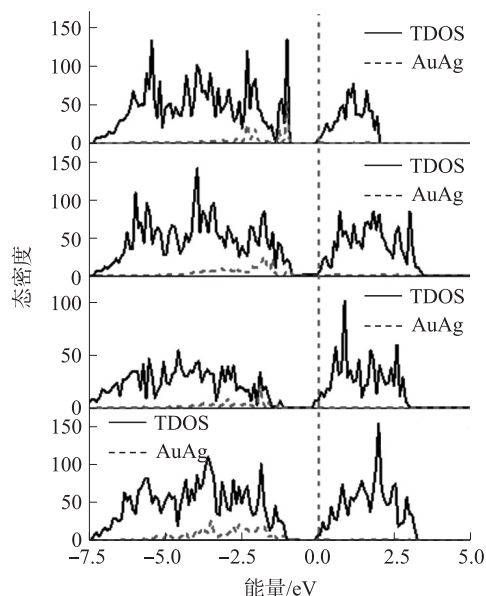


图6  $\text{Au}_{n-1}\text{Ag-TiO}_2(110)$  ( $n=2-5$ )体系的DOS  
(虚线为费米能级)

Fig.6 Density of states (DOS) of  $\text{Au}_{n-1}\text{Ag-TiO}_2(110)$  ( $n=2-5$ )  
(the Fermi level is shown by a dotted-dashed line)

$\text{TiO}_2(110)$  体系中是 Au 与  $\text{O}_{2c}$  相连. 气相中最稳定的菱形  $\text{Au}_3\text{Ag}$  团簇比三角锥结构稳定得多, 但三角锥构型的  $\text{Au}_3\text{Ag}$  负载到  $\text{TiO}_2(110)$  表面后更为稳定. 这意味着可以通过负载在合适的表面后, 使气相中不稳定的构型变得更加稳定.  $\text{Au}_{n-1}\text{Ag}(n=1-5)$  团簇吸附在表面后呈现二维构型. 能量分析表明,  $\text{TiO}_2\text{-Au}_3\text{Ag}$  为最稳定体系. Bader 电荷分析表明, 金属团簇吸附在  $\text{TiO}_2$  表面后, 都由金属向表面转移电子, 使金属团簇带正电荷, 并且 Ag 去电子能力比 Au 大, 主要由于 Ag 除了与 O 的  $2p$  轨道相互作用, 还与 Ti 的  $3d$  轨道相互杂交. 费米能级停留在导带位置与导带底的距离与 bader 电荷的转移成正比. 除了  $\text{AuAg}$  和  $\text{Au}_2\text{Ag}$  团簇, 其它团簇负载在  $\text{TiO}_2$  表面后,  $\text{TiO}_2(110)$  表面由半导体的性质变为金属性质.

### [参考文献]

- [1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69-96.
- [2] FOX M A, DULAY M T. Heterogeneous photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 93(1): 341-357.
- [3] LINSEBIGLER A L, LU G, YATES J T. Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. Chem Rev, 1995, 95(3): 735-758.
- [4] HUUSKO J, LANTTO V, TORVELA H.  $\text{TiO}_2$  thick-film gas sensors and their suitability for  $\text{NO}_x$  monitoring[J]. Sensor Actuat B-Chem, 1993, 16(1): 245-248.
- [5] GATES B C. Supported metal clusters: synthesis, structure, and catalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95(3): 511-522.
- [6] HARUTA M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold[J]. Catal Today, 1997, 36(1): 153-166.
- [7] BOCCUZZI F, CHIORINO A. FTIR study of CO oxidation on  $\text{Au/TiO}_2$  at 90 K and room temperature. An insight into the nature of the reaction centers[J]. J Phys Chem B, 2000, 104(23): 5 414-5 416.
- [8] WANG Y J, WANG C Y, WANG S Y. CO adsorption on small  $\text{Au}_n(n=1-7)$  clusters supported on a reduced rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surface: a first-principles study[J]. Chin Phys B, 2011, 20(3): 036801.
- [9] YANG Z X, WU R Q. Structural and electronic properties of Au on  $\text{TiO}_2(110)$ [J]. Phys Rev B, 2000, 61(20): 14 066-14 071.
- [10] MAZHEIKA A S, BREDOW T, MATULIS V E. Theoretical study of adsorption of Ag clusters on the anatase  $\text{TiO}_2(100)$  surface[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(35): 17 368-17 377.
- [11] MAZHEIKA A S, MATULIS V E, IVASHKEVICH O A. Quantum chemical study of adsorption of  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_4$  and  $\text{Ag}_8$  on stoichiometric  $\text{TiO}_2(110)$  surface[J]. J Mol Struct-Theochem, 2010, 942: 47-54.
- [12] YANG C T, BALAKRISHNAN N, BHETHANABOTLA V R. Interplay between subnanometer Ag and Pt clusters and anatase  $\text{TiO}_2(101)$  surface: implications for catalysis and photocatalysis[J]. J Phys Chem C, 2014, 118(90): 4 702-4 714.
- [13] LIU H, KOZLOV A I, KOZLOVA A P, et al. Active oxygen species and mechanism for low-temperature CO oxidation reaction on a  $\text{TiO}_2$ -supported Au catalyst prepared from  $\text{Au(PPh}_3\text{)(NO}_3\text{)}$  and As-precipitated titanium hydroxide[J]. J Catal, 1999, 185(2): 252-264.
- [14] IIZUKA Y, KAWAMOTO A, AKITA K, et al. Effect of impurity and pretreatment conditions on the catalytic activity of Au powder for CO oxidation[J]. Catal Lett, 2004, 97(3): 203-208.
- [15] LIU J H, WANG A Q, CHI Y S, et al. Synergistic effect in an Au-Ag alloy nanocatalyst: CO oxidation[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(1): 40-43.
- [16] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Phys Rev, 1965, 140(4): 1 133-1 138.
- [17] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3 865-3 868.
- [18] GIANNOZZI P, BARONI S, BONINI N, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials[J]. Journal of physics: condensed matter, 2009, 21(39): 395 502.
- [19] LEE H M, GE M, SAHU B R. Geometrical and electronic structures of gold, silver, and gold-silver binary clusters: origins of ductility of gold and gold-silver alloy formation[J]. J Phys Chem B, 2003, 107(37): 9 994-10 005.
- [20] BISHEA G A, MORSE M D. Spectroscopic studies of jetcooled  $\text{AgAu}$  and  $\text{Au}_2$ [J]. J Chem Phys, 1991, 95(8): 5 645-5 659.

[责任编辑:顾晓天]