

Pb₂, PdPb₂ 分子的势能函数*

朱 瑜^{1)†} 方 芳²⁾ 蒋 刚³⁾ 朱正和³⁾

1) 湖北民族学院理学院, 恩施 445000)

2) 湖北民族学院信息工程学院, 恩施 445000)

3) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2007 年 9 月 3 日收到, 2007 年 9 月 27 日收到修改稿)

采用 Gaussian 98 程序, 运用 B3LYP 方法, 对 Pd 和 Pb 原子采用收缩价基组 LANL2DZ, 对 Pb₂ 和 PdPb₂ 分子的微观结构进行了理论计算. 由于 Pb₂ 分子离解后一个 Pb 原子处于基态, 另一个 Pb 原子处于激发态, 采用最小二乘法拟合 Pb₂ 分子的势能函数, 选用的函数形式为 Murrell-Sorbie 势能函数加上开关函数. 使用多体展式理论导出了势能函数中的参数进而给出 PdPb₂ 分子基态势函数的解析表达式, 其势能面准确地复现了 PdPb₂ 分子的两个稳定构型 (C_{2v} 和 C_{∞v}) 及其能量关系.

关键词: Pb₂, PdPb₂, 势能函数

PACC: 3430, 3420

1. 引 言

钋由于具有渗氢并能使其纯化的特征, 被广泛应用于提取、纯化和分离氢, 但纯钋在实际应用中需要抑制室温下 $\alpha \rightarrow \beta$ 相的相变和提高其渗氢速率. 研究表明^[1], 在钋中加入一些合金元素(如 Ag, Y, Pb 等)不仅可以抑制相变, 而且能大大提高渗氢速率, 因此多年来人们一直致力于研究与开发钋的二元和多元合金^[2-4]. 目前已经对钋钷合金的氢化反应热力学、动力学等做了很多工作^[5-6], 而对钋铅合金的结构与性质研究较少^[7]. 本文在对 Pb₂, PdPb₂ 分子的结构研究的基础上, 对分析势能函数进行研究, 为进一步了解其分子反应动力学作基础工作.

2. 计算方法

本文采用 Gaussian98 程序^[8], 用密度泛函方法 B3LYP(Becke 三参数交换泛函与 Lee-Yang-Parr 相关函数的混合密度泛函理论)方法, 对 Pd 和 Pb 原子采用收缩价基组 LANL2DZ, 即采用 LANL2DZ 相对论有效原子实势(RECP)^[7,9-11]取代钋原子内层 28 个电

子和铅原子内层 78 个电子, 而钋原子价电子层的 18 个价电子(4s²4p⁶4d¹⁰)和铅原子价电子层的 4 个价电子(6s²6p²)采用 LANL2DZ 双 Zeta 基组描述. 采用上述方法和基组分别对 Pb₂ 和 PdPb₂ 分子体系的结构和性质进行了理论计算, 采用最小二乘法拟合出 Pb₂ 分子的势能函数, 选用的形式为 Murrell-Sorbie 势能函数加上开关函数, 使用多体展式理论^[12,13]导出势能函数的参数, 从而给出 PdPb₂ 分子基态势函数的解析表达式.

3. 结果与分析

3.1. Pb₂ 分子的势能函数

用 B3LYP 方法对 Pb₂ 分子的几何构型优化结果^[7]见表 1. 根据原子分子反应静力学基本原理^[14], 其离解极限为 Pb₂(³?) \rightarrow Pb(³P_g) + Pb(¹P_g), 而 Pb 原子的基电子状态为³P_g, 即离解后一个 Pb 原子处于基态, 另一个 Pb 原子处于激发态. 对 Pb₂ 分子基态进行单点计算, 键长范围为 0.10 nm—0.79 nm, 步长为 0.01 nm. 对单点计算的结果分析发现, 在 Pb—Pb 键键长远大于平衡键长时, 所对应的能量

* 国家自然科学基金(批准号:10176021)资助的课题.

† E-mail: zhuyu936@sina.com

与基态能量差相当于 Pb_2 分子离解时两个 Pb 原子都为激发态 1P_g 所需的离解能. 由此, 描述 Pb_2 分子的势能函数单纯采用 Murrell-Sorbie 势能函数形式^[15] 在长程区域不具有正确的渐进行为. 因此, 在处理时加上开关函数.

由于开关函数

$$f(R) = \tanh(aR/2),$$

具有当 $R \rightarrow \infty$ 时, $f(R) \rightarrow 1$; 当 $R \rightarrow 0$ 时, $f(R) \rightarrow 0$ 的性质. 应用此开关函数, 对得到的一系列单点势能值, 采用最小二乘法拟合为 Murrell-Sorbie 势能函数加上开关函数的形式

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3) \times \exp(-a_1\rho) - 1.6\tanh(R/2), \quad (1)$$

式中 $\rho = R - R_e$, R, R_e 分别为核间距和平衡核间距, D_e, a_1, a_2, a_3 为拟合参数, 拟合结果列于表 1. 图 1 中绘出了 $Pb_2(^3?)$ 分子势能的单点计算曲线和拟合曲线. 由图可以得到, 在键长小于 0.35000 nm 时, 单点计算曲线和拟合曲线符合得很好, 在键长大于 0.35000 nm 时, 拟合曲线才具有正确的渐进行为. 拟合曲线水平段的能量和最低能量之间的差为 Pb_2 分子离解后两个 Pb 原子都处于基态 3P_g 所需的离解能.

表 1 Pb_2 和 $PdPb$ 分子 Murrell-Sorbie 势能函数参数

| 态 | D_e/eV | R_e/nm | a_1/nm^{-1} | a_2/nm^{-2} | a_3/nm^{-3} |
|---------------------------------------|----------|----------|---------------|---------------|---------------|
| $Pb_2(^3?)$ | 2.62556 | 0.27829 | 21.18803 | 97.96223 | 162.84201 |
| $PdPb(^1\Sigma^+)$ ^[7, 16] | 3.10769 | 0.24536 | 36.89780 | 421.07406 | 1752.86358 |

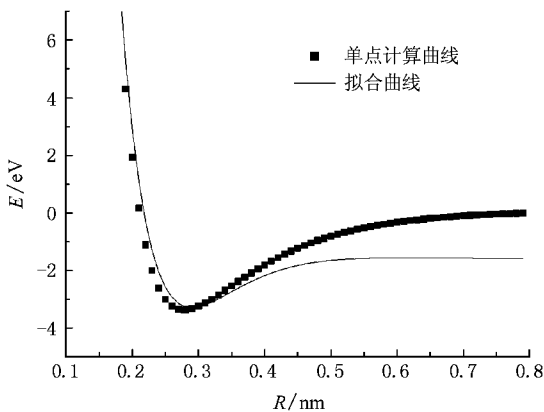
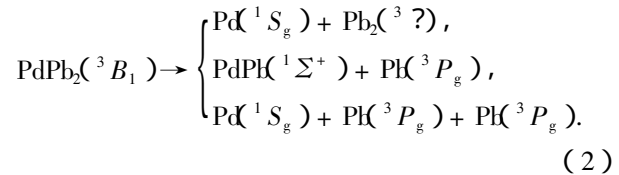


图 1 $Pb_2(^3?)$ 分子势能曲线

3.2. $PdPb_2$ 分子的多体展式势能函数

$PdPb_2$ 分子的最稳定构型具有 C_{2v} 对称性, 其参

数^[7]见表 2. $PdPb_2$ 分子还有一种具有 $C_{\infty v}$ 对称性的线性结构^[7], 核间距 $R_{PdPb} = 0.24906$ nm, $R_{PbPb} = 0.28886$ nm, $\angle PdPbPb = 180.0^\circ$. 基态 $PdPb_2(^3B_1)$ 分子可能的离解通道由以下构成:



为了方便地研究势能函数, 根据势能面上稳定结构的结构特征, 本文选取 C_{2v} 的参考结构($PdPb_2: R_1^0 = R_{PdPb} = 0.26341$ nm, $R_2^0 = R_3^0 = (R_{PbPd} + R_{PbPb})/2 = 0.28072$ nm 作为参考坐标), 则内坐标 $\rho_i = R_i - R_i^0$ ($i = 1, 2, 3$) 相应的对称内坐标为

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}.$$

若基态原子能量设为能量零点, 则 $PdPb_2$ 体系的多体项展式势能函数为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{PdPb}^{(2)}(R_1) + V_{PbPd}^{(2)}(R_2) + V_{PbPb}^{(2)}(R_3) + V_{PdPb_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (3)$$

式中 $V_{PdPb}^{(2)}(R_1)$, $V_{PbPd}^{(2)}(R_2)$ 和 $V_{PbPb}^{(2)}(R_3)$ 为两体项, 采用 Murrell-Sorbie 势能函数(1), 其参数见表 1. $V_{PdPb_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 为三体项, 采用的形式为

$$V_{PdPb_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (4)$$

式中 P 为对称内坐标 S_i 的多项式, T 为量程函数. 本文所用形式为

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2 + C_4 S_1^2 + C_5 S_2^2 + C_6 S_3^2 + C_7 S_1 S_2 + C_8 S_2 S_3^2 + C_9 S_1 S_3^2 + C_{10} S_3^4, \quad (5)$$

$$T = (1 - \tanh(\gamma_1 \cdot S_1/2))(1 - \tanh(\gamma_2 \cdot S_2/2)) \times (1 - \tanh(\gamma_3 \cdot S_3/2)). \quad (6)$$

在(5)和(6)式中, 有十个线性系数($C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10}$)和三个非线性系数($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$). 对势能表面进行非线性优化, 确定出三个非线性系数, 而十个线性系数由表 2 中已知数据确定. 计算结果列于表 3, 分析势能函数(3)由此确定.

势能函数(3)的等值势能图见图 2 和图 3, 图中清晰地再现了 $PdPb_2$ 的平衡结构特征. 图 2 中固定 $\angle PbPdPb = 68.90480^\circ$, 表现了 $Pd-Pb$ 键和 $Pb-Pd$ 键伸缩振动的等值势能图. 从图中发现, 在 $R_{PdPb} = R_{PbPd} = 0.26341$ nm 时, 出现一势阱(-4.63513 eV),

这与 PdPb_2 分子的基态是对应的. 图中无鞍点存在, 这说明 Pb 接近 PdPb 中的 Pd 形成 PdPb_2 ($\text{PbPd} + \text{Pb} \rightarrow \text{PdPb}_2$) 是容易进行的无域能反应. 图 3 是固定 $R_{\text{PbPb}} = 0.29803 \text{ nm}$, 把 Pb—Pb 键固定在 X 轴上, 让 Pd 原子绕 Pb—Pb 键旋转的等值势能图, 图中表现了 Pd 内迁移的详细过程. 当 Pd 原子位于 X 轴上约 -0.46000 nm 和 0.46000 nm 时, 所对应的能量为

-3.68700 eV , 这与 PdPb_2 分子 $C_{\infty v}$ 对称性的线性结构是对应的. 当 Pd 原子绕着 Pb—Pb 键旋转时, 大约需克服 0.98300 eV 的能垒, 先形成一个过渡态(所对应的能量为 -2.78000 eV), 然后当 Pd 原子沿着 Pb—Pb 键垂直平分线的方向接近时, 大约需克服 2.78000 eV 的能垒, 最终形成 PdPb_2 分子的基态(所对应的能量为 -4.63513 eV), 此时 Pd 原子与 Pb 原

表 2 PdPb_2 ($C_{2v}, X^3 B_1$) 分子的结构与性质参数

| 平衡结构 | | | 离解能 | | 力常数 ^{a)} | | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------|----------|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| $R_{\text{PdPb}}/\text{nm}$ | $R_{\text{PbPd}}/\text{nm}$ | $\angle \text{PbPdPb}/(^{\circ})$ | D_e/eV | f_{11} | f_{12} | f_{13} | f_{22} | f_{23} | f_{33} |
| 0.26341 | 0.26341 | 68.90480 | 4.63513 | 0.05706 | 0.00955 | 0.00202 | 0.05706 | 0.00202 | 0.03390 |

a) 内坐标力常数的单位为原子单位 a. u.

表 3 PdPb_2 ($C_{2v}, X^3 B_1$) 分析势能函数的三体项参数

| | | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| $C_1 = -15.84642$ | $C_2 = -15.74271$ | $C_3 = 127.89427$ | $C_4 = 85.59281$ | $C_5 = 102.04676$ |
| $C_6 = 4480.35015$ | $C_7 = 7.76211$ | $C_8 = 132.22948$ | $C_9 = 1186.37232$ | $C_{10} = 1198.16188$ |
| $\gamma_1 = 5$ | $\gamma_2 = 5$ | $\gamma_3 = -11$ | | |

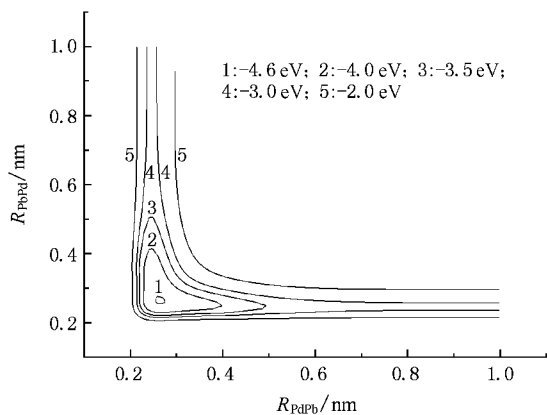


图 2 PdPb_2 的伸缩振动势能图(固定 $\angle \text{PbPdPb} = 68.90480^{\circ}$)

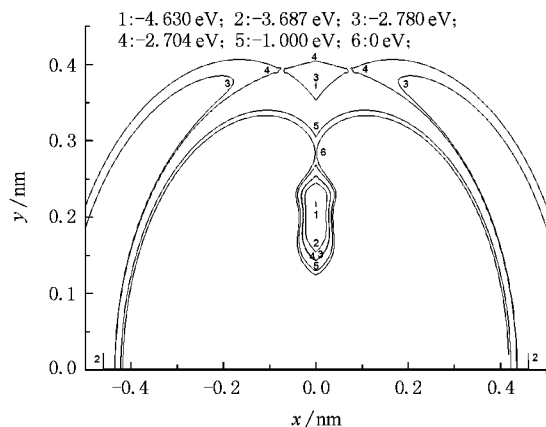


图 3 PdPb_2 的旋转势能图($R_{\text{PbPb}} = 0.29803 \text{ nm}$)

子距离为 0.26341 nm .

4. 结 论

采用 Gaussian 98 程序, 运用 B3LYP 方法, 对 Pd 和 Pb 原子采用收缩价基组 LANL2DZ, 对 Pb_2 和 PdPb_2 分子的微观结构进行了理论计算. 由于 Pb_2

分子离解后一个 Pb 原子处于基态, 另一个 Pb 原子处于激发态. 采用最小二乘法拟合 Pb_2 分子的势能函数, 选用的函数形式为 Murrell-Sorbie 势能函数加上开关函数. 使用多体展式理论导出了势函数中的参数进而给出 PdPb_2 分子基态势函数的解析表达式, 其势能面准确地复现了 PdPb_2 分子的两个稳定构型(C_{2v} 和 $C_{\infty v}$)及其能量关系.

- [1] Hunter J B 1956 *US Patent* **27** 73561
- [2] Shu J , Grandjean R P A 1991 *J. Chem. Engi.* **69** 1036
- [3] Sakamoto F , Kinari Y 1997 *Int. J. Hydrogen Energy* **22** 369
- [4] Tang T , Lu G D 2003 *Chin. J. Rare Metals* **27** 278 (in Chinese)
[唐 涛、陆光大 2003 稀有金属 **27** 278]
- [5] Yu G F , Wang H Y , Jiang G 2005 *Chinese J. At. & Mole. Phys.* **22** 77 (in Chinese) [于桂凤、王和义、蒋 刚 2005 原子与分子物理学报 **22** 77]
- [6] Du Z , Yang H , Li C 2000 *J. Alloys & Compounds* **297** 185
- [7] Fang F , Jiang G , Wang H Y 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 2241 (in Chinese) [方 芳、蒋 刚、王红艳 2006 物理学报 **55** 2241]
- [8] Frisch M J , Trucks G W 1998 *Gaussian 98* (RewA. 9) Gaussian Inc. , Pitts Burgh PA
- [9] Hay P J , Martin R L 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 3875
- [10] Meng D Q , Jiang G , Liu X Y , Luo D L , Zhang W X , Zhu Z H 2001 *Acta. Phys. Sin.* **50** 1268 (in Chinese) [蒙大桥、蒋 刚、刘 晓亚、罗德礼、张万箱、朱正和 2001 物理学报 **50** 1268]
- [11] Yan S Y , Xu G L 2007 *Chin. Phys.* **16** 686
- [12] Murrell J N , Carter S , Farantos S C , Huxley P , Varandas A J C 1984 *Molecular potential energy functions* (New York : John Wiley) p29
- [13] Yan S Y 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese) [阎世英 2006 物理学报 **55** 3408]
- [14] Zhu Z H 1996 *Atomic and molecular reaction statics* (Beijing : Science Press) p71 [朱正和 1996 原子分子反应静力学(北京 : 科学出版社) p71]
- [15] Zhu Z H , Yu H G 1997 *Molecular structure and molecular potential energy function* (Beijing : Science Press) p102 [朱正和、俞华根 1997 分子结构与分子势能函数(北京 : 科学出版社) p102]
- [16] Fang F , Zhu Y , Jiang G , Zhao Q , Zhu Z H 2007 *Chinese J. At. & Mole. Phys.* **24** 173 (in Chinese) [方 芳、朱 瑜、蒋 刚、赵 倩、朱正和 2007 原子与分子物理学报 **24** 173]

Potential energy functions of Pb_2 and PdPb_2 molecules^{*}

Zhu Yu¹† Fang Fang²) Jiang Gang³) Zhu Zheng-He³)

1 † School of Science , Hubei Institute for Nationalities , Enshi 445000 , China)

2 † School of Information Engineering , Hubei Institute for Nationalities , Enshi 445000 , China)

3 † Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)

(Received 3 September 2007 ; revised manuscript received 27 September 2007)

Abstract

Density function method (B3LYP) has been used to optimize the possible structures of Pb_2 and PdPb_2 molecules by basis set (LANL2DZ) for Pd and Pb atoms. The Murrell-Sorbie potential energy function of Pb_2 molecule has been fitted through the least square fitting , and the potential energy function of PdPb_2 is given by many-body expansion theory. The potential energy contours describe the structure character of PdPb_2 ground state molecule rightly. Furthermore , molecular static reaction pathway based on this potential energy function is investigated.

Keywords : Pb_2 , PdPb_2 , many-body expansion potential energy function

PACC : 3430 , 3420

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10176021).

† E-mail : zhuyu936@sina.com