

Pd_nAl[±] ($n = 1—8$) 二元团簇的密度泛函 理论研究*

温俊青^{1)2)†} 张建民¹⁾ 周红²⁾ 姚攀²⁾ 王俊斐³⁾

1)(陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

2)(西安石油大学理学院, 西安 710065)

3)(西北大学现代物理研究所, 西安 710069)

(2013年12月6日收到; 2014年2月26日收到修改稿)

采用密度泛函理论 (DFT) 方法, 在 BPW91/LANL2DZ 水平下详细研究了 Pd_nAl[±] ($n = 1—8$) 团簇的几何结构、稳定性和电极化率, 并与 Pd_{n+1} 和 Pd_nAl ($n = 1—8$) 团簇进行了比较. 结果表明: 除 $n = 6, 8$ 外, Pd_nAl 团簇和 Pd_{n+1} 团簇的基态结构保持了相同的构型, 除 Pd₂Al[±] 和 Pd₆Al[±] 外, Pd_nAl[±] 团簇的基态结构与 Pd_nAl 团簇的保持了相同的结构. 且在 Pd_nAl 和 Pd_nAl[±] 团簇基态结构中, Al 原子位于较高的配位点上. 分裂能和二阶能量差分的分析结果表明 Pd₄, Pd₃Al 和 Pd₃Al[±] 团簇相对其他团簇具有较高的稳定性. 极化率的研究表明富 Pd 团簇的非线性光学效应强, 容易被外场极化. Pd₆, Pd₅Al 和 Pd₃Al[±] 团簇的极化率各向异性不变量为最小值, 说明相应团簇对外场的各向异性响应最弱, 各方向的极化率大小变化不大.

关键词: 密度泛函理论, Pd_nAl[±] ($n = 1—8$) 团簇, 结构, 极化率

PACS: 31.15.es, 36.40.Cg, 36.40.Qv

DOI: 10.7498/aps.63.113101

1 引言

金属钯具有特殊的 d 壳层结构, 钯是制造电子工业产品中一种重要的稀有金属, 同时钯是许多有机催化剂的活性组成部分, 多年以来一直受到化学和材料科学工作者的广泛关注. 对纯钯团簇的结构、磁性等性质已经有许多研究成果报道^[1–10]. 为了改进钯团簇的稳定性和化学活性, 钯与其他金属的掺杂被广泛的研究^[11–24]. Koyasu 等^[18]用光电子谱测量了 Au_nPd[−] ($n = 1—4$) 团簇的结构状态, 并判断出 Pd 原子对 Au 原子的取代效应; 根据 Koyasu 实验, Guo 等研究了 Au_nPd₂ ($n = 1—4$) 团簇^[19] 和 Au_nPd[−] ($n = 1—5$) 团簇^[20] 的生长规律和电子结构性质; Arratia

等^[21]研究了具有二十面体 Au₁₂Pd 团簇的电子结构; Kilimis 等^[22]运用密度泛函理论中的 GGA 方法研究了 Ag_mPd_n ($m + n = 2—5$) 团簇的生长规律及稳定性; Efremenko 等^[23]运用密度泛函方法研究了 Pd_nCu_m ($m + n = 6$) 团簇的稳定结构和电子性质. 迄今为止对 Al 金属掺杂过渡金属团簇的研究已有一些文献报道^[25–31], 人们期望从理论上揭示 Al 金属掺杂过渡金属团簇的形成机理. 就我们所知, 富 Pd 的 PdAl 团簇的结构和磁性的理论研究报道很少. 本文在充分考虑自旋多重度的基础上, 利用密度泛函理论 (DFT)^[32] 中的广义梯度近似 (GGA) 泛函对 Pd_nAl[±] ($n = 1—8$) 团簇的结构、稳定性和电极化率进行了详细研究, 其结论对于理解 Pd/Al 二元混合团簇的性质及合成新的特殊功能材料具有一定的意义.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11247229, 61240028), 陕西省教育厅科研计划项目 (批准号: 2013JK0629) 和西安石油大学大学生科研训练计划 (批准号: Z12187) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wenjq2013@163.com

2 计算方法

论文首先在BPW91^[33]/LANL2DZ^[34]水平下计算了Pd_{n+1} (*n* = 1—8)团簇的稳定结构,然后用Al原子在Pd_{n+1} (*n* = 1—8)团簇的稳定结构上填充、戴帽等,设计了中性及Pd_nAl[±] (*n* = 1—8)团簇的各种可能构型,然后分两步进行了优化. 第一步在HF/3-21G水平上对所有的结构进行了初次优化,并计算了相应的振动频率以验证结构存在的可能性;接下来,对第一步优化所得能量较低的结构在BPW91/LANL2DZ水平下进行更精确的优化和频率计算. 最终确定Pd_nAl[±] (*n* = 1—8)团簇的基态结构及次稳定结构,本文所有计算均采用Gaussian 03^[35]程序包完成.

文献[26, 27]在BPW91/LANL2DZ水平下计算了Ni_nAl和Ni_nAl⁺ (*n* = 1—8)团簇的结构、磁性等性质,得到了较好的结果, Pd与Ni为同簇元素,可用同样的方法计算.

3 结果与分析

在DFT中的BPW91/LANL2DZ水平下优化了Pd_nAl及Pd_nAl[±] (*n* = 1—8)团簇的各种可能构型,基态结构及次稳定结构的频率都为正,且能量越低结构越稳定,基态结构的能量最低. Pd_{n+1}团簇、中性Pd_nAl, Pd_nAl⁻ (*n* = 1—8)团簇的最稳定结构,及阳性Pd_nAl⁺ (*n* = 1—8)团簇的前三种稳定构型见图1,其中灰色的表示Al原子,黑色的表示Pd原子, na表示中性Pd_nAl团簇, na⁻表示阴性Pd_nAl⁻ (*n* = 1—8)团簇, na⁺, nb⁺和nc⁺表示阳性Pd_nAl⁺ (*n* = 1—8)团簇, *n*为Pd原子的个数. 表1列出了Pd_nAl (*n* = 1—8)团簇基态结构的参数,表2和表3列出了Pd_nAl[±] (*n* = 1—8)团簇的

稳定结构的几何参数,及最低振动频率等.

3.1 几何结构

PdAl[±]: PdAl团簇在自旋多重度为2时能量最低,相应的键长为2.311 Å,平均结合能为1.434 eV/atom. 阳离子PdAl团簇在自旋多重度为1时能量最低,键长为2.325 Å,平均结合能为1.178 eV/atom. PdAl⁻团簇也为自旋1重态,键长为2.327 Å,平均结合能为1.867 eV/atom. 与中性二聚体相比,阳离子PdAl团簇的键长有所增加,结合能减小了,说明失去电子后使PdAl键的强度减弱了. 阴离子PdAl团簇的键长有所增加,结合能增加了,说明得到电子后使PdAl键的强度增强了.

Pd₂Al[±]: 对Pd₂Al团簇,具有D_{∞h}对称性的线性结构在自旋多重度为2时能量最低,构型与Pd₃团簇相同. Pd₂Al⁺团簇的最稳定结构为具有C_{2v}对称性的三角形结构(2a⁺),还得到了在C_{2v}结构的基础上扭曲变形的C_s结构,这两个结构的结构参数,总能和振动频率都很相似. 另一稳定结构为具有D_{∞h}对称性的线性结构(2b⁺),其能量比C_{2v}结构高0.101 eV,与中性D_{∞h}结构相比, Pd—Al键有增加的变化. Pd₂Al⁻团簇的基态结构(2a⁻)也为具有C_{2v}对称性的三角形结构.

Pd₃Al[±]: Pd₄团簇的基态结构为具有C_{2v}对称性的四面体结构. Pd₃Al团簇的基态结构为具有C_s对称性的扭曲的四面体结构, Al原子处于四面体帽顶的位置,平均键长为2.579 Å,平均结合能为1.967 eV/atom. 阳离子Pd₃Al⁺团簇的最稳定结构也为具有C_{3v}对称性的四面体结构(3a⁺). 两个次稳定结构为具有C_{2v}对称性的菱形结构(3b⁺)和Y形结构(3c⁺),能量分别比3a⁺高0.060 eV和0.057 eV. Pd₃Al⁻团簇的基态结构(3a⁻)为具有C_s对称性的四面体结构.

表1 Pd_nAl团簇的基态构型的自旋多重度(Mult),对称性(Sym),平均键长ABL/Å,最短Pd—Al键/Å,最短Pd—Pd键/Å, Al原子的配位数C_N,结合能E_b/(eV/atom)和振动频率LVF/cm⁻¹

团簇	异构体	Mult	Sym	ABL	Pd—Al	Pd—Pd	C _N	E _b	LVF
PdAl	1a	2	C _{∞v}	2.311	2.311		1	1.434	351.5
Pd ₂ Al	2a	2	D _{∞h}	2.306	2.306		2	1.779	92.6
Pd ₃ Al	3a	2	C _s	2.579	2.450	2.707	3	1.967	109.1
Pd ₄ Al	4a	2	C _{2v}	2.605	2.426	2.703	4	2.065	63.9
Pd ₅ Al	5a	2	C _s	2.586	2.465	2.706	4	2.156	82.7
Pd ₆ Al	6a	2	C _{2v}	2.630	2.440	2.653	6	2.242	27.4
Pd ₇ Al	7a	2	C _s	2.665	2.455	2.671	7	2.295	31.3
Pd ₈ Al	8a	2	C ₁	2.674	2.477	2.701	8	2.345	27.3

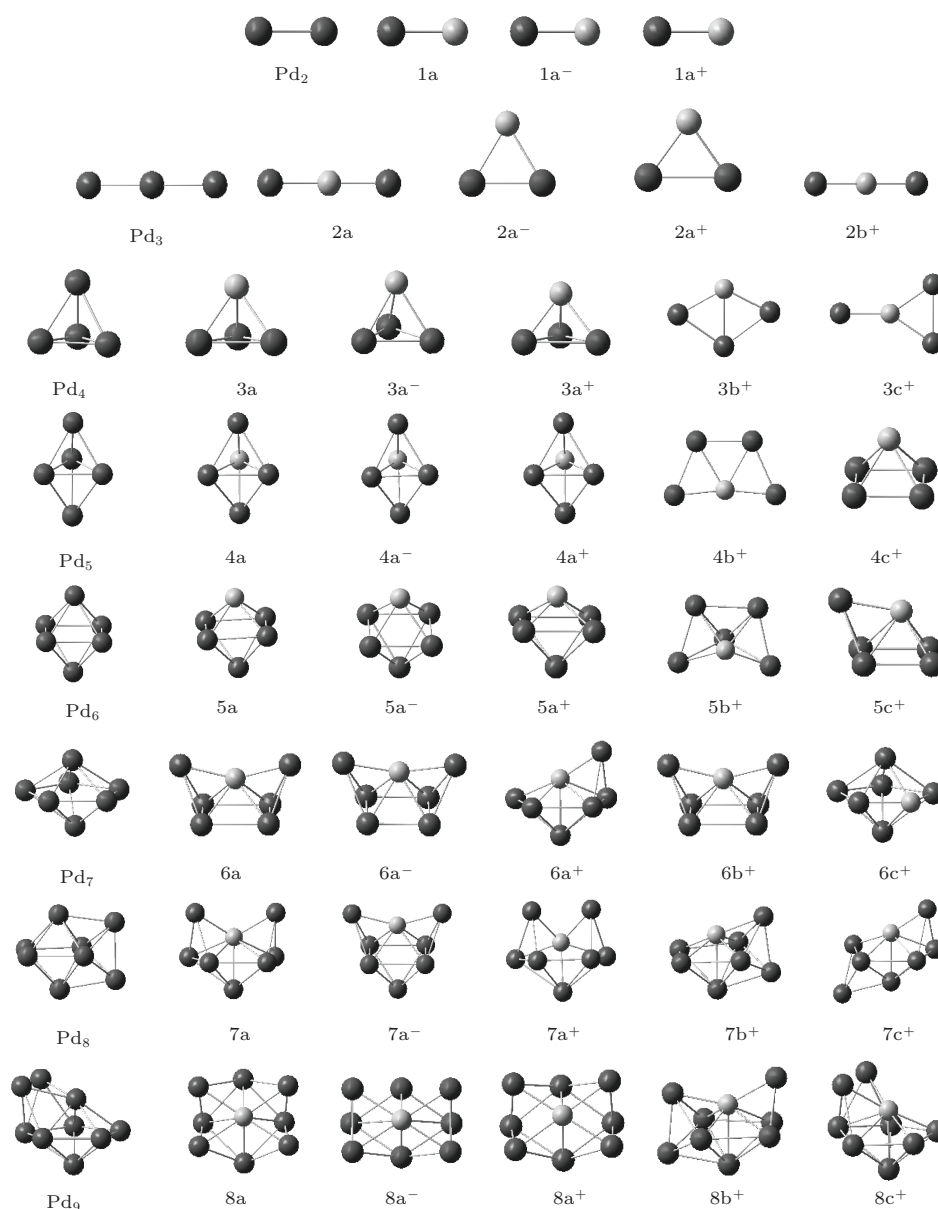


图1 Pd_{n+1} , Pd_nAl 和 Pd_nAl^{\pm} 团簇的基态构型及 Pd_nAl^+ ($n=1-8$) 团簇稳定构型

Pd_4Al^{\pm} : Pd_4Al 团簇的最稳定结构为具有 C_{2v} 对称性的三角双锥结构, 此结构与 Pd_5 团簇的最稳定 D_{3h} 构型相一致, 结合能为 2.065 eV/atom. Pd_4Al^+ 团簇的基态结构也为具有 C_{2v} 对称性的三角双锥结构 ($4a^+$), $4a^+$ 结构与 $4a$ 结构相比, 平均键长基本没有变化, 最短 Pd—Al 键变长, 最短 Pd—Pd 键变短, 结合能变小. 次稳定结构为 Al 原子位于中心的三个三角形堆积成的平面梯形结构 ($4b^+$), 能量比 $4a^+$ 结构高 0.395 eV. 还得到了锥顶为 Al 原子的具有 C_{4v} 对称性的四方锥结构 ($4c^+$), 能量比 $4a^+$ 结构高 2.827 eV. Pd_4Al^- 团簇的基态结构 ($4a^-$) 与 Pd_4Al^+ 团簇相同, 为具有 C_{2v} 对称性的三角双锥结构.

Pd_5Al^{\pm} : Pd_5Al 团簇的最稳定结构为具有 C_s 对称性的八面体结构 ($5a$), 其中 Al 原子位于帽顶的位置, 此结构与 Pd_6 团簇的最稳定结构相同, $5a$ 结构的平均键长为 2.586 Å, 结合能为 2.156 eV/atom. 阳离子 Pd_5Al^+ 团簇的基态结构为具有 C_s 对称性的畸变的八面体结构 ($5a^+$), 其中最短的 Pd—Al 键比中性团簇的短, Pd—Pd 键比中性的长, 结合能与中性的相同. 次稳定结构 ($5b^+$) 为戴帽三角双锥结构, 能量比 $5a^+$ 结构高 0.291 eV. 第三稳定结构为 Al 原子位于锥顶的戴帽四方锥结构 ($5c^+$), 可看作是在 $4c^+$ 构型的基础上添加一个 Pd 原子得到, 能量比 $5a^+$ 结构高 0.359 eV. Pd_5Al^- 团簇的基态结构 ($5a^-$) 与 Pd_5Al^+ 团簇相同, 也为具有 C_s 对称性的

表2 Pd_nAl⁺ 团簇的稳定构型的几何参数 (平均键长 ABL/Å, 最短 Pd—Al 键/Å, 最短 Pd—Pd 键/Å), Al 原子的配位数 C_N, 总能量 E_t/(-a.u.), 结合能 E_b/(eV/atom) 和振动频率 LVF/cm⁻¹

团簇	异构体	Sym	Mult	ABL	Pd—Al	Pd—Pd	C _N	E _t	E _b	LVF
PdAl ⁺	1a ⁺	C _{∞v}	1	2.325	2.325		1	128.5449	1.178	324.9
Pd ₂ Al ⁺	2a ⁺	C _{2v}	1	2.505	2.349	2.818	2	255.3858	1.616	112.2
		C _s	1	2.505	2.348	2.820	2	255.3857	1.615	110.9
	2b ⁺	D _{∞h}	1	2.332	2.332		2	255.3821	1.583	67.7
Pd ₃ Al ⁺	3a ⁺	C _{3v}	1	2.610	2.375	2.845	3	382.2331	1.879	80.2
	3b ⁺	C _{2v}	1	2.538	2.334	2.781	3	382.2309	1.865	22.5
	3c ⁺	C _{2v}	3	2.662	2.566	2.625	1	382.1575	1.365	12.1
Pd ₄ Al ⁺	4a ⁺	C _{2v}	3	2.607	2.442	2.615	2	509.0695	1.978	62.7
	4b ⁺	C _{2v}	3	2.508	2.385	2.641	4	509.0550	1.899	14.6
	4c ⁺	C _{4v}	7	2.599	2.618	2.580	4	508.9656	1.413	67.5
Pd ₅ Al ⁺	5a ⁺	C _s	1	2.693	2.387	2.738	5	635.9305	2.156	45.3
	5b ⁺	C _s	3	2.645	2.416	2.680	5	635.9198	2.107	55.3
	5c ⁺	C _s	3	2.584	2.408	2.660	5	635.9173	2.096	30.8
	5d ⁺	C _s	3	2.670	2.484	2.601	3	635.9041	2.036	52.6
Pd ₆ Al ⁺	6a ⁺	C ₁	3	2.652	2.413	2.716	6	762.7791	2.234	44.3
	6b ⁺	C _{2v}	3	2.629	2.409	2.674	6	762.7754	2.219	20.7
	6c ⁺	C ₁	3	2.679	2.429	2.622	6	762.7600	2.159	60.7
	6d ⁺	C _s	7	2.675	2.611	2.673	6	762.7248	2.023	49.9
Pd ₇ Al ⁺	7a ⁺	C _s	3	2.543	2.434	2.686	6	889.6260	2.287	23.7
	7b ⁺	C ₁	3	2.619	2.441	2.681	6	889.6251	2.284	19.5
	7c ⁺	C ₁	3	2.671	2.419	2.626	6	889.6145	2.248	30.5
Pd ₈ Al ⁺	8a ⁺	C _s	3	2.619	2.470	2.690	8	1016.4788	2.346	41.5
	8b ⁺	C ₁	3	2.639	2.450	2.666	7	1016.4759	2.337	35.8
	8c ⁺	C ₁	5	2.693	2.502	2.696	8	1016.4691	2.317	38.6

表3 Pd_nAl⁻ 团簇的基态构型的自旋多重度 (Mult), 对称性 (Sym), 平均键长 ABL/Å, 最短 Pd—Al 键/Å, 最短 Pd—Pd 键/Å, Al 原子的配位数 C_N, 结合能 E_b/(eV/atom), 总能量 E_t/(-a.u.) 和振动频率 LVF/cm⁻¹

团簇	异构体	Mult	Sym	ABL	Pd—Al	Pd—Pd	C _N	E _b	E _t	LVF
PdAl ⁻	1a ⁻	1	C _{∞v}	2.327	2.327		1	1.867	128.8307	358.4
Pd ₂ Al ⁻	2a ⁻	1	C _{2v}	2.499	2.471	2.557	2	2.196	255.6848	187.9
Pd ₃ Al ⁻	3a ⁻	1	C _s	2.600	2.547	2.652	3	2.335	382.5351	115.4
Pd ₄ Al ⁻	4a ⁻	3	C _{2v}	2.616	2.455	2.684	4	2.367	509.3761	73.6
Pd ₅ Al ⁻	5a ⁻	1	C _s	2.660	2.532	2.716	4	2.449	636.2303	69.9
Pd ₆ Al ⁻	6a ⁻	3	C _{2v}	2.629	2.417	2.648	6	2.451	763.0699	19.2
Pd ₇ Al ⁻	7a ⁻	3	C _s	2.637	2.438	2.694	6	2.565	889.9427	46.6
Pd ₈ Al ⁻	8a ⁻	3	C _s	2.659	2.521	2.649	8	2.570	1016.7878	40.6

八面体结构.

Pd_6Al^\pm : Pd_7 团簇的最稳定结构为五角双锥结构, Pd_6Al 团簇的最稳定结构为具有 C_{2v} 对称性的 Al 原子位于锥顶的面心两戴帽四方锥结构 (6a). 具有 C_1 对称性的面心戴帽畸变的八面体结构 (6a⁺) 是 Pd_6Al^+ 团簇的最稳定构型, 能量比两个次稳定结构 6b⁺ 和 6c⁺ 分别低 0.101 eV 和 0.521 eV. Pd_6Al^- 团簇的基态结构 (6a⁻) 与 Pd_6Al 相同, 为具有 C_{2v} 对称性的两戴帽四方锥结构.

Pd_7Al^\pm : 优化发现 Pd_7Al 团簇的基态结构为两戴帽八面体结构 (7a). (7a) 结构是在 Pd_6Al 团簇最稳定构型 (6a) 的基础上在四方锥的四方面上加一个 Pd 原子变形得到的, 帽戴在八面体相对的两个面上. Pd_7Al^+ 团簇的前三个稳定结构都为帽戴在不同位置的双戴帽八面体结构, Al 原子位于锥顶不动, 仅仅两个帽 Pd 原子位置变化, 三个结构配位数相同都为 6. 7a⁺ 结构两个帽戴在相邻的两个面上, 与 7a 结构相同. 7b⁺ 结构两个帽戴在相对的两个面上, 7c⁺ 结构两个帽戴在上下相对的两个面上. 7b⁺ 和 7c⁺ 两个结构能量比 7a⁺ 高 0.024 eV 和 0.313 eV, 表明 Pd 原子位置对团簇稳定性也有一定影响. Pd_7Al^- 团簇的基态结构 (7a⁻) 与 Pd_7Al^+ 团簇相同, 为具有 C_s 对称性的两戴帽八面体结构.

Pd_8Al^\pm : Pd_9 团簇的最稳定构型为具有 C_s 对称性的两戴帽五角双锥结构, Pd_8Al 团簇的最稳定结构不同于 Pd_9 团簇, 为具有 C_1 对称性的三戴帽八面体结构 (8a), 帽戴在相邻的三个面上. Pd_8Al^+ 团簇的最稳定结构 (8a⁺) 与 8a 结构相同, 也为三戴帽的八面体结构, 8a⁺ 结构的平均键长, 最短 Pd—Al 键, 最短 Pd—Pd 键都比 8a 结构的短, 相应的结合能比 8a 高 0.001 eV/atom. 次稳定结构 (8b⁺) 能量比 8a⁺ 高 0.079 eV. 8c⁺ 结构为 Pd_8Al^+ 团簇的第三稳定结构, 此结构为相邻两个面上戴帽的五角双锥结构, 能量比 8a⁺ 高 0.264 eV. Pd_8Al^- 团簇的基态结构 (8a⁻) 与 Pd_8Al^+ 基态结构相同, 为具有 C_s 对称性的三戴帽八面体结构.

从以上的分析中可以看到, 除 $n = 6, 8$ 外, 中性 Pd_nAl 团簇和纯 Pd_{n+1} 团簇的基态结构保持了完全相同的构型. 除 Pd_2Al^+ 和 Pd_6Al^+ 外, Pd_nAl^+ 团簇的最稳定结构与中性团簇的保持了相同的结构, 除 Pd_2Al^- 外, Pd_nAl^- 团簇的最稳定结构与中性团簇的保持了相同的结构, 表明得失电荷对 Pd_nAl 团簇结构的影响较小. 下面我们将进一步对团簇的成键和稳定性进行分析.

3.2 结构演化分析

图 2 绘出了 Pd_{n+1} , Pd_nAl 和 Pd_nAl^\pm ($n = 1-8$) 团簇的基态构型的平均键长随团簇尺寸的变化规律. 从图中可以看到, 除 Pd_3Al 和 Pd_3Al^\pm 外, Al 掺杂 Pd 的小团簇均使团簇平均键长小于纯 Pd 团簇的, 说明 Al 原子的加入使结构更紧凑, 稳定性更强.

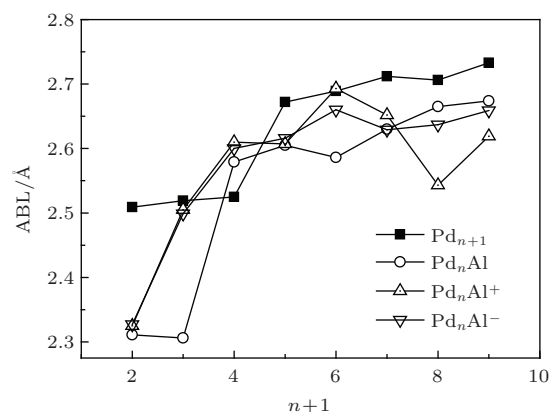


图 2 Pd_{n+1} , Pd_nAl , Pd_nAl^\pm 团簇的基态构型的平均键长

从图中可以看到 Pd_nAl 和 Pd_nAl^\pm 团簇的平均键长随团簇尺寸的增大总体上有增大的趋势, 但局部有振荡. 总原子数从 2—3 时, Pd_nAl 团簇的平均键长从 2.311 Å 变化到 2.306 Å, 键长的变化很小, 而相应的结构是从一个 Pd—Al 键的线性结构变到两个 Pd—Al 键的线性结构. 从 3—4 时, 从图中可以看到 Pd_nAl 团簇的平均键长发生了较大的增幅, 说明随着 Al 原子配位数的增大, Pd 原子与 Al 原子的作用发生了大的变化, 从而相应的结构也发生了较大的重组, 结构从 Pd_2Al 的线性结构变化到了 Pd_3Al 的三维四面体结构. 从 Pd_3Al 以后, 团簇平均键长随团簇尺寸的增加增幅减小, 说明 Pd 原子与 Al 原子的作用趋于稳定, 同时也说明团簇的构型没有发生大的变化, 都为三维立体结构.

Pd_nAl^+ 团簇的平均键长在总原子数为 2—3, 3—4 时, 均发生了较大的增幅, 从 Pd_3Al^+ 以后, 增幅减小, 且 Pd_6Al^+ 和 Pd_8Al^+ 有一定振荡. PdAl^+ 团簇的形成成为单一的 Pd—Al 作用, Pd—Al 键长为 2.325 Å, 比 Pd_2 和 Al_2 的键长都短, 相应的结合能比 Pd_2 和 Al_2 的都大, 说明 Pd—Al 键具有较强的相互作用. Pd_2Al^+ 团簇的形成除了两个 Pd—Al 键作用外, 还有一个 Pd—Pd 键, Pd—Pd 键长为 2.818 Å, 比 Pd_2 的键长 (2.509 Å) 要长, 而 Pd—Al

键长为 2.349 Å, 比 Pd₂ 的键长 (2.509 Å) 要短, 说明 Pd₂Al⁺ 团簇中 Pd—Al 键的作用要大于 Pd—Pd 键, 而 Pd₂Al⁺ 团簇的结构也由 PdAl⁺ 的线性结构变为 C_{2v} 对称性的平面结构, 所以键长发生了较大的增幅. 到 Pd₃Al⁺ 时, 团簇的平均键长达到了 2.610 Å, Pd—Al 键和 Pd—Pd 键均有一定的增幅, 相应的结构也由平面变为立体结构, 说明 Pd—Al 键的相互作用发生了较大的变化. 从 Pd₃Al⁺ 以后, 团簇平均键长随团簇尺寸的增加增幅减小, 说明 Pd 原子与 Al 原子的作用趋于稳定, 同时也说明团簇的构型没有发生大的变化, 都为三维立体结构. 除 Pd₇Al⁻ 外, Pd_nAl⁻ 团簇平均键长的变化与 Pd_nAl⁺ 团簇的相同.

同时, 从表 1, 表 2, 和表 3 可以看到在 n = 1—3 的范围内, 在团簇 Pd_{n-1}Al 的最稳定结构上增加一个 Pd 原子, 对 Pd—Al 键有一个明显的影响, 但对 Pd—Pd 键的影响较小. 随着团簇尺寸的增大, 在 n = 3—8 的范围内在团簇 Pd_{n-1}Al 的结构上增加一个 Pd 原子, 对 Pd—Al 键和 Pd—Pd 键的影响相当. 说明对小的团簇 n = 1—3, 团簇的结合主要是由强的 Pd—Al 键决定, 随着团簇尺寸的增大 n = 4—8, 团簇的结构主要是由强的 Pd—Al 键和 Pd—Pd 键共同决定. 强的 Pd—Pd 键的相互作用决定了 Pd_nAl 团簇中的 Pd 框架结构, Pd_nAl 团簇的最稳定结构基本都保持了 Pd_{n+1} 团簇的构型, 强的 Pd—Al 键使 Al 原子与较多的 Pd 原子成键, 具有较大的配位数.

3.3 稳定性分析

为了分析团簇的稳定性随团簇尺寸的演化规律, 我们分析了团簇的平均结合能 E_b、能量的二阶差分 D₂(E_n) 和分裂能 D(E_n), 其中

$$E_b(\text{Pd}_n\text{Al}) = [nE(\text{Pd}) + E(\text{Al}) - E(\text{Pd}_n\text{Al})]/n + 1,$$

$$D_2(\text{Pd}_n\text{Al}) = E(\text{Pd}_{n-1}\text{Al}) + E(\text{Pd}_{n+1}\text{Al}) - 2E(\text{Pd}_n\text{Al}),$$

$$D(\text{Al}) = E(\text{Pd}_n) + E(\text{Al}) - E(\text{Pd}_n\text{Al}),$$

$$D(\text{Pd}) = E(\text{Pd}_{n-1}\text{Al}) + E(\text{Pd}) - E(\text{Pd}_n\text{Al}),$$

其中 E(Al) 和 E(Pd) 为单个 Al 和 Pd 原子的能量, E(Pd_nAl) 为 Pd_nAl 团簇的能量, E(Pd_n) 为 Pd_n 团簇的能量.

Pd_{n+1}, Pd_nAl 和 Pd_nAl[±] 团簇的平均结合能 E_b 随团簇尺寸的变化规律见图 3, Pd_nAl 和

Pd_nAl[±] 团簇的平均结合能随团簇尺寸有相同的变化趋势, 都随团簇尺寸增大而单调递增, 总原子数为 2—5 时增幅较大, 大于 5 时增幅减小. 与 Pd_{n+1} 团簇相比, Pd_nAl 团簇和离子 Pd_nAl[±] 团簇的结合能较高, 说明掺杂 Al 原子提高了团簇的稳定性. 比较 Pd_nAl 和 Pd_nAl⁺ 团簇的平均结合能可看到在总原子数 2—5 的范围内, Pd_nAl 团簇的平均结合能略大于 Pd_nAl⁺ 团簇的, 随着团簇的增大, Pd_nAl⁺ 团簇的平均结合能与 Pd_nAl 团簇的非常接近, 但仍小于 Pd_nAl 团簇的, 在总原子数达到 9 时, Pd_nAl⁺ 团簇的平均结合能为 2.346 eV/atom, 已经比 Pd_nAl 团簇的 2.345 eV/atom 要大 0.001 eV, 说明随着团簇的增大, 阳离子 Pd_nAl⁺ 团簇的稳定性有可能超过中性团簇的. Pd_nAl⁻ 团簇的平均结合能大于 Pd_nAl 和 Pd_nAl⁺ 团簇的, 说明得到电子使 Pd_nAl 团簇的稳定性增强.

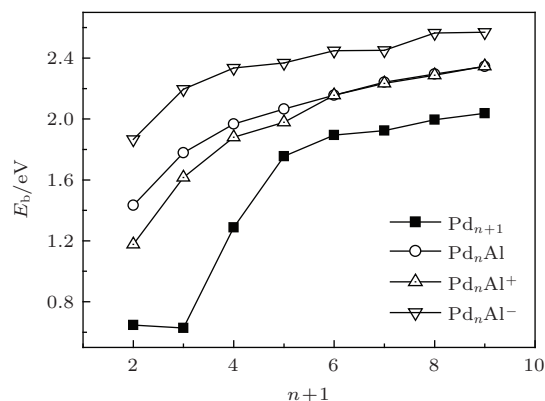


图 3 基态 Pd_{n+1}, Pd_nAl, Pd_nAl[±] 团簇的结合能 E_b

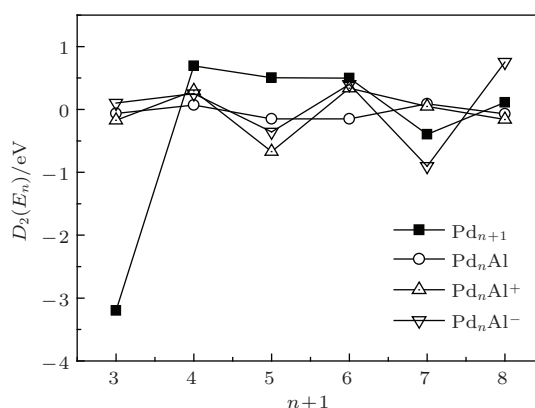


图 4 基态 Pd_{n+1}, Pd_nAl 和 Pd_nAl[±] 团簇的能量二阶差分 D₂(E_n)

从图 4 可以看到, 与 Ni_nAl 和 Ni_nAl⁺ 团簇 [25,26] 一样, 中性和阳离子 Pd_nAl 团簇的能量二阶差分 D₂(E_n) 随团簇尺寸的变化也没有明显的

奇偶效应, 但 Pd_nAl^- 团簇的 $D_2(E_n)$ 随团簇尺寸的变化有明显的奇偶效应. Pd_3Al 团簇具有较大的峰值, 说明此尺寸的团簇形成较封闭的电子壳层结构, 具有较高的稳定性. 离子 Pd_nAl^\pm 团簇在具有偶数个原子的 Pd_3Al^\pm 和 Pd_5Al^\pm 团簇具有较大的峰值, 说明此尺寸的团簇具有较高的稳定性.

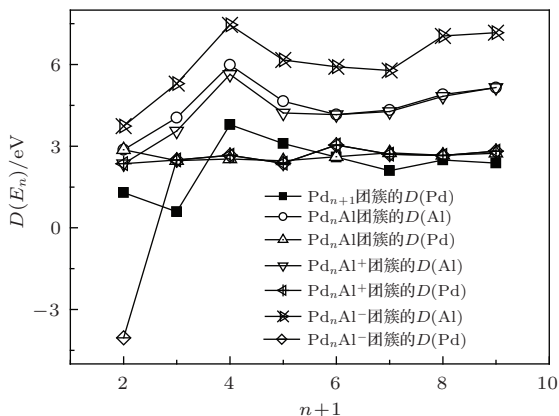


图5 基态 Pd_{n+1} , Pd_nAl , Pd_nAl^\pm 团簇的分裂能 $D(E_n)$

在图5中分别绘出了 Pd_{n+1} , Pd_nAl , Pd_nAl^\pm 团簇的分裂能 $D(E_n)$ 随团簇尺寸的变化规律. 其中 $D(\text{Al})$ 和 $D(\text{Pd})$ 分别表示从 Pd_nAl 及其离子合金团簇中分裂出一个 Al 原子和一个 Pd 原子所需要的能量. 从图中可以看到, 从 Pd_nAl 及其离子 Pd_nAl^\pm 合金团簇中分裂出一个 Al 原子的 $D(\text{Al})$ 具有完全相同的变化规律, 都为先增大, 到 Pd_3Al 和 Pd_3Al^\pm 时达到较大的峰值, 而后降低又增大, 在总原子数为 6, 7, 8, 9 时 Pd_nAl 及 Pd_nAl^+ 团簇的两条曲线已基本重合. 这表明 Al 原子失去一个电子对结构的影响较小, 与前面分析得到的结论相一致. Pd_3Al 和 Pd_3Al^\pm 的峰值, 说明分裂出一个 Al 原子需要的能量较大, Al 原子与其他 Pd 原子的相互作用较强. Pd_nAl 及其离子 Pd_nAl^\pm 合金团簇的 $D(\text{Pd})$ 曲线除了在总原子数为 2 和 6 时略有差异外, 其余基本重合, 并且曲线也不像 $D(\text{Al})$ 一样有较大的峰值, 除了 PdAl 和 Pd_5Al^\pm 有一较小峰值外, 其余基本在一条直线上. 表明在总原子数为 2—9 的尺寸范围内, 分裂出一个 Pd 原子所需要的能量相差不大. 比较 $D(\text{Al})$ 和 $D(\text{Pd})$ 曲线, 中性 Pd_nAl 及其离子 Pd_nAl^\pm 合金团簇的 $D(\text{Al})$ 值均大于 $D(\text{Pd})$ 值, 这是因为 Al 原子一般位于锥顶的位置, 具有较大的配位数, 与 Pd 原子成键较多, 与 Pd 原子相比更难被分裂. 纯 Pd_{n+1} 团簇中 Pd_4 团簇的分裂能最大, 与其他团簇相比具有较高的稳定性,

具有这种性质的团簇被称为幻数团簇, 幻数为 4. 而 Al 原子掺杂后, 得到的 Pd_3Al 及其离子 Pd_3Al^\pm 团簇也具有较高的稳定性, 说明 Al 原子的加入没有破坏 Pd_4 团簇的幻数特性.

图6绘出了纯 Pd_{n+1} , Pd_nAl 和 Pd_nAl^\pm ($n = 1-8$) 团簇的 HOMO-LUMO 能隙 E_{gap} 随团簇尺寸的变化. 可以看到除总原子数 7 外, Pd_nAl 团簇的能隙 E_{gap} 与纯 Pd 团簇的有相同的变化规律, 先增大后减小, 而后再增大再减小, 没有明显的奇偶现象. 在总原子数为 2, 3, 4 时具有较高的能隙, 说明相对应的团簇具有较低的化学活性, 较高的稳定性, 与前面所述 Pd_3Al 和 Pd_4 团簇具有较高的稳定性相一致. Pd_nAl^+ 团簇的能隙变化为先减小后增大而后又减小, PdAl^+ 和 Pd_2Al^+ 能隙较高, 接下来 Pd_3Al^+ 和 Pd_6Al^+ 的能隙相当, 其余尺寸团簇的能隙均小于这四个尺寸的, 说明 PdAl^+ , Pd_2Al^+ , Pd_3Al^+ 和 Pd_6Al^+ 具有较低的化学活性. Pd_3Al^- 和 Pd_5Al^- 团簇的能隙较高, 说明相应团簇化学活性较低, 稳定性较高.

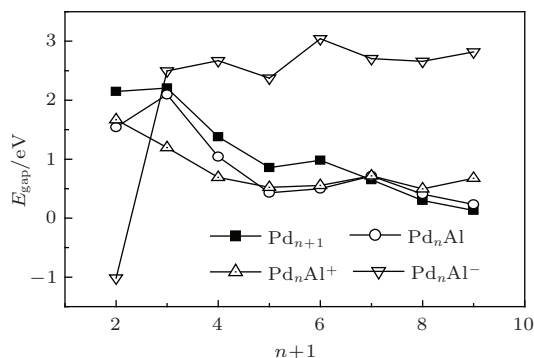


图6 基态 Pd_{n+1} , Pd_nAl , Pd_nAl^\pm 团簇的能隙 E_{gap}

3.4 团簇的极化率

极化率表征了体系对外场的响应, 其研究对认识体系的非线性光学行为有非常重要的意义. 同时这些物理量影响分子间的诱导力、色散力等长程相互作用, 以及碰撞过程的散射截面^[36]. 极化率张量的平均值 $\langle \alpha \rangle$, 极化率各向异性不变量 $\Delta \alpha$ 是由下式来计算:

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ})/3, \quad (1)$$

$$\Delta \alpha = [((\alpha_{XX} - \alpha_{YY})^2 + (\alpha_{YY} - \alpha_{ZZ})^2 + (\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX})^2 + 6(\alpha_{XY}^2 + \alpha_{XZ}^2 + \alpha_{YZ}^2))/2]^{1/2}. \quad (2)$$

表4 Pd_{n+1}, Pd_nAl 及 Pd_nAl[±] (n = 1—8) 团簇基态结构的极化率

团簇	极化率							$\langle\alpha\rangle/n$	$\Delta\alpha$
	α_{XX}	α_{XY}	α_{YY}	α_{XZ}	α_{YZ}	α_{ZZ}	$\langle\alpha\rangle$		
Pd ₂	65.272	0.000	65.272	0.000	0.000	117.318	82.621	41.310	52.046
Pd ₃	89.600	0.000	264.648	0.000	0.000	89.615	147.954	49.318	175.041
Pd ₄	199.117	0.715	200.846	-0.090	0.022	200.521	200.161	50.040	2.023
Pd ₅	143.765	0.000	143.765	0.000	0.000	190.644	159.391	31.878	46.879
Pd ₆	185.616	0.000	185.616	0.000	0.000	183.721	184.984	30.831	1.895
Pd ₇	235.239	-0.409	236.4781	-0.85	-0.192	176.938	216.218	30.888	58.954
Pd ₈	229.540	0.000	229.497	0.000	0.000	280.324	246.454	30.807	50.806
Pd ₉	229.642	0.056	336.841	0.000	0.000	291.322	285.935	31.771	93.188
PdAl	64.084	0.000	64.084	0.000	0.000	128.573	85.580	42.790	64.489
Pd ₂ Al	79.330	0.000	79.330	0.000	0.000	212.493	123.718	41.239	133.163
Pd ₃ Al	141.980	-0.100	128.291	0.000	0.000	128.455	132.909	33.227	13.609
Pd ₄ Al	148.097	0.000	181.608	0.000	0.000	160.356	163.354	32.671	29.368
Pd ₅ Al	194.603	0.003	189.382	0.000	0.000	189.341	191.109	31.851	5.242
Pd ₆ Al	196.383	0.000	328.487	0.000	0.000	199.541	241.470	34.496	130.554
Pd ₇ Al	228.463	15.965	234.089	0.000	0.000	345.442	269.331	33.666	117.568
Pd ₈ Al	364.171	0.015	278.978	0.005	-0.002	245.308	296.152	32.906	106.113
PdAl ⁺	35.533	0.000	35.533	0.000	0.000	70.607	47.224	23.612	35.074
Pd ₂ Al ⁺	50.863	0.000	81.535	0.000	0.000	82.081	71.493	23.831	30.949
Pd ₃ Al ⁺	95.996	0.000	95.999	0.000	0.001	93.615	95.203	23.801	2.382
Pd ₄ Al ⁺	112.562	0.000	150.890	0.000	0.000	132.463	131.972	26.394	33.201
Pd ₅ Al ⁺	131.886	0.010	155.170	0.000	0.000	155.082	147.379	24.563	23.240
Pd ₆ Al ⁺	246.624	1.501	166.445	0.005	-0.016	163.650	192.239	27.463	81.654
Pd ₇ Al ⁺	191.160	-14.580	199.566	0.000	0.000	263.671	218.132	27.266	73.189
Pd ₈ Al ⁺	218.707	4.476	213.826	0.000	0.000	308.700	247.078	27.453	92.854
PdAl ⁻	116.205	0.000	116.205	0.000	0.000	260.407	164.272	82.136	144.201
Pd ₂ Al ⁻	125.603	0.000	232.404	0.000	0.000	237.466	198.491	66.164	109.419
Pd ₃ Al ⁻	239.316	-0.084	211.969	0.000	0.000	212.058	221.114	55.278	27.303
Pd ₄ Al ⁻	307.792	0.000	365.549	0.000	0.000	240.332	304.558	60.911	108.549
Pd ₅ Al ⁻	305.551	-0.001	259.826	0.000	0.000	259.824	275.067	45.844	45.726
Pd ₆ Al ⁻	335.789	0.000	420.544	0.000	0.000	318.062	358.132	51.161	94.869
Pd ₇ Al ⁻	304.834	-48.533	354.736	0.000	0.000	445.405	368.325	46.041	149.338
Pd ₈ Al ⁻	381.771	10.962	369.644	0.000	0.000	655.179	468.865	52.096	280.313

表4列出了Pd_{n+1}, Pd_nAl 及 Pd_nAl[±](n = 1—8) 团簇基态结构的极化率张量的平均值 $\langle\alpha\rangle$, 每个原子的平均极化率 $\langle\alpha\rangle/n$ 和极化率的各向异性不变量 $\Delta\alpha$. 从表中可以看到极化率张量主要分布在XX, YY, ZZ方向; 极化率张量在XY, XZ, YZ方向分量较少, 很多团簇都为零. 除Pd₄和Pd₅Al⁻团簇外, Pd_{n+1}, Pd_nAl 及 Pd_nAl[±](n = 1—8) 团簇基态结构的极化率张量平均值 $\langle\alpha\rangle$ 随n的增大而增

大, 与Pt_nAl团簇的变化相同, 但与Cu_n及Cu_nAg在n≤6时呈奇偶振荡, 随后减小的规律不同^[37]. $\langle\alpha\rangle$ 随原子数n的增大而增大表明随着Pd原子数的增多, 团簇中的原子核和电子云分布易受外场的影响而发生变化, 富Pd团簇原子间的成键相互作用强, 非线性光学效应强, 容易被外加场极化. Pd_{n+1}, Pd_nAl团簇的每个原子的平均极化率随n的增大虽然出现振荡现象, 但整体上呈下降趋势,

表明团簇的电子结构随Pd原子数的增加趋于紧凑. 团簇的极化率各向异性不变量 $\Delta\alpha$ 随Pd原子数增多成奇偶振荡趋势. 在研究的范围内Pd₃, Pd₂Al, Pd₈Al⁺和Pd₈Al⁻团簇的极化率各向异性不变量为最大值, 说明相应团簇对外场的各向异性响应较强; Pd₆, Pd₅Al, Pd₃Al⁺和Pd₃Al⁻团簇的极化率各向异性不变量为最小值, 说明相应团簇对外场的各向异性响应最弱, 各方向的极化率大小变化不大.

4 结 论

运用利用密度泛函理论(DFT)框架下的广义梯度近似(GGA)方法研究了Pd_nAl[±]($n = 1-8$)团簇的几何结构, 稳定性等, 并与Pd_{n+1}及Pd_nAl($n = 1-8$)团簇进行了比较. 研究的结果表明: 除 $n = 6, 8$ 外, 中性Pd_nAl团簇和纯Pd_{n+1}团簇的基态结构保持了相同的构型, 除Pd₂Al⁺和Pd₆Al⁺外, Pd_nAl⁺团簇的基态结构与中性团簇的保持了相同的结构, 除Pd₂Al⁻外, Pd_nAl⁻团簇的基态结构与中性团簇的保持了相同的结构, 表明得失电荷对Pd_nAl团簇结构的影响较小. 结合能及能量二阶差分的分析表明Al原子的加入使团簇的稳定性增强了且没有改变Pd₄团簇的幻数特性, Pd₃Al及Pd₃Al[±]团簇具有较高的稳定性. 团簇极化率的研究表明富Pd团簇原子间的成键相互作用强, 非线性光学效应强, 容易被外加场极化.

参考文献

- [1] Efremenko I, Sheintuch M 1998 *Surf. Sci.* **414** 148
- [2] Karabacak M, Ozcelik S, Güvenc Z B 2002 *Surf. Sci.* **507** 636
- [3] Kruger S, Vent S, Nörtemann F, Staufer M 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 2082
- [4] Schebarchov D, Hendy S C 2006 *Phys. Rev. B* **73** 121402
- [5] Sampedro B, Crespo P, Hernando A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 237203
- [6] Shinohara T, Sato T, Taniyama T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 197201
- [7] Lee K 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2391
- [8] Moseler M, Häkkinen H, Barnett R N 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2545
- [9] Kumar V, Kawazoe Y 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144413
- [10] Barretau C, Guirado-López R, Spanjaard D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7781
- [11] Guo J J, Yang J X, Die D, Yu G F, Jiang G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3571 (in Chinese) [郭建军, 杨继先, 迭东, 于桂凤, 蒋刚 2005 物理学报 **54** 3571]
- [12] 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]
- [13] Zhao K, Zhang K, Wang J J, Yu J, Wu S X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 127101 (in Chinese) [赵昆, 张坤, 王家佳, 于金, 吴三斌 2013 物理学报 **62** 127101]
- [14] Wen J Q, Zhou H, Zhang C J, Wang J F 2013 *Chin. J. Comp. Phys.* **30** 596 (in Chinese) [温俊青, 周红, 张陈俊, 王俊锋 2013 计算物理 **30** 596]
- [15] Ge G X, Tang G H, Jing Q, Luo Y H 2009 *Acta. Phys. Chim. Sin.* **25** 1195 (in Chinese) [葛桂贤, 唐光辉, 井群, 罗有华 2009 物理化学学报 **25** 1195]
- [16] Jin R, Chen X H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6955 (in Chinese) [金蓉, 谌晓洪 2010 物理学报 **59** 6955]
- [17] Zhu J, Jin R 2008 *J. At. Mol. Phys.* **25** 1328 (in Chinese) [朱俊, 金蓉 2008 原子与分子物理学报 **25** 1328]
- [18] Koyasu K, Mitsui M, Nakajima A 2002 *Chem. Phys. Lett.* **358** 224
- [19] Guo J J, Yang J X, Die D 2005 *Physica B* **367** 158
- [20] Guo J J, Shi J, Yang J X 2007 *Physica B* **393** 363
- [21] Arratia P R, Hern A L 1999 *Chem. Phys. Lett.* **303** 641
- [22] Kilimis D A, Papageorgiou D G 2010 *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **939** 112
- [23] Efremenko I, Sheintuch M 2005 *Chem. Phys. Lett.* **401** 232
- [24] Tang C M, Chen S W, Zhu W H, Tao C J, Zhang A M, Gong J F, Zou H, Liu M Y, Zhu F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 117101
- [25] Lü J, Qin J P, Wu H S 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 053101 (in Chinese) [吕瑾, 秦键萍, 武海顺 2014 物理学报 **63** 053101]
- [26] Wen J Q, Jiang Z Y, Li J Q, Cao L K, Chu S Y 2010 *Int. J. Quan. Chem.* **110** 1368
- [27] Wen J Q, Jiang Z Y, Hou Y Q, Li J Q, Chu S Y 2010 *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **949** 91
- [28] Zhao G F, Zhang J, Jing Q 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 234312
- [29] Xiang J, Wei S H, Yan X H, You J Q, Mao Y L 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4251
- [30] Guo L 2009 *Comp. Mater. Sci.* **45** 951
- [31] Gu J B, Yang X D, Wang H Q, Li H F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 043102 (in Chinese) [顾建兵, 杨向东, 王怀谦, 李慧芳 2012 中国物理 **21** 043102]
- [32] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [33] Adamo C, Barone V 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 664
- [34] Hay P J, Wadt W R 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 270
- [35] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B 2003 *GAUSSIAN 03 (Revision A. 1)* (Gaussian Inc., Pittsburgh PA)
- [36] Zhang X R, Gao C H, Wu L Q, Tang H S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5249 (in Chinese) [张秀荣, 高从花, 吴礼清, 唐会帅 2010 物理学报 **59** 5249]
- [37] Qian S, Guo X L, Wang J J, Yu X Q, Wu S X, Yu J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 057803 (in Chinese) [钱帅, 郭新立, 王家佳, 余新泉, 吴三斌, 于金 2013 物理学报 **62** 057803]

A density functional theory study of small bimetallic Pd_nAl^\pm ($n = 1-8$) clusters*

Wen Jun-Qing^{1)2)†} Zhang Jian-Min¹⁾ Zhou Hong²⁾ Yao Pan²⁾ Wang Jun-Fei³⁾

1) (College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

2) (College of Science, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

3) (Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

(Received 6 December 2013; revised manuscript received 26 February 2014)

Abstract

Geometries, stabilities, and polarizations of Pd_nAl^\pm ($n = 1-8$) have been calculated using the density functional theory at BPW91/LANL2DZ level. The growth pattern for different sized Pd_nAl ($n = 1-8$) clusters is of Al-substituted Pd_{n+1} clusters, which shows the similar configuration of most stable Pd_{n+1} clusters except that of Pd_6Al and Pd_8Al . Geometries of ground state Pd_nAl^\pm ($n = 1-8$) clusters keep the same structures of Pd_nAl clusters except that of Pd_2Al^\pm and Pd_6Al^+ . Al atoms in the ground state Pd_nAl and Pd_nAl^\pm isomers tend to occupy the most highly coordinated position. Analysis of stabilities shows that Pd_4 , Pd_3Al and Pd_3Al^\pm are more stable than other clusters. Study of polarizations shows that Pd-rich clusters have a strong nonlinear optical effect and are easy to be polarized by external electromagnetic field.

Keywords: density-functional theory, Pd_nAl^\pm ($n = 1-8$) clusters, geometric structure, polarizations

PACS: 31.15.es, 36.40.Cg, 36.40.Qv

DOI: 10.7498/aps.63.113101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11247229, 61240028), the Science Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department, China (Grant No. 2013JK0629), and the Research Training Program for College Students in Xi'an Shiyou University, China (Grant No. Z12187).

† Corresponding author. E-mail: [wenjq2013@163.com](mailto:wenj2013@163.com)