

Pd_nPb_m ($n + m \leq 5$) 混合团簇的结构与光谱性质^{*}

方 芳 蒋 刚[†] 王红艳

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2005 年 5 月 17 日收到, 2005 年 11 月 28 日收到修改稿)

在相对论有效原子实势(RECP)近似下,用密度泛函中的 B3LYP/LANL2DZ 方法,对纯 Pb_n ($n = 2-5$) 团簇、 Pd_nPb_m ($n + m \leq 5$) 混合团簇的各种可能几何构型进行全优化计算,得到它们的基态结构和光谱性质;从结构和振动光谱两个方面分析了其形成规律,最后计算了团簇的能级分布和最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)之间的能级间隙(HLG),分析了团簇的化学活性.

关键词: 团簇, 有效原子实势, 密度泛函

PACC: 3640, 3640B, 3640C, 3130J

1. 引言

近年来,随着单一成分团簇研究的逐步深入,混合团簇研究逐渐成为团簇物理的前沿课题,其在催化科学、表面科学、纳米科学与技术等领域具有广泛的应用.具有渗氢性并使其纯化特征的钯合金近年来备受关注,由于钯具有良好的透氢性能和氢同位素效应,广泛应用于催化反应和氢同位素分离与纯化,但纯钯合金在实际应用中需要抑制室温下 $\alpha \rightarrow \beta$ 相的相变和提高其透氢速率等.研究表明^[1],在钯中加入一些合金元素(如 Ag, Y, Pb 等)不仅可以抑制相变,而且能大大提高透氢速率,因此多年来一直致力于研究与开发钯的二元和多元合金^[2-4].目前对钯钯合金的氢化反应热力学与动力学等做了很多工作^[5,6],然而对钯混合团簇的结构研究相对较少,特别是 Pd-Pb 混合团簇的研究还未见报道.铅作为惯性约束聚变 X 射线能量转换材料之一,研究其团簇结构和性质也有着重要意义.本文对纯 Pb_n ($n = 2-5$) 团簇、Pd-Pb 混合团簇的结构与性质进行研究,对研究和探讨新的钯合金作为催化剂和吸附剂材料、对了解 Pd-Pb 混合二元团簇的成键特性及形成规律都有一定的意义.

研究钯团簇结构,理论上主要有用密度泛函方法(density functional theory)对纯 Pd_n ($n = 1-6$) 团簇

进行的几何结构全优化计算^[7]、用 EH 方法(extended Hückel method)对 Pd_n ($n = 2-13$) 团簇的结构和能量研究^[8]以及利用嵌入原子模型势(embedded-atom model potential)来研究 Pd_n ($n = 2-20$) 团簇的结构和能量,从而总结出 Pd_n 团簇结构随原子数 n 变化的一些规律^[9],文献^[10]开展了钯钯混合小团簇的结构研究;对于 Pb_n 这样的重金属团簇,理论上用 CASSCF 方法研究了 Pb_5 的几何结构和能量^[11],实验中观察到 Pb_7 结构中具有五重对称轴, Pb_n ($n \leq 32$) 呈典型的金属团簇密堆积结构^[12,13].

本文在相对论有效原子实势(RECP)近似下,用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法,计算纯 Pb_n ($n = 2-5$), Pd_nPb_m ($n + m \leq 5$) 混合团簇的结构和能量,对各种几何结构的钯铅混合团簇进行了键长、键角和能量的全面优化,得出了它们稳定存在的结构,计算了原子平均结合能;从结构和振动光谱两个方面分析了其形成规律,最后计算了团簇的能级分布和最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)之间的能级间隙(HLG),分析了团簇的化学活性.

2. 计算方法

密度泛函理论(DFT)是研究多粒子系统基态的重要方法,认为固体的基态性质是由其电子密度唯一确定的,它是通过构造电子密度的泛函模拟电子

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10176021, 10276028)资助的课题.

[†] E-mail: gjiang@scu.edu.cn

相关效应的一种近似方法. 它将电子能量分为动能, 核与电子的吸引势和库仑排斥势, 电子与电子的排斥势以及与交换相关能和电子与电子相互作用几项分别处理. 除了核与核的排斥势外, 将其他几项表示为电子密度的函数. 本文所用的 B3LYP 方法是包含梯度修正的 Becke 交换泛函和包含梯度修正的 Lee, Yang 和 Parr 相关泛函结合在一起, 局域相关泛函使用 Vosko, Wilk 和 Nusair(VWN)局域自旋密度处理, 得到三参数的泛函

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + c_0(E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + c_X \Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + c_c(E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}).$$

通过调节参数 c_0 , c_X 和 c_c 的值, 可以对交换能和相关能进行优化修正, 较好地反映了 d-d 轨道间的电子相关效应. 在计算中采用了相对论有效原子实势(RECP)模型, 而在 RECP 推导过程中考虑了轨道扩展和收缩的相对论效应以及自旋-轨道耦合效应^[14].

本文用 Gaussian98 程序^[15]进行计算机模拟计

算. 对 Pb_n ($n = 2, 3, 4, 5$), Pd_nPb ($n = 1, 2, 3, 4$), PdPb_n ($n = 2, 3, 4$), Pd_2Pb_n ($n = 2, 3$) 和 Pd_3Pb_2 团簇的各种不同的几何构型进行全优化计算, 并在同一水平上计算了所得结构的振动频率. 若所得全优化结构的频率全部为正, 则该结构是势能面上的一个极值点, 为稳定结构, 否则为不稳定结构或过渡态. 计算中将 Pd 原子的内层 28 个电子和 Pb 原子的内层 78 个电子以 RECP 取代, 剩余的 Pd 原子的 18 个电子和 Pb 原子的 4 个电子作为价电子按 LANL2DZ 基组参与计算.

3. 结果与分析

3.1. Pd-Pb 混合团簇的基态结构

根据能量最低的原理得到团簇的基态结构, 图 1 是团簇的基态结构示意图; 表 1 列出团簇基态构型的结构参数、偶极矩以及基态能量.

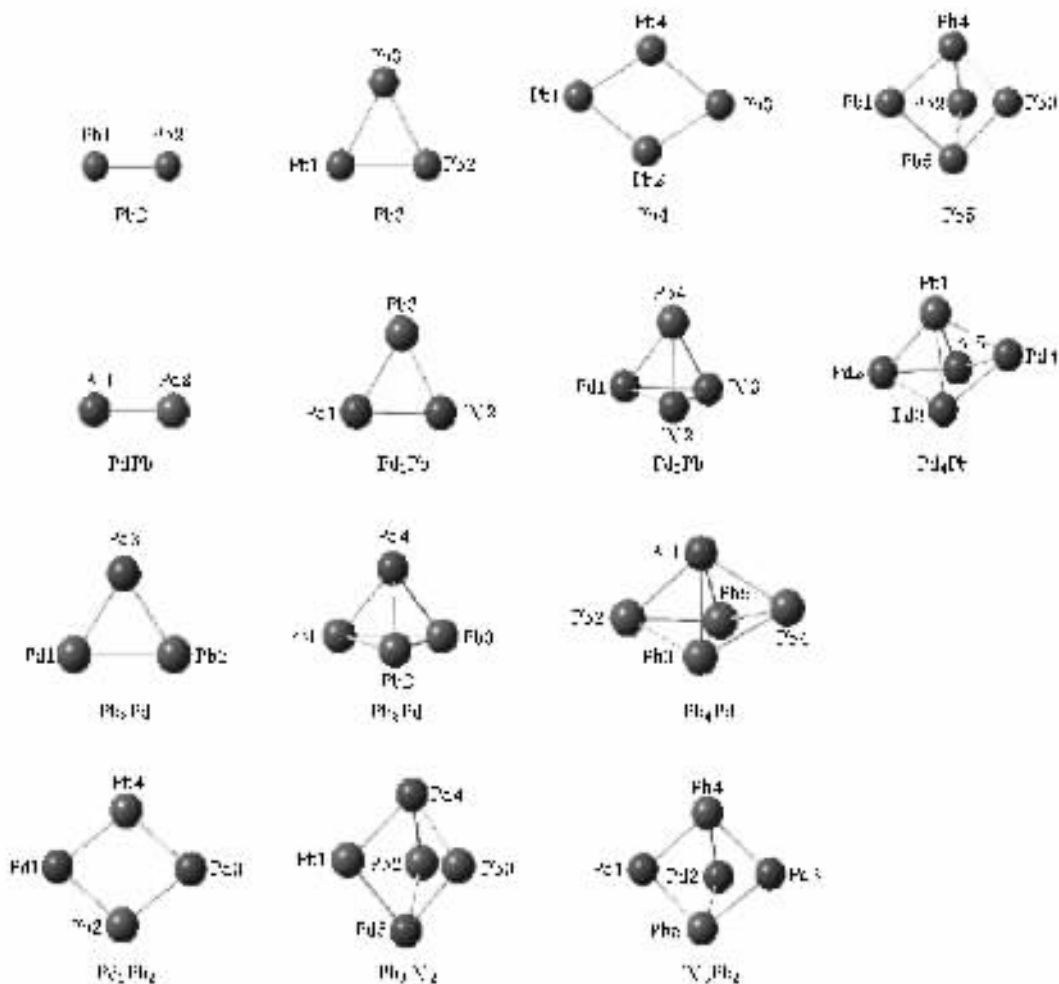


图 1 Pd-Pb 混合团簇基态结构示意图

表 1 Pd-Pb 混合团簇基态的结构参数

团簇	电子态	键长 <i>R</i> /nm	偶极矩(Debye)	− <i>E</i> /a. u.
Pb ₂	³ (<i>D</i> _{∞<i>h</i>})	<i>R</i> ₁₂ = 0.2783	0.0000	6.9168776
Pb ₃	³ A ₁ (<i>D</i> _{3<i>h</i>})	<i>R</i> ₁₂ = <i>R</i> ₂₃ = <i>R</i> ₁₃ = 0.3036	0.0000	10.4348666
Pb ₄	³ B _{3u} (<i>D</i> _{2<i>h</i>})	<i>R</i> ₁₂ = <i>R</i> ₂₃ = <i>R</i> ₂₃ = <i>R</i> ₁₄ = 0.2964	0.0000	13.9330051
Pb ₅	¹ A ₁ (<i>D</i> _{3<i>h</i>})	<i>R</i> ₁₂ = <i>R</i> ₂₃ = <i>R</i> ₁₃ = 0.4035 <i>R</i> ₁₄ = <i>R</i> ₁₅ = <i>R</i> ₃₄ = <i>R</i> ₃₅ = <i>R</i> ₂₄ = <i>R</i> ₂₅ = 0.2995	0.0000	17.4732816
PdPb	¹ Σ(<i>C</i> _{∞<i>v</i>})	<i>R</i> ₁₂ = 0.2454	0.6546	130.2134036
Pd ₂ Pb	¹ A ₁ (<i>C</i> _{2<i>v</i>})	<i>R</i> ₁₃ = <i>R</i> ₂₃ = 0.2592 , <i>R</i> ₁₂ = 0.2600	0.6344	257.00544
Pd ₃ Pb	¹ A ₁ (<i>C</i> _{3<i>v</i>})	<i>R</i> ₁₂ = <i>R</i> ₂₃ = <i>R</i> ₁₃ = 0.2698 , <i>R</i> ₁₄ = <i>R</i> ₂₄ = <i>R</i> ₃₄ = 0.2674	0.5685	383.7943547
Pd ₄ Pb	¹ A ₁ (<i>C</i> _{2<i>v</i>})	<i>R</i> ₁₂ = <i>R</i> ₁₄ = 0.2698 , <i>R</i> ₁₃ = <i>R</i> ₁₅ = 0.2802 <i>R</i> ₂₃ = <i>R</i> ₃₄ = <i>R</i> ₄₅ = <i>R</i> ₂₅ = 0.2692	0.6154	510.5667593
Pb ₂ Pd	³ B ₁ (<i>C</i> _{2<i>v</i>})	<i>R</i> ₁₃ = <i>R</i> ₂₃ = 0.2634 , <i>R</i> ₁₂ = 0.2980	0.1955	133.7329405
Pb ₃ Pd	³ A ₁ (<i>C</i> _{3<i>v</i>})	<i>R</i> ₁₂ = <i>R</i> ₁₃ = <i>R</i> ₂₃ = 0.3145 , <i>R</i> ₁₄ = <i>R</i> ₂₄ = <i>R</i> ₃₄ = 0.2772	0.1640	137.2484833
Pb ₄ Pd	¹ A ₁ (<i>C</i> _{2<i>v</i>})	<i>R</i> ₁₂ = <i>R</i> ₁₄ = 0.2925 , <i>R</i> ₁₃ = <i>R</i> ₁₅ = 0.2953 <i>R</i> ₂₃ = <i>R</i> ₃₄ = <i>R</i> ₄₅ = <i>R</i> ₂₅ = 0.3000	0.2043	140.7676404
Pd ₂ Pb ₂	¹ A _g (<i>D</i> _{2<i>h</i>})	<i>R</i> ₁₂ = <i>R</i> ₂₃ = <i>R</i> ₁₄ = <i>R</i> ₃₄ = 0.264	0.0000	260.5379643
Pb ₃ Pd ₂	³ A ₁ (<i>D</i> _{3<i>h</i>})	<i>R</i> ₁₂ = <i>R</i> ₂₃ = <i>R</i> ₁₃ = 0.3376 <i>R</i> ₁₄ = <i>R</i> ₁₅ = <i>R</i> ₃₄ = <i>R</i> ₃₅ = <i>R</i> ₂₄ = <i>R</i> ₂₅ = 0.2750	0.0000	264.0622068
Pd ₃ Pb ₂	¹ A ₁ (<i>C</i> _{2<i>v</i>})	<i>R</i> ₁₂ = <i>R</i> ₂₃ = 0.2781 , <i>R</i> ₁₃ = 0.4183 , <i>R</i> ₁₄ = <i>R</i> ₁₅ = <i>R</i> ₃₄ = <i>R</i> ₃₅ = 0.2715 , <i>R</i> ₂₄ = <i>R</i> ₂₅ = 0.2727	0.2820	387.3362668

分析各团簇的结合能可得到团簇间的相对稳定性 ,我们在所得到的团簇基态结构上计算了原子平均结合能(*E*_B) ,定义为

$$E_B = (N \times E_{\text{atom}} - E_{\text{cluster}}) / N^{[16]}.$$

3.1.1. Pb_{*n*}(*n* = 2 3 4 5)

Pb₂ 基态为三重态 ,平衡核间距 0.2783nm ,对应的原子平均结合能为 0.8304eV .

Pb₃ 有三种稳定结构 :具有 *D*_{∞*h*} 对称性的线形结构和具有 *D*_{3*h*} ,*C*_{2*v*} 对称性的三角形构型 . 其中具有 *D*_{3*h*} 对称性的等边三角形能量最低 ,为 Pb₃ 团簇基态稳定构型 ,电子态³A₁′ ,每个原子平均结合能为 1.3706eV .

Pb₄ 有四种稳定结构 :具有 *D*_{4*h*} 对称性的正方形结构 ,具有 *D*_{2*h*} 对称性的菱形结构 ,具有 *C*₃ 对称性的四边形结构和具有 *C*_{3*v*} 对称性的四面体结构 . 其中 ,具有 *D*_{2*h*} 对称性的菱形结构的能量最低 ,为 Pb₄ 团簇基态构型 ,电子态为³B_{3u} ,原子平均结合能为 1.5056eV . 基态能量比亚稳态能量(*C*₃ , ³A″)低 0.1868eV ,因而 Pb₄ 的基态³B_{3u} 与亚稳态³A″ 态易发生转换 .

Pb₅ 有四种稳定结构 :具有 *C*_{2*v*} 对称性的五边形平面结构 ,具有 *C*_{2*v*} 对称性和 *D*_{3*h*} 对称性的双锥型构型 ,具有 *C*_{4*v*} 对称性的五面体构型 . 其中 ,*D*_{3*h*} 对称性的双锥型构型能量最低 ,为 Pb₅ 的基态构型 ,电子

态¹A₁′ ,这与 Dai 和 Balasubramanian 用 CASSCF 方法得到的结果一致^[11] . 对应的原子平均结合能为 1.8160eV .

纯 Pb_{*n*} 团簇的平均结合能随着 *n* 的增大而增大 ,团簇的稳定性增强 .

3.1.2. Pd_{*n*}Pb(*n* = 1 2 3 4)

PdPb 团簇的基态为¹Σ ,平衡间距 0.2454nm ,Pd 原子的基态为单重态 ,而 Pb 原子的基态为三重态 ,说明 PdPb 团簇离解时 ,Pd 原子和 Pb 原子至少有一个处于激发态 ,能量扫描结果表明 ,基态 PdPb 离解时 Pd 原子处于基态(单重态) ,Pb 原子处于激发态(单重态) ,对应的原子平均结合能为 1.5534eV .

Pd₂Pb 团簇有两种稳定构型 :具有 *D*_{∞*h*} 对称性的线形结构 ,具有 *C*_{2*v*} 对称性的三角形结构 . 其中 ,具有 *C*_{2*v*} 对称性的三角形构型能量最低 ,为基态构型 ,对应的电子态¹A₁ . 在 *C*_{2*v*} 构型的基础上 ,将键长拉至无穷远得到的结果表明基态 Pd₂Pb 离解为两个单重态的 Pd 原子和一个单重态的 Pb 原子 ,原子的平均结合能为 1.8091eV .

Pd₃Pb 团簇有五种稳定结构 :具有 *C*_{∞*v*} 对称性的线性结构 ,具有 *C*_{2*v*} 对称性和具有 *C*₃ 对称性的四面体构型 ,具有 *C*_{3*v*} 和 *C*₃ 对称性的四面体构型 . 其中 ,具有 *C*_{3*v*} 对称性的四面体构型的能量最低 ,为 Pd₃Pb 团簇的基态构型 ,电子态为¹A₁ . Pb 原子同时与三个 Pd 原子成键 ,可以看作是在 Pd₃ 的稳态构型

的基础上增加了一个 Pb 原子形成四面体构型,而 Pd_3 的基态构型为 C_{2v} 对称性的三重态构型,亚稳态构型为 D_{3h} 的单重态构型,同时考虑到 PdPb 和 Pd_2Pb 团簇的离解情况,可认为基态 Pd_3Pb 应离解为三个单重态的 Pd 原子和一个单重态的 Pb 原子,每个原子的平均结合能为 1.9157eV.

Pd_4Pb 团簇具有两种稳定结构:具有 C_{2v} 对称性的四面体结构,以 Pb 原子为中心具有 D_{2d} 对称性的四面体构型.其中,具有 C_{2v} 对称性的四面体结构能量最低,电子态为 1A_1 , Pb 原子同时与四个 Pd 原子相连形成四个化学键,可认为是在 Pd_4 团簇分子的稳定构型上增加一个 Pb 原子发生变形而构成,同时考虑到 Pd_nPb ($n = 1, 2, 3$) 团簇的离解情况,可认为基态 Pd_4Pb 应离解为四个单重态的 Pd 原子和一个单重态的 Pb 原子,原子平均结合能为 1.8898eV.

Pd_nPb ($n = 1, 2, 3, 4$) 的最稳定构型均为单重态,说明其离解时至少有一个 Pd 原子或 Pb 原子处于激发态,分析结果表明 Pb 原子应处于激发态(单重态),团簇 Pd_3Pb 的结合能最大,稳定性最强.

3.1.3. Pb_nPd ($n = 2, 3, 4$)

Pb_2Pd 团簇有两种稳定结构,具有 $C_{\infty v}$ 对称性的线性结构,具有 C_{2v} 对称性的三角形结构.其中,具有 C_{2v} 对称性的三角形构型能量最低,为基态构型,对应的电子态 3B_1 ,原子的平均结合能为 1.5450eV.

Pb_3Pd 团簇有四种稳定的结构,具有 C_{2v} 对称性和具有 C_s 对称性的四边形构型,具有 C_{3v} 和 C_s 对称性的四面体构型.其中,具有 C_{3v} 对称性的四面体构型的能量最低,为 PdPb_3 团簇的基态构型,电子态为 3A_1 ,可以看作是在 Pb_3 的基态构型(D_{3h} , $^3A_1'$)的基础上增加了一个 Pd 原子形成四面体构型,对应的原子平均结合能为 1.7549eV. PdPb_3 基态能量比亚稳态(C_s , $^1A'$)能量低 0.1228eV,因而 PdPb_3 基态 3A_1 易转换为 $^1A'$ 态.

Pb_4Pd 团簇具有四种稳定的结构,具有 C_s 对称性的五边形平面结构,具有 C_s 和 C_{2v} 对称性的六面体结构,以 Pd 原子为中心具有 T_d 对称性的正四面体结构.其中能量最低的构型是具有 C_{2v} 对称性的六面体结构,是 PdPb_4 团簇的基态构型,电子态为 1A_1 , Pd 原子同时与四个 Pb 原子相连形成形成四个化学键,可认为是在 Pb_4 菱形稳定结构的基础上,增

加一个 Pd 原子发生变形后形成的六面体构型,每个原子平均结合能为 1.9004eV.

混合团簇 Pb_nPd ($n = 2, 3, 4$) 的平均结合能随着 n 的增大而增大,与对应的纯 Pb_n ($n = 2, 3, 4$) 的平均结合能相比明显增大,原子间的相互作用力增加,稳定性提高.

3.1.4. Pd_2Pb_n ($n = 2, 3$), Pd_3Pb_2

Pd_2Pb_2 团簇有四种稳定结构:具有 PdPbPdPb 四元环的菱形平面结构(具有 D_{2h} 对称性),具有 C_s 对称性的四边形构型,具有 C_s 对称性的“Y”形结构,具有 C_{2v} 对称性的四面体构型.其中,具有 D_{2h} 对称性的菱形结构的能量最低,为 Pd_2Pb_2 团簇的基态构型,电子态为 1A_g ,每个原子的平均结合能为 1.8272eV. Pd_2Pb_2 基态能量仅比亚稳态(C_{2v} , 3B_1)能量低 0.0711eV,构型易发生转换.

Pb_3Pd_2 团簇具有三种稳定结构:具有 C_s 对称性的五边形平面结构,以 Pd 原子为顶点具有 D_{3h} 对称性和 C_{2v} 对称性的双锥型构型.其中, D_{3h} 构型的能量最低,为基态构型,可以看作是在 Pb_5 的三角双锥基态构型(D_{3h})的基础上,两个 Pb 原子被 Pd 原子取代后形成,其电子态为 $^3A_1'$,原子平均结合能为 1.9860eV.

Pd_3Pb_2 团簇具有三种稳定结构:具有 C_{2v} 对称性的类“W”性平面结构,以 Pd 原子为顶点具有 D_{3h} 对称性和具有 C_{2v} 对称性的双锥型构型.其中, C_{2v} 构型的能量最低,为基态构型,可以看作是在 Pd_5 的三角双锥稳定构型^[13]的基础上,两个 Pd 原子被 Pb 原子取代后形成. Pd_3Pb_2 团簇的基态为 1A_1 ,每个原子平均结合能为 1.9598eV.

3.2. Pd-Pb 混合团簇的振动光谱

为了进一步分析 Pd-Pb 混合团簇的形成规律,在优化的基础上计算了谐振频率,通过 Gaussian view 比较各团簇峰值所对应频率的振动方式,图 2 到图 7 是 Pd-Pb 小团簇的振动光谱图,横坐标为频率,纵坐标表示红外光谱强度.

比较团簇 Pd_3Pb 与 Pd_3 (D_{3h} , $^1A_1'$), Pd_4 各峰值(图 2)对应的振动方式可发现: Pd_3Pb 特征峰 (145.8084cm^{-1}) 主要是由 Pd_3 基团的弯曲振动引起,它与团簇 Pd_3 (D_{3h} , $^1A_1'$) 的特征峰 (147.045cm^{-1}) 的振动方式一致,仅特征峰位置蓝移了 1.2366cm^{-1} ,进一步说明了 Pd_3Pb 团簇是在 Pd_3 (D_{3h} , $^1A_1'$) 基础上增加

了一个 Pb 原子形成四面体构型. 同样, 将 Pd_4Pb 团簇与纯 Pd_4 、 Pd_5 团簇(图 3)、 Pb_3Pd 团簇与纯 Pb_3 、 Pb_4 团簇(图 4)以及 Pb_4Pd 团簇与纯 Pb_4 、 Pb_5 团簇(图 5)各峰值对应的振动方式比较发现: 团簇 Pd_4Pb 的特征峰(118.8014cm^{-1})是团簇 Pd_4 的特征峰(157.016cm^{-1})蓝移了 38.2146cm^{-1} , 振动方式均为弯曲振动; Pb_3Pd 的特征峰(92.3397cm^{-1})是团簇 Pb_3

的特征峰(73.3687cm^{-1})红移了 18.971cm^{-1} , 振动方式均为伸缩振动; Pb_4Pd 的特征峰(124.9653cm^{-1})是团簇 Pb_4 的特征峰(96.0815cm^{-1})红移了 28.8838cm^{-1} , 振动方式均为伸缩振动. 故在纯钯(或铅)团簇中掺杂一个铅(或钯)原子时, 均可看作是在纯钯(或铅)团簇上增加一个铅(或钯)原子而形成.

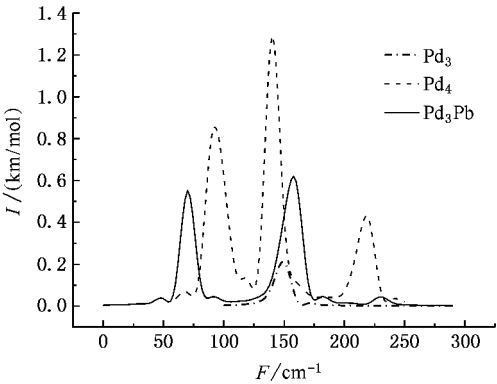


图 2 Pd-Pb 小团簇的振动光谱(一)

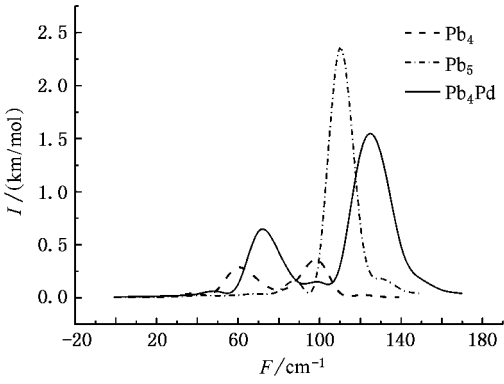


图 5 Pd-Pb 小团簇的振动光谱(四)

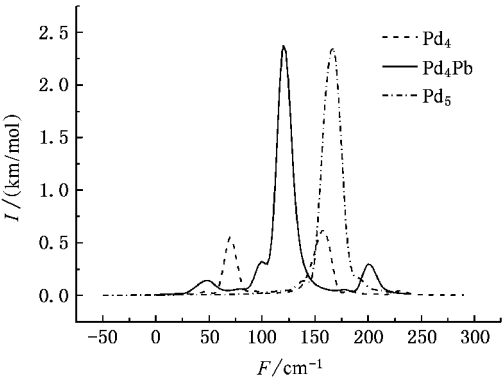


图 3 Pd-Pb 小团簇的振动光谱(二)

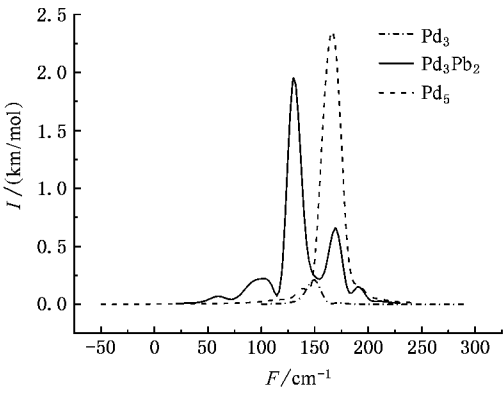


图 6 Pd-Pb 小团簇的振动光谱(五)

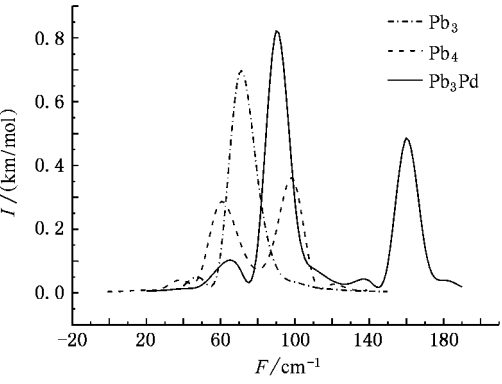


图 4 Pd-Pb 小团簇的振动光谱(三)

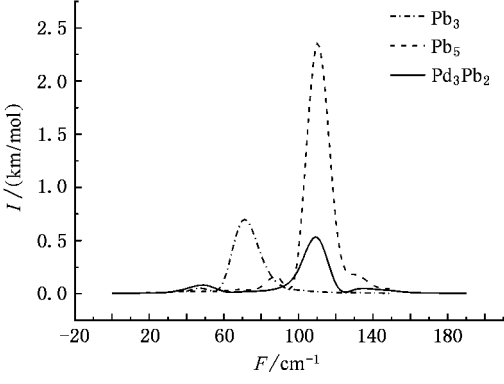


图 7 Pd-Pb 小团簇的振动光谱(六)

团簇 Pd_3Pb_2 最大峰值所对应频率 132.4812cm^{-1} (图 6) 的振动方式与 Pd_5 团簇的峰值对应频率 171.128cm^{-1} 一样, 均为伸缩振动, 可看作 Pd_5 团簇的两个顶点被 Pb 原子取代而形成; Pb_3Pd_2 , Pb_3 和 Pb_5 团簇最大峰值分别为 107.168cm^{-1} , 73.3687cm^{-1} , 111.65cm^{-1} (图 7), 比较其振动方式, 可发现团簇 Pb_3Pd_2 中两个 Pd 原子的振动方式与团簇 Pb_5 中的两个顶点 Pb 原子的振动方式一样, 基团 Pb_3 与团簇 Pb_5 中另外三个 Pb 原子的振动方式一样, 均为弯曲振动, 可看作是 Pb_5 团簇的两个顶点被

Pd 原子取代而形成 Pb_3Pd_2 团簇. 故可认为在纯钋 (或铅) 团簇中掺杂两个铅 (或钋) 原子时, 纯钋 (或铅) 团簇中的两个钋 (或铅) 原子被钋 (或钋) 原子取代.

3.3. Pd-Pb 混合团簇的能级分布

为了研究团簇的化学活性, 用 B3LYP 方法研究 Pd-Pb 混合团簇的基态能级. 图 4—图 7 是能级的计算结果, 图中实线为占据轨道, 虚线为空轨道; 同时计算了团簇最高占据轨道 (HOMO) 与最低空轨道 (LUMO) 之间的能隙 (HLG), 并与文献 [10, 17] 的数据进行比较, 结果列于表 2.

表 2 Pd-Pb 混合团簇基态的 HOMO, LUMO 和 HLG

团簇	HOMO/a. u.	LUMO/a. u.	HLG/eV	团簇	HOMO/a. u.	LUMO/a. u.	HLG/eV
$\text{Pd}_2^{[10]}$	-0.19342	-0.08372	2.98512	Pd_2Pb	-0.18344	-0.10802	2.05230
$\text{Pd}_3^{[10]}$	-0.20819	-0.08778	3.27656	Pd_3Pb	-0.18103	-0.10509	2.06645
$\text{Pd}_4^{[10]}$	-0.19668	-0.08216	2.96716	Pd_4Pb	-0.18414	-0.12030	1.73719
$\text{Pd}_5^{[17]}$	-0.19584	-0.10082	2.58564	Pb_2Pd	-0.17090	-0.08417	2.36006
Pb_2	-0.17558	-0.08835	2.37367	Pb_3Pd	-0.17926	-0.08586	2.54156
Pb_3	-0.18945	-0.08222	2.91790	Pb_4Pd	-0.18083	-0.10937	1.94454
Pb_4	-0.15514	-0.09908	1.52548	Pd_2Pb_2	-0.16886	-0.10959	1.61283
Pb_5	-0.19627	-0.10545	2.47136	Pb_3Pd_2	-0.16177	-0.08931	1.97175
PdPb	-0.16797	-0.10154	1.80767	Pd_3Pb_2	-0.17341	-0.11721	1.52929

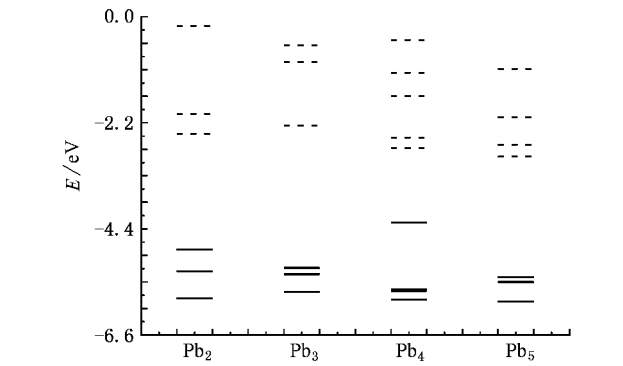


图 8 Pd-Pb 小团簇的能级分布 (一)

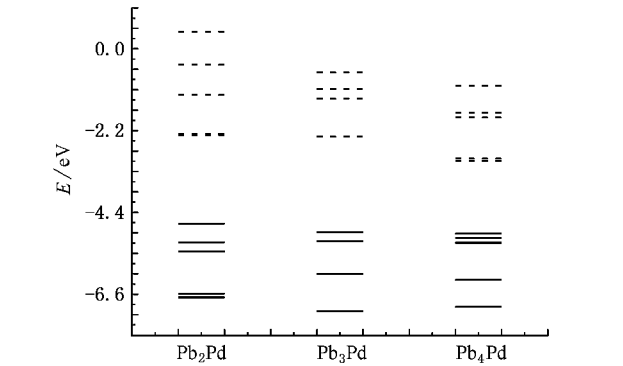


图 10 Pd-Pb 小团簇的能级分布 (三)

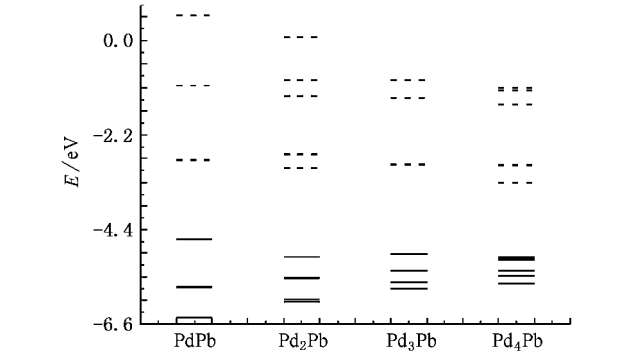


图 9 Pd-Pb 小团簇的能级分布 (二)

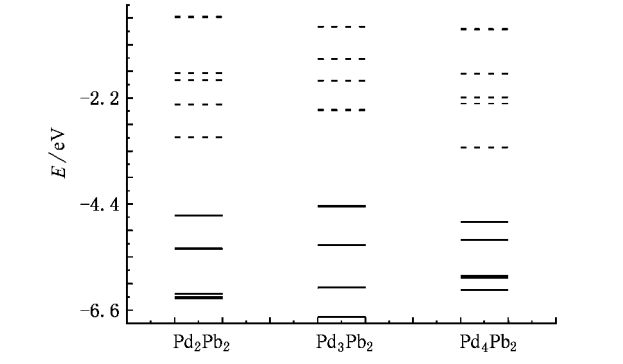


图 11 Pd-Pb 小团簇的能级分布 (四)

最高占据轨道的能级反映了团簇分子失电子能力的强弱 ,按 Koopmanns 定理 ,HOMO 能级的负值代表该物质的第一电离能 ,HOMO 能级越高 ,电离能越低 ,该团簇越易失去电子 ,而 LUMO 能级在数值上与分子的电子亲合势相当 ,LUMO 能级越低 ,该团簇越易得到电子 .表 2 中 ,团簇的 HOMO 能级和 LUMO 能级均为负值 ,说明团簇不易失去电子 ,易得到电子 ;能隙 (HLG)的大小反映电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力 ,在一定程度上代表分子参与化学反应的能力 .结果表明 ,纯钯团簇 Pd_n(n = 2 3 4 5)中的 Pd 原子被 Pb 原子交换掺杂后 ,形成的混合团簇 Pd_nPb(n = 2 3 4) ,Pb_nPd₂(n = 2 3)的能隙下降都比较大 ,说明钯铅混合团簇分子比纯钯团簇分子的反应能力要强 ,与文献 [10]比较 ,能隙的大小顺序为 : HLG_{钯钷} < HLG_{钯铅} < HLG_钯 ,说明在钯合金中加入钷比加铅更好 ,这与实际情况相符 .纯铅团簇 Pb_n(n =

2 3 4 5)中的 Pb 原子被 Pd 原子交换掺杂后 ,混合团簇 Pb_nPd(n = 2 3 4) ,Pb_nPd₂(n = 2 3)能隙变化不明显且无规律 .

4. 结 论

在相对论有效原子实势(RECP)近似下 ,用 B3LYP/LANL2DZ 方法对 Pd-Pb 混合团簇的优化表明 ,Pd_nPb(n = 1 2 3 4)离解时 Pb 原子处于激发态 ,在纯钷(或铅)团簇中掺杂一个钷(或钯)原子时 ,是在纯钷(或铅)团簇上增加一个钷(或钯)原子而形成 ,而掺杂两个钷(或钯)原子时 ,则是取代而形成 ; Pd-Pb 团簇的 HOMO 能级和 LUMO 能级均为负值 ,易得到电子 ,Pd-Pb 混合团簇的能隙比纯钯团簇 Pd_n的能隙明显减小 ,化学活性增强 .在纯钯合金中加入铅元素有利于增加合金的化学活性 .

[1] Hunter J 1956 *B. US Patent* **27** 73561

[2] Shu J , Grandjean R P A *et al* 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] Gabriele Valerio , Hervé Toulhoat. 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 10827

[8] Irena Efremenko , Moshe Sheintuch. 1998 *Surf. Sci.* **414** 148

[9] Karabacak M , Özcelik S , Güvenc Z B 2002 *Surf. Sci.* **507 – 510** 636

[10] Guo J J , Yang J X , Die D , Jiang G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3571
(in Chinese) [郭建军、杨继先、迭 东、蒋 刚 2005 *物理学报* **54** 3571]

[11] Dai D G , Balasubramanian K. 1997 *Chem. Phys. Lett.* **271** 118

[12] Alexandre A. Shvartsburg. , Martin F. Jarrold. 2000 *Chem. Phys. Lett.* **317** 615

[13] Bernstein E R 1990 *Atomic and Molecular clusters* (Amsterdam : Elsevier) Vol.68

[14] Hay P J , Wadt W R 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 299

[15] Frish M J , Trucks G W *et al* 1998 *Gaussian 98*(RewA. 9)
Gaussian. Inc. ,Pitts Burgh PA

[16] Zhang W Q , Ge Q F , Wang L C 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 5793

[17] Ni Yu 2005 *Ph. D. Dissertation Chengdu* :Sichuan University 90
(in Chinese) [倪 羽 2005 博士学位论文 (成都 :四川大学) 90]

Structures and properties of small bimetallic Pd_nPb_m ($n + m \leq 5$) clusters^{*}

Fang Fang Jiang Gang[†] Wang Hong-Yan

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

(Received 17 May 2005 ; revised manuscript received 28 November 2005)

Abstract

The possible geometrical and electronic structures of small bimetallic Pd-Pb clusters including Pb_n ($n = 2, 3, 4, 5$) and Pd_nPb_m ($n + m \leq 5$) have been optimized by density functional theory (B3LYP/LANL2DZ) method with relativistic effective core potential (RECP) using Gaussian 98 code. The shaping regularities of small bimetallic Pd-Pb clusters is analyzed based on structures and vibration spectrum. Finally, the energy level distribution, HOMO-LUMO gaps and the chemical activation are discussed.

Keywords : cluster, effective core potential, density function

PACC : 3640, 3640B, 3640C, 3130J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10176021, 10276028).

[†] E-mail : gjiang@scu.edu.cn