

PdCO 分子结构与势能函数*

孔凡杰 杜际广 蒋 刚†

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)
(2007 年 4 月 25 日收到, 2007 年 5 月 25 日收到修改稿)

用密度泛函理论的 B3LYP 方法, 对钯原子采用 LANL2DZ 收缩价基函数, 碳原子和氧原子采用 AUG-cc-pVTZ 基组, 对 PdC, PdO 和 PdCO 体系的结构进行优化, 计算表明: PdC 分子基态为 $^1\Sigma^+$ 态, 键长为 $R_e = 0.17285$ nm, 离解能为 4.919 eV. PdO 分子基态的平衡核间距为 0.18546 nm, 其电子态为 $^3\Pi$, 离解能为 2.455 eV, 并拟合得到 Murrell-Sorbie 势能函数; PdCO 分子有两个线性稳定构型, 其中一个构型为 Pd—C≡O ($C_{\infty v}$), 电子态为 $^1\Sigma^+$, 平衡核间距为 $R_{PdC} = 0.18721$ nm, $R_{CO} = 0.11427$ nm, 离解能为 12.563 eV, 另一个为 Pd—O≡C ($C_{\infty v}$), 电子态是 $^1\Sigma^+$, 平衡核间距为 $R_{CO} = 0.11336$ nm, $R_{PdO} = 0.23001$ nm, 离解能为 10.937 eV. 由微观过程的可逆性原理分析了分子的可能的离解极限, 并用多体展式理论导出基态 PdCO 分子的势能函数, 其等势面图准确地再现了 PdCO 分子的结构特征和离解能, 由此讨论了 Pd + CO, PdC + O, PdO + C 分子反应的势能面静态特征.

关键词: PdCO, 分子结构, 势能函数

PACC: 3430, 3420

1. 引 言

氢(同位素)的纯化与分离、氢能源利用技术中高纯氢的提取、工业生产中氢的分离与回收, 对开发清洁的氢能源具有重要意义. 钯由于具有渗氢并能使其纯化的特征, 广泛应用于提取、纯化和分离氢. 由于纯钯的渗氢速率较低, 因而多年来一直致力于开发钯合金渗氢材料^[1-4]. 实验报道在钯合金膜提纯氢的过程中一氧化碳对合金膜有毒化作用, 研究表明, 在钯合金膜渗氢的过程中, 一氧化碳的存在会减小渗氢的速率^[5-7]. 一氧化碳的毒化作用随着其量的增加而加剧^[7]. 运用钯单晶的实验发现, 一氧化碳的毒化作用主要源于它吸附在钯表面, 减小了氢气在合金膜表面吸附-解离的活性面积^[8]. 微波谱测量到 PdCO 分子的纯转动谱, 发现 PdCO 分子为线性分子, 其基态电子态为 $^1\Sigma^+$ ^[9]. Schultz 对 Pd_nCO ($n = 1, 2$) 分子的结合能、结构和电偶极矩进行了从头计算, 计算得到 PdCO ($^1\Sigma^+$) 分子基态为 $^1\Sigma^+$ ^[10]. 为了

了解一氧化碳分子吸附在钯表面的反应动力学以及探索钯合金膜抗中毒的途径, 本文对 PdCO 分子结构和分子势能函数进行了研究.

2. 计算方法

本文采用 Gaussian98 程序^[11], 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 C 和 O 原子 AUG-cc-pVTZ 基组. 钯属于重过渡金属元素, 具有明显的相对论效应, 故对 Pd 原子采用收缩价基组 LANL2DZ, 即采用 LANL2DZ 相对论有效原子实势 (RECP)^[12-15] 取代其内层 28 个电子, 价电子层 18 个电子 ($4s^2 4p^6 4d^{10}$) 采用 LANL2DZ 双 Zeta 基组描述. 采用上述方法和基组分别对 PdC, PdO 和 PdCO 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 PdC, PdO 分子的 Murrell-Sorbie 势能函数^[16], 使用多体展式理论^[17, 18] 导出势函数的参数, 从而给出 PdCO 分子基态的势函数的解析表达式.

* 国家自然科学基金(批准号: 10176021)资助的课题.

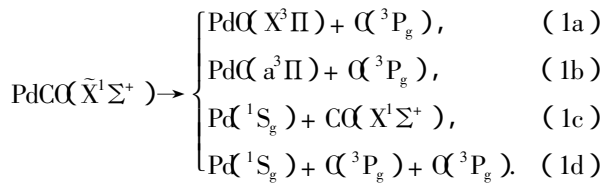
† E-mail: gjiang@scu.edu.cn

3. 结果与讨论

3.1. 分子结构及离解极限

PdC 分子的基态是 $^1\Sigma^+$, 其平衡核间距为 $R_e = 0.17285$ nm, 离解能为 4.919 eV, 第一激发态的电子态为 $a^3\Pi$, 平衡核间距为 $R_e = 0.17778$ nm, 离解能为 3.106 eV. PdO 分子基态的平衡核间距为 0.18546 nm, 其电子态为 $^3\Pi$, 离解能为 2.455 eV. PdCO 分子有两个线性稳定构型, 其中一个构型为 Pd—C \equiv O ($C_{\infty v}$), 其电子态为 $^1\Sigma^+$, 另一个为 Pd—O \equiv C ($C_{\infty v}$), 电子态同样是 $^1\Sigma^+$.

根据原子分子反应静力学基本原理, 得到基态 Pd($X^1\Sigma^+$) 和 PdO($X^3\Pi$) 分子的离解极限分别为 Pd($X^1\Sigma^+$) \rightarrow Pd(3D_g) + C(3P_g), PdO($X^3\Pi$) \rightarrow Pd(1S_g) + O(3P_g); 值得注意的是, Pd($X^1\Sigma^+$) 分子离解产物 Pd 并不处在基态(1S_g), 而处在激发态(3D_g). PdCO 分子两种构型的基电子态均为 $^1\Sigma^+$, 其可能的离解通道有以下构成:



3.2. PdC 和 PdO 势能函数的势能函数

用 B3LYP 方法对 PdO 的多重性优化完成以后, 得基态为 $X^3\Pi$, 对 $X^3\Pi$ 基态进行单点计算, 得到 $X^3\Pi$ 态的一系列单点势能值, 同理得 PdC 基态为 $X^1\Sigma^+$, 第一激发态为 $a^3\Pi$, 对 $X^1\Sigma^+$ 和 $a^3\Pi$ 态进行单点计算, 也分别得到一系列单点势能值. 用正规方程组拟合得到 Murrell-Sorbie 势能函数

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

式中 $\rho = r - r_e$, r, r_e 分别为核间距和其平衡核间距

离, D_e, a_1, a_2, a_3 为拟合系数, 列于表 1. 基于所导出的 Murrell-Sorbie 势能函数, 根据参数 a_i, D_e 与力常数关系, 及力常数 f_i 与光谱数据关系^[16], 计算出 PdO, PdC 和 CO 分子的力常数与光谱数据, 列于表 2.

图 1 绘出了 PdO($X^3\Pi$) 分子势能的单点计算曲线和拟合曲线, 可以看出它们符合得很好. 图 2 绘出了 PdC($X^1\Sigma^+, a^3\Pi$) 分子势能的单点计算曲线和拟合曲线, PdC 的 $X^1\Sigma^+$ 态离解成 Pd(3D_g) + C(3P_g), $a^3\Pi$ 态离解成 Pd(1S_g) + C(3P_g).

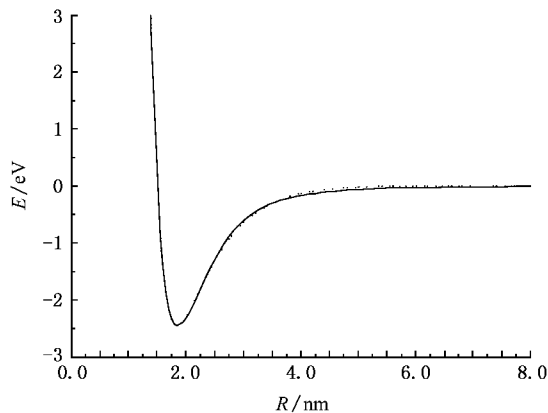


图 1 PdO($X^3\Pi$) 分子势能曲线 (实线拟合值虚线计算值)

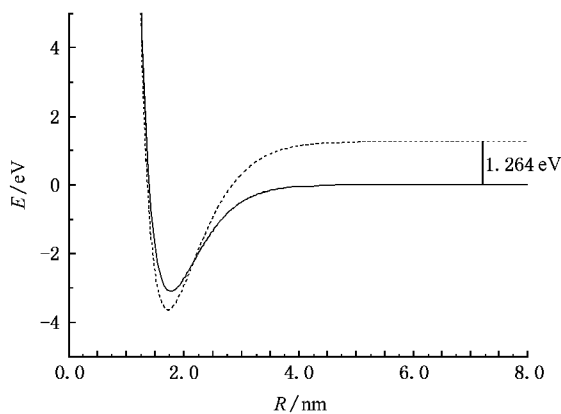


图 2 PdC($X^1\Sigma^+$ (虚线), $a^3\Pi$ (实线)) 分子势能曲线

表 1 PdO, PdC 和 CO 分子 Murrell-Sorbie 势能函数参数

电子态	D_e/eV	R_e/nm	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}
$X^1\Sigma^+$ (PdC)	4.89(3.48 ^a)	0.17285(0.1698 ^a)	30.95	188.96	1073.56
$a^3\Pi$ (PdC)	3.01(2.86 ^a)	0.17778(0.1764 ^a)	34.84	267.22	1362.03
$^1\Sigma^+$ (CO)	11.226 ^b)	0.11283 ^b)	38.97 ^b)	230.50 ^b)	1898.00 ^b)
$^3\Pi$ (PdO)	2.44(2.428 ^c)	0.18546	27.27	17.48	1142.74

a) 文献 [19], b) 文献 [16], c) 文献 [20].

表 2 PdCO 和 PdO 分子的力常数与光谱数据

分子	f_2 ($\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-2}$) ^{a)}	f_3 ($\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-3}$)	f_4 ($\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-4}$)	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e \chi_e$ (cm^{-1})	B_e (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})
Pd($X^1\Sigma^+$)	4.5710	-24.1525	108.6118	847.841(864 ^{a)})	4.4460	0.5228	0.003954
Pd($C^3\Pi$)	3.3809	-18.3590	82.9418	729.167(744 ^{a)})	4.8054	0.4942	0.004457
CO($^1\Sigma^+$) ^{b)}	19.0234	-136.4385	808.2211	2169.3863	13.2831	1.9301	0.017490
Pd($^3\Pi$)	2.7728	-17.4325	88.0709	581.7036	5.1686	0.3524	0.003697

a) 文献 [19] b) 文献 [16] c) $\text{aJ} = 10^{-18} \text{J}$.

3.3. PdCO 的势能函数

为理解一氧化碳分子吸附在钯表面的反应动力学, 本文分别对 Pd—C≡O 分子的稳态 $C_{\infty v}$ 构型 $^1\Sigma^+$ 和 Pd—O≡C 分子的稳态 $C_{\infty v}$ 构型 $^1\Sigma^+$ 的势

能函数进行了研究, 由离解极限计算出离解能, Pd—C≡O 分子比 Pd—O≡C 分子能量低 1.626 eV, 是体系的最稳态(基态), 所得有关参数列于表 3. 从表 3 可以看出, 我们得到的 PdCO($C_{\infty v}, \tilde{X}^1\Sigma^+$) 分子的结构参数与实验值、其他文献报道值符合得很好.

表 3 Pd—C≡O 和 Pd—O≡C 分子的结构和性质参数

	PdCO($C_{\infty v}, \tilde{X}^1\Sigma^+$)	PdOC($C_{\infty v}, \tilde{X}^1\Sigma^+$)
平衡构型 ^{a)}	$R_1 = 0.1872(0.18447^b) - 0.1861^c)$ nm $R_2 = 0.1142(0.1374^b) - 0.1140^c)$ nm $R_3 = 0.30148$ nm	$R_1 = 0.34337$ nm $R_2 = 0.11336$ nm $R_3 = 0.23001$ nm
离解能/eV	12.563	10.937
力常数/a.u.	$f_{11} = 0.16989$ $f_{22} = 1.14169$ $f_{12} = 0.03496$ $f_{\alpha\alpha} = 0.03619$	$f_{33} = 0.01929$ $f_{22} = 1.19563$ $f_{32} = 0.01808$ $f_{\beta\beta} = 0.00698$

a) $R_1 = R_{\text{PdC}}, R_2 = R_{\text{CO}}, R_3 = R_{\text{PdO}}, \alpha = \angle \text{PdCO}, \beta = \angle \text{PdOC}$, b) 文献 [9] c) 文献 [10].

为了获得 PdCO 体系全空间的势能函数, 基于体系对称性考虑, PdCO 体系的多项式展开理论方法^[13]的势能函数可以写为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{PdC}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{CO}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{PdO}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{PdCO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (3)$$

式中的二体项采用 Murrell-Sorbie 势能函数. 式中的 $V_{\text{PdCO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 为三体项, 采用的形式为

$$V_{\text{PdCO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P \cdot T, \quad (4)$$

式中 P 为优化内坐标 S_i 的多项式, T 为量程函数. 它们的形式分别为

$$P = C_0 + C_1 \cdot S_1 + C_2 \cdot S_2 + C_3 \cdot S_3 + C_4 \cdot S_1^2$$

$$+ C_5 \cdot S_2^2 + C_6 \cdot S_3^2 + C_7 \cdot S_1 \cdot S_2 + C_8 \cdot S_2 \cdot S_3 + C_9 \cdot S_1 \cdot S_3 + C_{10} \cdot S_2^3 + C_{11} \cdot S_1^2 \cdot S_2 + C_{12} \cdot S_3^2 \cdot S_2 + C_{13} \cdot S_1 \cdot S_2 \cdot S_3, \quad (5)$$

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

要得到优化内坐标 S_i , 应先选择适当的参考坐标. 本文选 $C_{\infty v}$ 结构为参考坐标, 则内坐标为

$$\rho_i = R_i - R_i^0 \quad (i = 1, 2, 3), \quad (7)$$

其中 $R_1^0 = 0.26529$ nm, $R_2^0 = 0.17214$ nm, $R_3^0 = 0.265745$ nm. 相应的优化内坐标为^[10]

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.33701957565344 & 0.577308109906153 & -0.743729219449499 \\ -0.909279822660775 & 0.00529869773707297 & 0.416151568427034 \\ 0.244188471735184 & 0.816509197767469 & 0.52314885093323 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}. \quad (8)$$

在 (5) 和 (6) 式中, 有 14 个线性系数 ($C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}$) 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 14 个线性系数利用双原子势能函数解析表达式及优化得到的三原子分子在平衡点的力常数、离解能、几何构型

参数得到线性方程组,线性方程组的数目应于多项式 P 中的待定参数数目一致,解线性方程组可以得到多项式 P 的系数,从而得出 PdCO 分析势能函数的三体参数项.各参数列于表 4,势能函数的等值图如图 3—5 所示.

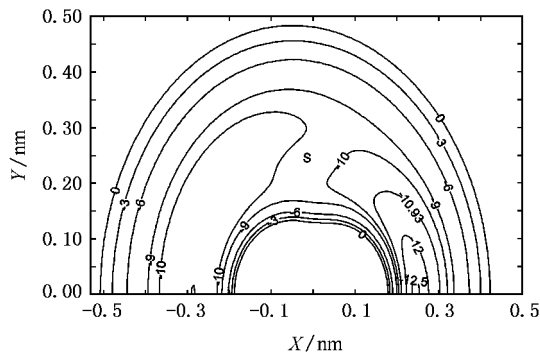


图 3 PdCO 的旋转等值势能图

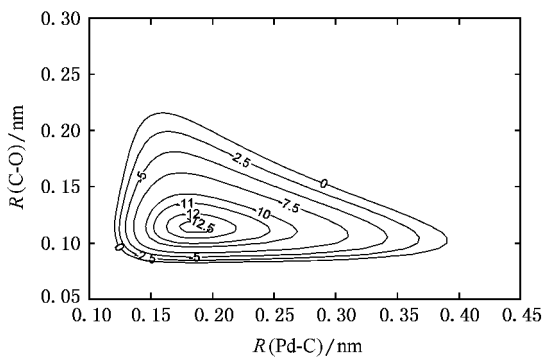


图 4 PdCO 的伸缩振动等值势能面图

图 3—5 是根据 PdCO 的分析势能函数绘制的等值势能图,图中清晰地再现了 PdCO 分子的结构特征.图 3 是把 $R_{CO} = 0.11427$ nm 固定在 X 轴上,C 固定在 $X = 0.05135$ nm, $Y = 0$ nm 处,O 固定在 $X = -0.05135$ nm, $Y = 0$ nm 处,Pd 原子绕 C-O 旋转的等值势能图,对应每条等值线的势能值也在图中标出,能量单位为 eV.从图中可以看出,当 Pd 原子沿着 $-X$ 方向靠近 CO 分子的时候,在 $X = 0.24435$ nm 点出现一个势阱 (-12.563 eV),可以生成稳定的 Pd—C≡O 分子.当 Pd 原子沿着 X 方向靠近 CO 分子的

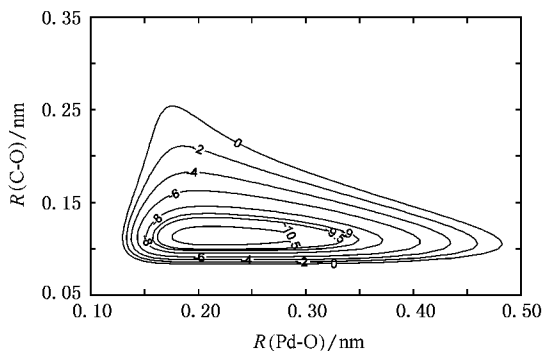


图 5 PdOC 的伸缩振动等值势能面图

时候,在 $X = -0.28715$ nm 点出现一个势阱 (-10.932 eV),可以生成 Pd—O≡C 分子. P 点与 Q 点之间存在一个鞍点 S ,鞍点能量为 -9.867 eV,即 Pd 绕 C-O 旋转时,Pd 要发生内迁需要翻越 1.065 eV 的能垒,形成稳定的 Pd—C≡O 分子.

图 4 为固定 $\angle PdCO = 180^\circ$,Pd—C 和 C—O 键的伸缩振动势能等值图,从图中我们可以找到 Pd—C≡O 的平衡结构 ($R_{PdC} = 0.18721$ nm, $R_{CO} = 0.11427$ nm)和它的势阱深度为 -12.563 eV.在通道 Pd + CO \rightarrow PdCO 和 Pd + O \rightarrow PdCO 上,均没有鞍点存在,这说明 PdC 分子与 O 的反应和 CO 分子与 Pd 的反应是无阈能的放热反应.图 5 为固定 $\angle PdOC = 180^\circ$,Pd—O 和 O—C 键的伸缩振动势能等值图,从图中我们可以找到 Pd—O≡C 的平衡结构 ($R_{PdO} = 0.23001$ nm, $R_{CO} = 0.11336$ nm)和它的势阱深度为 -10.937 eV.在通道 Pd + CO \rightarrow PdOC 和 PdO + C \rightarrow PdOC 上,均没有鞍点存在,这说明 CO 分子与 Pd 的反应和 PdO 分子与 C 的反应是无阈能的放热反应.结果表明,得到的 PdCO 势能函数解析式正确反映了 PdCO 分子的结构特征.

4. 结 论

用 B3LPY 方法对 PdC,PdO 和 PdCO 体系进行了理论计算,得出了 PdCO 体系的最稳定构型为 $C_{\infty v}$, Σ^+ 亚稳结构为 $C_{\infty v}$, Σ^+ 及其双原子分子光谱常

表 4 PdCO 分析势能函数的三体项参数

$C_0 = 5.7821$	$C_1 = 5.3144$	$C_2 = 2.2130$	$C_3 = 1.2780$	$C_4 = 2.0416$	$C_5 = -1.9075$	$C_6 = 3.5414$
$C_7 = 3.0342$	$C_8 = 2.1186$	$C_9 = -0.03610$	$C_{10} = -1.6762$	$C_{11} = 1.1707$	$C_{12} = 0.4656$	$C_{13} = 0.97617$
$\gamma_1 = 0$		$\gamma_2 = -0.5$			$\gamma_3 = -0.95$	

数,三原子分子的力学常数.使用多体展式理论方法,导出了三原子分子 PdCO 的分析势能函数,该势能表面准确地再现了平衡稳定结构型以及能量关系.使用势能等值曲线讨论了 $\text{Pd} + \text{CO} \rightarrow \text{PdCO}$, PdC

$+ \text{O} \rightarrow \text{PdCO}$, $\text{Pd} + \text{CO} \rightarrow \text{PdOC}$ 和 $\text{PdO} + \text{C} \rightarrow \text{PdOC}$ 反应的势能面的静态特征,在反应通道上均无鞍点出现,即反应是无阈能的反应.

- [1] Yoshinari O , Fukuhara K , Tanaka K 1997 *Mater. Trans. JIM* . **38** 508
- [2] Shu J , Grandjean B P A , Van N A , Kaliaguine S 1991 *Can. J. Chem. Eng.* **69** 1036
- [3] Salomons E , Koeman N , Rector J , Griessen R 1990 *J. Phys. Condens. Mat.* **2** 835
- [4] Sakamoto F , Kinari Y 1997 *Int. J. Hydrogen. Energy* **22** 369
- [5] Amandusson H , Ekedahl L G , Dannetun H 2000 *Appl. Surf. Sci.* **153** 259
- [6] Li A , Liang W , Hughes R 2000 *J. Membr. Sci.* **165** 135
- [7] Hou K , Hughes R 2002 *J. Membr. Sci.* **206** 119
- [8] Noordermeer A , Kok G A , Nieuwenhuys B E 1986 *Surf. Sci.* **172** 349
- [9] Nicholas R W , Joseph K H H , Michael C L G 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 5803
- [10] Schultz N E , Gherman B F 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 24030
- [11] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B 1998 *Gaussian* 98 (Revision A.9) Gaussian, Inc. , Pittsburgh PA
- [12] Hay P J , Martin R L 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 3875
- [13] 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]
- [14] 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]
- [15] Yan S Y , Xu G L 2007 *Chin. Phys.* **16** 686
- [16] Zhu Z H , Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy Function* (Beijing : Science Press) (in Chinese) [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)]
- [17] Murrell J N 1984 *Molecular Potential Energy Functions* (New York : John Wiley) p29
- [18] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese) [阎世英 2006 物理学报 **55** 3408]
- [19] Shim I , Gingerich K A 2001 *Chem. Phys. Chem.* **2** 125
- [20] Hildenbrand D L , Lau K H 2000 *Chem. Phys. Lett.* **319** 95

The structure and potential energy function of PdCO molecule^{*}

Kong Fan-Jie Du Ji-Guang Jiang Gang[†]

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

(Received 25 April 2007; revised manuscript received 25 May 2007)

Abstract

Density functional method (B3LYP) has been used to optimize the possible structures of PdC, PdO and PdCO molecules with contracted valence basis set (LANL2DZ) for Pd atom and the AUG-cc-pVTZ basis set for C and O atoms respectively. It was found that the ground state of PdC molecule is $^1\Sigma$, whose equilibrium nuclear distance and dissociation energy are $R_{\text{PdC}} = 0.17285$ nm and 4.919 eV, respectively. The ground state of PdO molecule is $^3\Pi$ with equilibrium geometry $R_{\text{PdO}} = 0.18546$ nm and dissociation energy $D_e = 2.455$ eV. The ground state of the linear Pd—C \equiv O ($C_{\infty v}$) is $^1\Sigma^+$ and the configuration and dissociation energy are $R_{\text{PdC}} = 0.18721$ nm, $R_{\text{CO}} = 0.11427$ nm and 12.563 eV, respectively. At the same time, another metastable structure Pd—O \equiv C ($C_{\infty v}$) was found. Its equilibrium geometry and dissociation energy are $R_{\text{CO}} = 0.11336$ nm, $R_{\text{PdO}} = 0.23001$ nm and 10.937 eV, respectively. The possible dissociation limit of PdCO molecule is determined. The analytical potential energy function for PdCO molecule has been obtained from the many-body expansion theory. The contour of the potential energy surface sheds light on the accurate structure and dissociative energy for PdCO molecule. Furthermore, the molecular static reaction pathway based on this potential energy function is investigated.

Keywords: PdCO, molecular structure, potential energy function

PACC: 3430, 3420

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

[†] E-mail: gjjiang@scu.edu.cn