

Pd_n (n= 2~ 13) 团簇的密度泛函理论研究

李春森, 曹泽星, 吴 玮, 林梦海, 张乾二

(厦门大学化学系, 理论化学研究中心, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 采用密度泛函理论 B3LYP 方法计算并讨论钯原子团簇 Pd_n (n= 2~ 13) 结构模型。通过对钯原子团簇进行几何构型优化和振动频率计算, 找出团簇总能量最低的同分异构体。由于 Jahn-Teller 效应的存在, 团簇的最稳定结构采取对称性较低的几何构型。在钯原子数相同时, 往往存在多个能量极为相近的稳定构型。单位原子平均静态极化率呈奇偶变化。

关键词 钯原子团簇; B3LYP; 自然电子组态; 聚合能; 静态极化率

中图分类号 O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2005)01-0116-05

过渡金属团簇以其量子尺寸效应而展现出各种独特的物理和化学性质, 已广受人们的重视^[1,2]。研究过渡金属簇模型有助于理解催化剂表面的化学吸附和反应本质、纳米尺寸颗粒和大块固体表面的物理和化学性质。近年来, 由于理论化学计算方法的改进, 使得对过渡金属团簇的高精度的量子化学计算研究成为可能^[3~5]。

钯在许多化学催化过程中充当催化剂活性成分, 在理论上已有人对钯团簇进行了较深入的研究, 如 Stave 和 DePristo^[6]运用 CEM (Corrected Effective Medium) 方法对钯团簇和镍团簇 (n= 2~ 23) 进行理论模拟, 发现稳定团簇具有与晶体结构不同的较短的键长和较高的 5 次轴对称性。Sheintuch 等^[7]应用 EHMO 法研究了 Pd_n (n= 2~ 9, 13) 团簇的稳定构型、键长及 HOMO 与 LUMO 的能量与团簇大小的关系, Rössch 等^[8]应用非相对论效应的 LDA 和 GGA 的密度泛函理论 (DFT) 计算了 Pd_n (n= 4~ 249) 团簇的平均键长, 但他们都没有考虑过渡金属体系存在的明显的相对论效应和团簇成长过程中的自旋多重度的变化规律。Ahlich 等^[9]应用 TURBOMOLE 程序, 采用 BP-86 泛函, 计算了 Pd_n (n= 2~ 309) 团簇的相关化学性质, 但未进行频率分析, 也未考察不同团簇的静态极化率的关系。

本文采用结合相对论有效核势 (Relativistic Effective Core Potential, RECP) 的 DFT 方法研究 Pd_n (n= 2~ 13) 团簇的基态构型, 探索团簇的成长规律及其相关性质。

1 计算方法

在本文中每个 Pd 原子采用 1 个 *f* 极化函数扩充的相对论有效核势 Hay-Wadt 基组, 运用杂化的 DFT 方法 B3LYP 对团簇进行几何构型优化和振动频率计算。Pd 电子排布为 [Kr]4d¹⁰, 本文计算获得的 Pd 的基态为 ¹S, 与以往的研究工作结果相符^[10~12]。所获得的 Pd 原子第一激发态为 ³D ([Kr]4d⁹5s¹), 比基态能量高 80.8 kJ/mol, 与实验值 90.2 kJ/mol^[13] 相近, 表明所采用的方法和基组是合理的。团簇的稳定性用离解能 (Δ*E*) 和聚合能 (ε_{coh}) 等的大小来讨论, 其定义如下:

$$\Delta E = - (E_n - nE_1) \quad (1)$$

$$\epsilon_{\text{coh}} = \Delta E/n \quad (2)$$

通过频率分析, 计算了团簇基态构型的平均静态极化率 $\bar{\alpha}$ 。其大小由其分量获得:

$$\bar{\alpha} = (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)/3 \quad (3)$$

本文的计算全部采用 Gaussian 98 程序完成。

收稿日期: 2004-02-09

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20225311, 20373052) 和教育部高校青年教师奖励基金资助

联系人简介: 吴 玮 (1962 年出生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事量子化学研究。E-mail: weiwu@xmu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 簇的结构稳定性及成键规律

图 1 列出了在 B3LYP 水平上得到的 Pd_n 稳定团簇构型及其自旋多重度, 带星号的为基态团簇, 表 1 列出基态团簇的相关数据

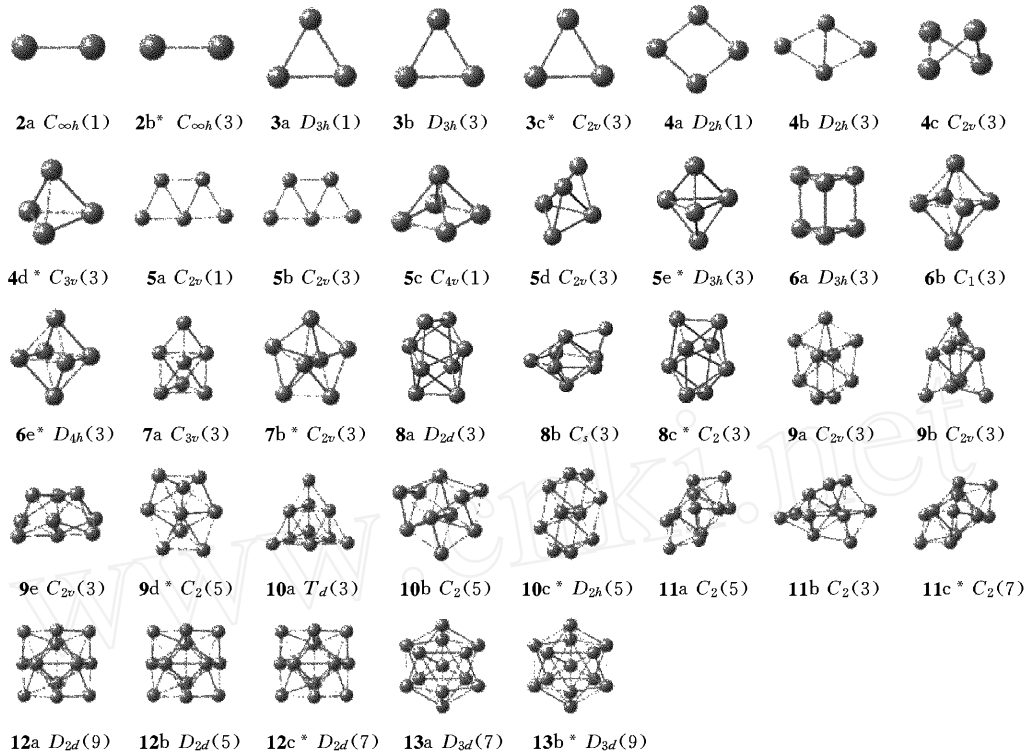


Fig 1 All the calculated stable Pd_n clusters

The number in the bracket is the multiplicity, the structure with asterisk is the most stable one in their isomers

Table 1 Computed properties of Pd_n (n= 2_ 13) clusters

<i>N</i>	PG	State	<i>R</i> ^a /nm	<i>D</i> _c / (kJ · mol ⁻¹)	ε _{coh} /(kJ · mol ⁻¹)	$\bar{\alpha}$ /a u	NEC ^b (5s/4d/5p/6p)
2	<i>C</i> _{∞h}	³ Σ _g ⁺	0.252	96.5	48.1	83.2	0.58/9.37/0.05
3	<i>C</i> _{2v}	³ B ₂	0.254	252.1	84.0	112.8	0.69/9.35/0.02(A) ^e 0.58/9.37/0.02(B) ^e
4	<i>C</i> _{3v}	³ A ₂	0.260	489.1	122.3	129.9	0.63/9.46/0.04(A) ^e 0.52/9.44/0.03(B) ^e
5	<i>D</i> _{3h}	³ A ₂	0.261	647.9	129.6	161.0	0.55/9.45/0.01(A) ^e 0.46/9.53/0.03(B) ^e
6	<i>D</i> _{4h}	³ B _{2g}	0.263	824.7	137.5	188.4	0.36/9.62/0.02(A) ^e 0.47/9.48/0.04(E) ^e
7	<i>C</i> _{2v}	³ B ₁	0.265	970.2	138.8	224.7	0.36/9.63/0.03
8	<i>C</i> ₂	³ B	0.261	1 141.5	142.5	247.2	0.39/9.50/0.03
9	<i>C</i> ₂	⁵ A	0.263	1 321.3	146.7	302.4	0.35/9.60/0.03/0.01
10	<i>D</i> _{2h}	⁵ B _{3g}	0.265	1 493.9	149.2	332.0	0.34/9.65/0.01
11	<i>C</i> ₂	⁷ B	0.267	1 691.2	153.8	381.7	0.34/9.64/0.01/0.01
12	<i>D</i> _{2d}	⁷ B ₂	0.268	1 857.6	154.7	406.5	0.33/9.63/0.03/0.01
13	<i>D</i> _{3d}	⁹ A _{2u}	0.263 ^c	2 039.4	156.7	450.4	0.30/9.67/0.03/0.01 0.278 ^d

a Shortest Pd-Pd distance; *b* natural electron configuration; *c* inner bond length; *d* outer shortest bond length; *e* A: apex atoms, B: base atoms, E: equatorial atoms

2.1.1 Pd₂ 团簇 计算得到 Pd₂ 的基态为³Σ_g⁻, 比单重态¹Σ_g⁺ 能量低 25.0 kJ/mol, 与以往实验和理论计算的结果一致^[1, 10, 12, 14-17], 相关数据见表 2. 实验测得的 Pd₂ 簇的离解能为(70.2 ± 25.0), (110.3 ± 21.3)^[18]和(99.1 ± 15.5) kJ/mol^[19], 与我们得到的 96.1 kJ/mol 相符. 频率分析得到的结果为 202.9 cm⁻¹, 与实验值(210 ± 10) cm⁻¹相符^[20, 21]. 得到的 Pd-Pd 键长在三重态为 0.252 nm, 单重态为 0.276 nm. 说明三重态的原子间相互作用比单重态强, 键长更短, 更稳定. 自然电子组态(Natural Electron Configuration, NEC)分析结果表明, 三重态时每个 Pd 原子的 NEC 为 5s^{0.58}4d^{9.37}5p^{0.05}, 表明 2 个 Pd 原子结合成为 Pd₂ 时, Pd 原子的电子产生了部分跃迁, 以杂化轨道相互成键而成三重态的稳定结构.

Table 2 Comparison of the computed and experimental properties of Pd dimer

Pd ₂	State	d/nm	ΔE/(kJ·mol ⁻¹)	Frequency ω/cm ⁻¹	ε _{coh} /(kJ·mol ⁻¹)	ᾱ/a.u.	D _e /(kJ·mol ⁻¹)
Calc	¹ Σ _g ⁺	0.276	35.9	103.8	30.1	58.3	60.2
	³ Σ _g ⁻	0.252	0.0	202.9	40.1	83.7	96.1
Exp.	¹ Σ _g ⁺ [20, 21]			(210 ± 10) [20, 21]			(70.2 ± 25.0) [18]
	³ Σ _g ⁻ [20, 21]			(200 ± 15) [20, 21]			(110.3 ± 21.3) [18]
							(99.1 ± 15.5) [19]

2.1.2 Pd₃ 团簇 基态结构是顶角为 65.6 的等腰三角形, 对称性为 C_{2v}, 电子态 ³B₂ (图 1 中 3c), 与相关理论计算结果相符^[9, 12]. D_{3h} 构型的单重态和三重态 Pd₃ 簇 (图 1 中 3a, 3b) 能量高出基态 100.3 和 13.4 kJ/mol. 基态构型中, 最短键长为 0.254 nm (顶角与底角原子间), 比 D_{3h} 构型中的键长 0.263 nm (单重态) 和 0.280 nm (三重态) 短. 顶角原子的 NEC 为 5s^{0.69}4d^{9.35}5p^{0.02}, 底角为 5s^{0.58}4d^{9.37}5p^{0.02}, 而 D_{3h} 单重态为 5s^{0.14}4d^{9.84}5p^{0.02}, 三重态为 5s^{0.42}4d^{9.55}5p^{0.02}, 5s 和 4d 成分在不同簇的原子集居不同. 5s 轨道对钯原子间成键作用贡献较大, 因此 5s 成分大的原子, 其相关的键长短, 原子间作用强, 结构更稳定.

2.1.3 Pd₄ 团簇 图 1 给出了 4 种 Pd₄ 的构型, 分别是单、三重态的平面 D_{2h} 构型和三重态的 C_{2v} 和 C_{3v} 构型, 其中三重态 C_{3v} 构型能量最低. 三重态 Pd₄ 簇在 T_d 构型下的电子占据为 t_{2g}⁴e_g², 不是全满和半满的占据, 因此容易发生 Jahn-Teller 畸变而采取较低对称性 C_{3v} 的构型, 电子态为 ³A₂ (图 1 中 4d). 顶点原子与底边原子间距为 0.260 nm, 底边原子间距 0.271 nm. 顶角原子的 NEC 为 5s^{0.63}4d^{9.46}5p^{0.04}, 底边原子为 5s^{0.52}4d^{9.44}5p^{0.03}. 仍可看出, 5s 成分居多的原子对应的键长较短. 所得 Pd₄ 簇的离解能为 489.0 kJ/mol, 与文献计算结果 480.3 kJ/mol 相近^[12].

2.1.4 Pd₅ 团簇 基态电子态 ³A₂ 是三角双锥型结构 (图 1 中 5e), 属于 D_{3h} 点群, 与用 BP-86 方法计算的结果一致^[9]. 单、三重态的平面构型比基态构型能量高 239.9 和 150.8 kJ/mol, 单重态的金字塔型 (图 1 中 5c) 比三重态平面构型 (图 1 中 5b) 能量低 94.5 kJ/mol, 虽然自旋多重度不等, 但是立体构型的簇比平面构型的稳定. 基态构型中顶角原子与中间原子间距为 0.261 nm, 中间原子间距为 0.278 nm, NEC 在顶角原子为 5s^{0.55}4d^{9.45}5p^{0.01}, 中间原子为 5s^{0.46}4d^{9.53}5p^{0.03}. 由于 s 轨道是球形对称的, 有利于 Pd 原子与周围原子成键, 各原子提供的 4d 轨道形成反键的分子轨道, 因此顶角原子与中间原子的键长较短, 而中间原子间距较大. 在 B3LYP 水平上还得到另一个三角双锥的 Pd₅ 团簇稳定构型 (图 1 中 5d), 其电子态为 ³A₁, 能量仅比 D_{3h} 构型的 ³A₂ 高 12.5 kJ/mol, 说明 Pd 原子团簇的稳定构型间的能量非常接近.

2.1.5 Pd₆ 团簇 在 O_h 对称性下, 三重态的电子占据为 t_{1g}⁴e_g², 易发生 Jahn-Teller 畸变而形成两端拉长了的四角双锥, 对称性为 D_{4h} (图 1 中 6c), 电子态为 ³B_{2g}, 键长分别是 0.263 nm (中间原子间) 和 0.275 nm (顶角原子与中间原子), 离解能为 824.7 kJ/mol, 与文献 [10] 报道的 815.9 kJ/mol 一致, 但小于 BP-86/SVP 的计算结果 (1 083.4 kJ/mol)^[9]. 顶角原子 NEC 为 5s^{0.36}4d^{9.62}5p^{0.02}, 中间原子为 5s^{0.47}4d^{9.48}5p^{0.04}, 5s 成分居多的是中间原子, 其情况与 Pd₅ 的分析结果相反. 因此, Pd₆ 的基态构型是两端拉长的锥体, 而 Pd₅ 的基态构型是两端压扁的锥体. 另外两个稳定团簇是单重态的 C₁ 构型和三重态的 D_{3h} 构型, 分别比基态构型能量高 79.4 和 115.8 kJ/mol.

2.1.6 Pd₇ 与 Pd₈ 团簇 Pd₇ 的基态是三重态的五角双锥 C_{2v} 构型(图 1 中 7b), 电子态为 ³B₁, 最短键长为中间原子间的 0.265 nm, 与用 BP-86 计算^[9] 所得结果不符。说明用 B3LYP/LanL2dz+*f* 方法计算所得的 Pd₇ 团簇的 Jahn-Teller 效应更明显, 畸变更大。中间原子上 NEC 为 5s^{0.36}4d^{9.63}5p^{0.03}。另一个稳定的三重态 C_{3v} 构型(图 1 中 7a) 比基态能量高出 22.6 kJ/mol, 这个结构可以看作是由 Pd₆ 的 D_{4h} 面上生长出一个原子后得到的。Pd₈ 的基态是 ³B, 对称性为 C₂(图 1 中 8c), 由 D_{2d} 畸变得来, 最短键长为 0.261 nm, 三重态 ³A₁ C_s 构型(图 1 中 8b) 只比 C₂ 构型能量高 5.02 kJ/mol, 基态构型原子上 NEC 为 5s^{0.39}4d^{9.50}5p^{0.03}。

2.1.7 Pd₉ 与 Pd₁₀ 团簇 Pd₉ 的基态是五重态的 C₂ 构型(图 1 中 9d), 电子态为 ⁵A₁, 其它稳定构型在能量上与 C₂ 构型相差都在 40 kJ/mol 以内。Pd₉ 最短键长为 0.263 nm, 对应的原子上的 NEC 为 5s^{0.35}4d^{9.60}5p^{0.03}6p^{0.01}。最稳定的 Pd₁₀ 是五重态的 D_{2d} 构型, 电子态为 ⁵B_{3g}, 与 BP-86 计算的构型一致, 但电子态不同^[9]。其它稳定构型如三重态的 C₂ 构型和 T_d 构型都比基态能量高 26.7 和 67.3 kJ/mol, 这些构型的最短键长均在 0.261 nm 左右。基态最短键对应的原子上的 NEC 为 5s^{0.34}4d^{9.65}5p^{0.01}。从 Pd₉ 开始, 在 B3LYP 水平上计算找到的 Pd 团簇稳定构型的自旋多重度不再是三, 而是五或更高的多重度。

2.1.8 Pd₁₁, Pd₁₂ 和 Pd₁₃ 团簇 Pd₁₁ 的基态是 7 重态的 C₂ 构型(图 1 中 11c), 电子态为 ⁷B, 三重态和五重态的 C₂ 构型在能量上分别高出 19.6 和 31.3 kJ/mol。最短键长为 0.267 nm, 对应的 NEC 为 5s^{0.34}4d^{9.64}5p^{0.01}6p^{0.01}。Pd₁₂ 基态是七重态的 D_{2d} 构型(图 1 中 12c), 五重态和九重态在能量上分别高出 9.41 和 15.5 kJ/mol。Pd₁₂ 最短键长为 0.268 nm, 与前面得到的较小团簇的数值一致。由于 Jahn-Teller 畸变的结果, 在 B3LYP 水平上没有找到最高对称性 I_h 构型的 Pd₁₃ 团簇。为了实现能量最低, 团簇采用对称性较低的 D_{3d} 构型(图 1 中 13b), 在所有计算得到的稳定团簇构型中, 电子态为 ⁹A_{2u}, 多重度最高。中心原子与外层原子最短间距为 0.263 nm, 外层原子间距为 0.278 nm, 中心原子的自然电子组态为 5s^{0.30}4d^{9.67}5p^{0.03}6p^{0.01}。

2.2 团簇键长、聚合能、平均静态极化率与簇大小的关系

从表 1 可以看出, 随着团簇增大, Pd 原子的 5p 和 4d 成分递增, 5s 的成分递减, 对应的原子间距加大, 原子的配位数增多, 团簇的离解能 D_e 和聚合能 ε_{coh} 也呈增大趋势, 但团簇原子最短间距与实验测定的晶体中 Pd 原子间距 0.275 nm^[22] 接近。图 2 是聚合能与簇大小的关系图, 可以看出, 原子数由 2 到 4 时, 团簇聚合能增长很快, 自原子数 4 之后, 聚合能保持增长趋势, 但长势较平稳, 原子数为 13 时的聚合能最大, 为 156.8 kJ/mol, 与真实的金属体系实验值 397.1 kJ/mol^[22] 还有一定差距。如图 1 中 13b 所示, D_{3d} 构型的 Pd₁₃ 外层原子的配位数为 6, 内层中心原子的配位数为 12, 所以平均每个原子的配位数为 (6×12+1×12)/13=6.46, 而金属 Pd 是 A₁ 密堆积, 每个 Pd 原子的配位数为 12, 几乎为所计算的 Pd₁₃ 体系配位数值值的 2 倍, 因此计算的 Pd₁₃ 聚合能值不到实验值的一半。但是可以预见, 随着计算的原子簇的增大, 原子配位数的增多, 其数值可以逼近实验值, 所计算的体系也将更加接近于真实金属体系。从图 3 中可以看出, 单位原子的平均静态极化率整体上呈先下降后略有上升的趋势。

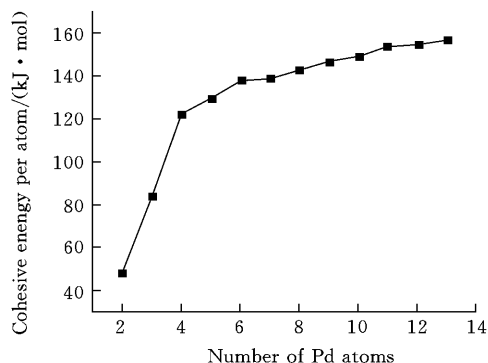


Fig 2 Calculated cohesive energy per atom for Pd_n

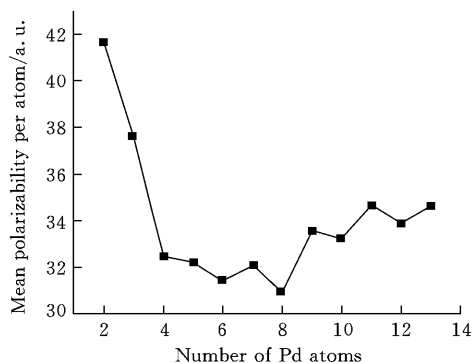


Fig 3 Calculated mean polarizability per atom for Pd_n

在原子数小于等于 8 时, 数值单调下降, 原子数大于 9 时, 其数值有所上升, 到原子数为 13 时, 数值增至最大, 表明在原子数小于等于 8 时, 团簇的电子结构随原子数目增加而更显紧凑。从 Pd₉ 开始, 由于团簇的最稳定结构的自旋多重度增大 (> 5), 单电子数增多, 电子结构松散, 离域效应增大, 因而单位原子平均静态极化率有所增大。从总体上看, 单位原子平均静态极化率还具有奇偶振荡的变幻规律, 一般奇数原子的比相邻偶数原子的高。

参 考 文 献

- [1] Morse M. D. . Chem. Rev. [J], 1986, **86**: 1049_ 1109
- [2] Abnso J. A. . Chem. Rev. [J], 2000, **100**: 637_ 677
- [3] Seminario J. M. . Advances in Quantum Chemistry: Density Functional Theory[M], New York: Academic Press, 1998
- [4] WANG Yi-Ping(王艺平), DONG Kun-Ming(董昆明), TAN Kai(谭凯) *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(3): 453_ 456
- [5] WANG Yan-Jin(王延金), CAO Ze-Xing(曹泽星), ZHANG Qian-Er(张乾二). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2003, **24**(4): 678_ 681
- [6] Stave M. S., DePristo A. E. . J. Chem. Phys. [J], 1992, **97**: 3386_ 3398
- [7] Efronko I., Sherintuch M. . Surf. Sci. [J], 1998, **414**: 148_ 158
- [8] Krüger S., Vent S., Nörtmann F. *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 2001, **115**: 2082_ 2087
- [9] Nava P., Sierka M., Ahlrichs R. . Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2003, **5**: 3372_ 3381
- [10] Xiao C., Krüger S., Belling T., Mayer M. *et al.* . Int. J. Quant. Chem. [J], 1999, **74**: 405_ 416
- [11] Zacarias A. G., Castro M., Tour J. M. *et al.* . J. Phys. Chem. A [J], 1999, **103**: 7692_ 7700
- [12] Valerio G., Toulhoat H. . J. Phys. Chem. [J], 1996, **100**: 10827_ 10830
- [13] Moore C. E. . Table of Atomic Energy Levels[M], Washington DC: U. S. National Bureau of Standards, 1971
- [14] Estiú G. L., Zerner M. C. . J. Phys. Chem. [J], 1994, **98**: 4793_ 4799
- [15] Blomberg M. R. A., Siegbahn P. E. M., Svensson M. P. E. *et al.* . J. Phys. Chem. [J], 1992, **96**: 5783_ 5789
- [16] Nakao T., Dixon D. A., Chen H. . J. Phys. Chem. [J], 1993, **97**: 12665_ 12667
- [17] Cui Q., Musaev D. G., Morokuma K. . J. Chem. Phys. [J], 1998, **108**: 8418_ 8159
- [18] Lin S., Straus B., Kant A. . J. Chem. Phys. [J], 1969, **51**: 2282_ 2283
- [19] Shin I., Ginerich K. A. . J. Chem. Phys. [J], 1984, **80**: 5107_ 5119
- [20] Ho J., Ervin K. M., Polak M. L. *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 1991, **95**: 4845_ 4853
- [21] Ho J., Polak M. L., Ervin K. M. *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 1993, **99**: 8542_ 8551
- [22] Lide D. R. . CRC Handbook of Chemistry and Physics[M], Boca Raton, FL: CRC Press, 1998

DFT Studies on the Pd_n (n= 2_ 13) Clusters

L I Chun-Sen, CAO Ze-Xing, WU Wei*, L N Meng-Hai, ZHANG Qian-Er

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Center for Theoretical Chemistry,

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract In this paper geometry structures of Pd_n (n= 2_ 13) clusters are investigated by using density functional theory (DFT). The most stable cluster structures are in a lower symmetry due to the Jahn-Teller distortions. A variety of structures are very close in energy at the same clusters size. The mean polarizability of an atom in palladium clusters displays an oscillation behavior and the value of the odd-numbered cluster is relatively higher than that of even-size one.

Keywords Pd cluster; B3LYP; Natural electron configuration; Cohesive energy; Mean static polarizability

(Ed : I, X)